

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.008

含锌废水处理技术进展

李忠玉¹, 穆金鑫^{1,2}, 蔡建刚², 韩晓刚^{2*}, 徐喜旺³, 陆永生³, 张雨哲¹

(1. 常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164;

2. 常州清流环保科技有限公司, 江苏 常州 213144;

3. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 采矿、电镀、印染、冶金等行业兴起使得有必要设计高效、便捷、经济的含锌废水处理及资源化利用方法。本文以含锌废水处理产物——锌存在的不同化学形态为依据, 将含锌废水的处理方法分为不溶态、可溶态、生物吸收态进行综述, 论述不同处理工艺的处理原理、方法, 并提出含锌废水多种处理技术组合应用成为趋势。

关键词: 含锌废水; 不溶态; 可溶态; 生物吸收态

中图分类号: X781.1

文献标识码: A

Advances in treatment technology of zinc-containing wastewater

Li Zhongyu¹, Mu Jinxin^{1,2}, Cai Jiangang², Han Xiaogang^{2*}, Xu Xiwang³,Lu Yongsheng³, Zhang Yuzhe¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Changzhou Qingliu Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changzhou 213144, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In order to ensure the development of mining, electroplating, printing and dyeing, metallurgy and other industries, the efficient, convenient and economic process for zinc-containing wastewater treatment and resource utilization were imperative. According to the chemical forms of the different products, the treatment processes of wastewater containing zinc can be divided into insoluble, soluble and bioabsorbable states. The principles, removal efficiency, reaction conditions were introduced respectively. Comparing the advantages and disadvantages of different processes, the combined application of various treatment technologies for zinc-containing wastewater was prospected.

Keywords: zinc-containing wastewater; insoluble; soluble; bioabsorbable state

采矿、电镀、印染、冶金等工业生产领域会向外界排放大量的含锌废水^[1]。工业含锌废水含有大量锌离子, 若不经处理直接排放, 不仅会抑制周边植物生长, 引发水体鱼类等生物损伤, 导致饮用水和土壤

污染, 进而对人体健康造成危害, 而且会造成锌资源的大量浪费^[2]。以某铅锌冶炼厂为例, 其产生的废水中锌含量高达 70~350 mg/L, 远远超过了工业废水排放国家标准(2 mg/L)。因此对含锌废水进行有

收稿日期: 2023-03-09

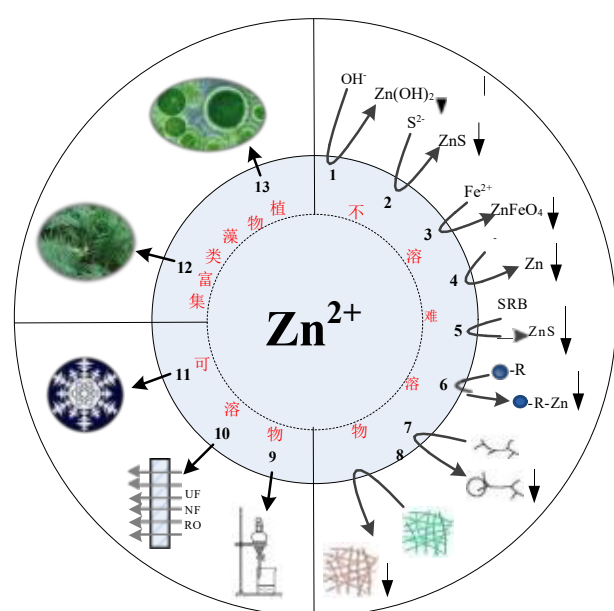
修回日期: 2023-06-04

作者简介: 李忠玉(1970—), 男, 教授, 主要从事生态环境材料方面研究。email: 2483423851@qq.com

*通信作者: 韩晓刚(1983—), 男, 高级工程师, 主要从事危险废物资源化处置利用技术方面研究。email: 237414866@qq.com

效处理具有重要意义,可实现经济效益、社会效益和环境效益的统一。

本文依据含锌废水处理前后锌存在化学形态的不同,将其处理方法分为三大类,如图 1 所示。第一类:由于物理化学等作用,产物与其他离子结合,以不溶物、难溶物、络合物等形式存在,如氢氧化锌、硫化锌、锌单质等^[3];第二类:利用膜处理、浓缩等方法,使其浓度提高,但仍以 Zn^{2+} 形式存在;第三类:利用植物、藻类等的富集吸收作用将 Zn^{2+} 转移至其体内,以生物吸收态形式存在。



1. 中和沉淀法; 2. 硫化物沉淀法; 3. 铁氧体沉淀法; 4. 电解法; 5. 生物沉淀法; 6. 离子交换法; 7. 混凝沉淀法; 8. 吸附法; 9. 溶剂萃取法; 10. 膜分离技术; 11. 渐进冷冻浓缩法; 12. 植物修复法; 13. 藻类修复法

图 1 含锌废水处理方法汇总

Fig.1 Summary of zinc-containing wastewater treatment methods

1 生成不溶/难溶物

用于去除锌的各种物理化学技术有中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体沉淀法、气浮法、电化学法、混凝沉淀法、离子交换法、吸附法、生物沉淀法等,上述方法反应快速、操作简单,但如沉淀法产生的污泥增加处理成本。

中和沉淀法是向含锌离子废水中投加适量酸和碱,使锌离子形成氢氧化物沉淀析出。由于氢氧化锌为两性物质,pH 值过高或过低,均能使沉淀返溶而使出水超标,因此关键要注意 pH 控制为 $8 \sim 10$ ^[4],

对于含多种重金属的废水,可以控制 pH 实现金属离子的分步沉淀。中和沉淀法是去除废水中锌常用且经济的预处理方法,操作简单,但生成大量重金属污泥,不易处理^[5]。

硫化物沉淀法是采用 Na_2S 等聚合水中锌离子生成 ZnS 沉淀随后将其去除。与中和沉淀法相比,硫化物沉淀法仅需在中性 pH 下即可进行反应^[6-7],且反应后的 pH 在 7~9 之间,络合物稳定性较好^[8]。硫化物沉淀法也有弊端:(1)在酸性条件下,会产生 H_2S 等刺激性有毒气体,易造成二次污染。(2)相比于其他沉淀物,硫化物与重金属结合生成的沉淀物粒径较小,容易形成聚合物,会堵塞过滤膜。

铁氧体沉淀法是将亚铁盐投加至含锌离子废水^[9],使 Zn^{2+} 与铁盐形成稳定磁性铁氧体沉淀,再通过常规固液分离去除沉淀。铁氧体沉淀性质稳定、比表面积大、吸附能力强,在重金属废水处理中具有较大应用潜力^[10]。铁氧体沉淀法的优点是:能有效去除废水中重金属离子,不会造成二次污染,但控制条件复杂、能源利用率较低^[11]。

电化学沉淀法是在直流电场的作用下,使溶液中的锌离子在电极上发生还原反应生成单质锌而去除的方法。影响电化学沉淀的因素有溶液电导率、电极间距、初始 pH、电流密度和初始锌浓度等参数,其中电流密度被认为是关键操作参数,主要原因是根据法拉第定律,金属离子溶解度通常与电流密度成正比,电流密度的增加能够减少实现等效去除效率所需的工作时间^[12]。电化学法可用于处理 $50 \sim 2000 \text{ mg/L}$ 的 Zn^{2+} 废水,相比化学沉淀法对 pH 的敏感性,电化学沉淀可在酸性条件下发生,也可在碱性条件下发生,可回收锌单质,不依赖化学药品且可连续进行^[13],但能耗大,出水需要二次处理,成本高。

混凝沉淀法是向含锌废水投加石灰、铁盐、铝盐等混凝剂,控制 pH 为 $8 \sim 10$ 弱碱性,促进锌离子形成氢氧化物絮凝体,使锌离子沉淀析出^[14]。研发制备高效稳定的絮凝剂以及适当添加助凝剂能有效提高锌的去除效率,但同时析出的金属氢氧化物成分复杂^[15],很难将其定性分离,从而生成二次废物。

离子交换法是锌离子交换为附着在固体颗粒上的带相似电荷的阳离子。因为离子交换树脂的吸附解析是可逆的,所以我们可以使用酸溶液对树脂进行洗脱,以达到再生的目的,得到的酸洗液即为浓度较高的锌盐,从而实现锌的资源化利用。研发对重

金属离子选择性更高、吸附效率更强的树脂,能够更好地落实到国家对控制和治理重金属污染的这一要求上。但树脂再生需要消耗大量化学品,运行、维护成本较高^[16]。与化学沉淀法相比,不存在污泥处置问题^[17]。

吸附法主要采用多孔性固体材料为吸附剂,对锌离子进行吸附,形成易于沉降的较大粒径的颗粒物,实现废水净化。天然吸附材料如腐殖质树脂、活性碳、硅藻土、蛇纹石受自身条件(表面积、纯度等)限制而对重金属的吸附能力有限,研究者一般通过对吸附剂改性改善其吸附性能,近年来,由于吸附膜过滤技术可以克服膜选择性和渗透性的不足,已成为处理重金属废水的研究热点^[18]。吸附法具有操作简单、无二次污染、处理成本比较低的特点,缺点主要为吸附时间较长、回收利用难度较高。因此,新型环境功能吸附材料的研究和开发应用具有积极意义。

生物沉淀法是利用微生物的代谢作用把工业废水中的锌离子转变成沉淀。硫酸盐还原菌(SRB)就是其中具有代表性的一种微生物^[19]。SRB主要处理含有硫酸盐的重金属废水。在厌氧环境下,SRB能够将硫酸根还原成 S^{2-} ,同时多数的 Zn^{2+} 可以和 S^{2-} 反应形成一种不溶于水的硫化物沉淀,从而达到固液分离的效果^[20],降低了重金属含量。pH、碳源、温度、水力停留时间(HRT)、COD/ SO_4^{2-} 等因素会影响重金属去除效率^[21]。该法可实现同时处理多种重金属的效果,效率高、潜力大。

2 以可溶物形式存在

废水中的锌离子在不改变其形态的条件下进行浓缩分离,该类方法易于回收锌,但技术要求较高,得到的浓缩产物难回收,需要再进行无害化处理。

膜分离方法包括渗透、反渗透(RO)、超滤(UF)、微滤(MF)、纳滤(NF)等^[22]方法,利用选择透过性原理,以膜两侧的锌离子浓度差为传质动力,不改变锌在废水中的化学形态,进行浓缩和分离。区别不同膜分离方法的主要依据为膜的孔径的大小以及膜所截留的化合物的分子量大小。其优势在于分离无相变、效率高、设备操作简便、能耗低、无污染等特点。与化学沉淀法相比,影响膜过滤的因素较多,如膜自身的特性:膜的孔隙度、材料特性、厚度、粗糙度、表面电荷,外界条件如:施加压力、温度、pH等都

会影响膜的阻截效率^[23]。一旦膜受到污染与损坏,就会增加运营成本与维修成本。但膜过滤效果好,能适应高温高压。

萃取是利用锌离子在溶解度不同的溶剂中的转移,由含锌废水中转移到溶解度更大的其他溶剂中,如催化剂二(2-乙基己基)磷酸酯(P204),从而去除废水中锌离子^[24]。萃取是分离和提纯物质常用的方法。由于溶剂萃取法连续操作性强,分离效果好。尽管溶剂萃取法有一定的优势,但因为其在萃取过程加入了新有机相,萃取剂的流失以及二次污染使此方法存在局限性,缩小了应用的范围^[25]。

冷冻浓缩法是冰点以下,水形成固态冰,其余为浓缩金属液相,分离结晶和浓缩液,回用再生水。其主要工艺过程大致可分为三步:种晶生成→结晶生长→固液分离^[26]。该法具有对废水无选择性、对容器腐蚀小、无外源污染等特点^[27],但悬浮结晶冷冻浓缩,因操作过程繁琐复杂、耗能大等缺点导致应用范围不广。

3 植物、藻类富集

某些植物对锌的吸收可达一般植物的100倍以上,如水生植物如宽叶香蒲、满江红干体,草类如笔管草、马唐,菊科植物如艾蒿、野菊等^[28]。被富集的锌85%~91%以 Zn^{2+} 的自由离子的可溶状态存在,也有与其他化合物配合形成配合物以及与细胞壁结合以不溶状态存在,少数植物细胞中酸溶态的锌占锌总量的44%以上^[29]。通过主动运输、被动运输等方法进入植物细胞的锌若超过正常含量,锌会被储存在细胞质、液泡中或与其他物质结合如植素而被隔离。该方法的优点是:成本较低,不产生二次污染,生态环境效益好,绿化土地,改善区域气候,有较好的耐受性。适用于修复污染面积大、污染浓度不高的位点。但此法也存在潜在的危害性-富集重金属的植物可能会通过食物链危害动物、人类的健康。

藻类处理含锌废水的原理包括:一部分自身带孤对电子与锌离子发生配位反应,生成配合物;藻类细胞壁上的多糖、蛋白质、脂类等可提供大量官能团,这些官能团一部分失去质子而带负电荷从而吸附锌离子;一部分自身所带的轻金属离子(如 Na^+ 、 K^+)与废水中锌离子发生离子交换;一部分藻类分泌的酶促进藻类吸附锌离子的过程^[30]。藻类修复法处理效果好、成本低循环利用藻类。藻类对重金属

富集的影响因素包括:藻类自身的因素如种类、生长状态等;环境因素如酸碱度、温度、溶解有机质(DOM)、废水的理化性质等^[31]。

以生成产物(不溶/难溶、可溶及植物藻类富集)分类,不同处理方法的除锌效果比较如表1所示。

表1 不同处理方法除锌效果比较

Tab.1 Comparison of zinc removal effect of different treatment methods

分类	序号	处理方法	反应条件			去除效果	参考文献
			pH	时间	参数		
生成不溶/难溶物	1	中和沉淀法	8.0~9.5	沉淀 30 min	电石渣 23.6,石灰 10.8;NaOH 9.2 (单位 kg/m ³)	99.0%	[5]
	2	硫化物沉淀法	9.0	沉淀 30 min	Zn ²⁺ 初始浓度为 4497 mg/L	96.1%	[7]
	3	铁氧体沉淀法	9.0~11.0	1~2 h	Zn ²⁺ 初始浓度为 560 mg/L	99.0%	[10]
	4	电解法	5.3	反应 50 min	Zn ²⁺ 初始浓度为 250 mg/L	100%	[12]
	5	生物沉淀法	2.7~4.0	60 d	Zn ²⁺ 初始浓度为 128 mg/L	99.9%	[20]
	6	离子交换法	—	360 min	树脂 D201 用量 10 g	158.98 mg/g	[17]
	7	混凝沉淀法	6.0	12 min	CSAX+沸石;Zn ²⁺ 初始浓度为 25 mg/L	90.0%	[15]
	8	吸附法	7.0	20 min	f-MWCNT 覆盖 PVC 膜;Zn ²⁺ 初始浓度为 100 μg/L	98.0%	[18]
以可溶物形式存在	9	溶剂萃取法	>3.6	15 min	Zn ²⁺ 初始浓度为 46.1 g/L	98.0%	[25]
	10	膜分离技术	10.0(UF)	—	Zn ²⁺ 初始浓度为 40 mg/L	98.4%	[32]
			3.0~6.5(NF)	—	AFC40 膜	98.0%	[33]
			8.3~10.3(UF+RO)	—	Zn ²⁺ 初始浓度为 13.66 mg/L	99.0%	[34]
	11	渐进冷冻浓缩法	—	24 h (-12 °C)	Zn ²⁺ 初始浓度为 29.58 mg/L	>90.0%	[27]
植物、藻类富集	12	植物修复法	中性	5 d	Zn ²⁺ 初始浓度为 75 mg/L	97.3%	[35]
			6.0	30 min	黑藻加入量 2 g/L; Zn ²⁺ 初始浓度为 20 mg/L	85.0%	[35]
			6.0	30 min	Zn ²⁺ 初始浓度为 100 mg/L	57.5 mg/g	[35]
	13	藻类修复法	6.0~7.0	24 h	Zn ²⁺ 初始浓度为 75 mg/L	836.5 mg/g	[36]

4 结论

重金属锌难以被降解,它以不溶态、可溶态或生物吸收态参与自然界循环。在实际应用选择处理方法时,应综合考虑原有废水的特性、含锌废水的初始浓度、工厂自身及周围环境的特点、投资运营成本等,满足技术上可行,经济上合理。随着国家对排水指标要求的不断提高,进行含锌废水处理时,可能需要根据实际情况,将多种含锌废水处理技术进行有效的融合,才能够达到排放标准的要求。

参考文献

- [1] Nutnapong U, Jin A, Angelo E S, et al. Removal of zinc based on a screw manufacturing plant wastewater by fluidized-bed homogeneous granulation process[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 230: 1276-1286.
- [2] 刘敏敏, 于水利, 侯立安. 重金属废水处理技术概述[J]. 中国工程科学, 2014, 16 (7): 100-105.
- [3] Zhu Y, Fan W, Zhou T, et al. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 253-266.
- [4] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from waste-

- waters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 701-712.
- [5] Barakat M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4(4): 361-377.
- [6] Xu Y, Chai L Y, Li Q Z, et al. A biological granular sludge formation benefit for heavy metal wastewater treatment using sulfide precipitation[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2017, 45(4): 1500730-1500736.
- [7] 李琛, 夏强, 戴宝成. 海泡石改性及在铅锌废水处理中的应用研究[J]. *电镀与精饰*, 2015, 37(1): 9-26.
- [8] Zhang M L, Wang H X, Han X M. Preparation of metal-resistant immobilized sulfate reducing bacteria beads for acid mine drainage treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 215-223.
- [9] Wang L, Luo Z J, Wei J, et al. Treatment of simulated electroplating wastewater containing Ni (II)-EDTA by Fenton oxidation combined with recycled ferrite process under ambient temperature[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 27: 29736-29747.
- [10] 倪婷, 李良超, 孙代红. 铁氧体-共沉淀法处理工业废水的模拟研究[J]. *华中师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 48(2): 228-232.
- [11] 李乐卓, 王三反, 常军霞, 等. 中和共沉淀-铁氧体法处理含镍、铬废水的实验研究[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(1): 31-34.
- [12] Chen X J, Ren P P, Li T, et al. Zinc removal from model wastewater by electro coagulation: Processing, kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 358-367.
- [13] Li T G, Duan Z Y, Qin R G, et al. Enhanced characteristics and mechanism of Cu (II) removal from aqueous solutions in electrocatalytic internal micro-electrolysis fluidized-bed[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 162225-162231.
- [14] 李永亮, 李健, 牟学军, 等. 稻壳灰处理电泳废水中的锌和镍[J]. *电镀与精饰*, 2017, 39(1): 43-46.
- [15] 王社宁, 席启斐, 常青, 等. 响应面法优化沸石协同 CSAX 混凝消除含锌废水中的 Zn^{2+} [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11): 3335-3340.
- [16] Xie Y Q, Lin J, Liang J, et al. Hyper crosslinked mesoporous poly(ionic liquid)s with high density of ion pairs: Efficient adsorbents for Cr (VI) removal via ion-exchange[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122107.
- [17] Zhou K G, Wu Y H, Zhang X K, et al. Removal of Zn (II) from manganese-zinc chloride waste liquor using ion-exchange with D201 resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 190: 151171-151180.
- [18] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 2016-2024.
- [19] 刘雅静, 盛珊. 酸改性高岭土处理含锌废水的研究[J]. *电镀与环保*, 2018, 38(5): 61-63.
- [20] Bayrakdar A, Sahinkaya E, Gungor M, et al. Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater[J]. *Biore-source Technology*, 2009, 100(19): 4354-4360.
- [21] Teng W K, Liu G L, Zhang H P, et al. Simultaneous sulfate and zinc removal from acid wastewater using an acidophilic and autotrophic biocathode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 159-165.
- [22] Nazl C C, Emrah O, Nevzat O Y, et al. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 223: 837-848.
- [23] Erkan S, Ahmet S, Adem Y, et al. Concentrate minimization and water recovery enhancement using pellet precipitator in a reverse osmosis process treating textile wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222: 420-427.
- [24] Sun Q, Wang W, Yang L M, et al. Separation and recovery of heavy metals from concentrated smelting wastewater by synergistic solvent extraction using a mixture of 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime and bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) -phosphonic acid[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2018, 36(2): 175-190.
- [25] Loris P, Sergio F, Marco V. Raw materials recovery from spent hydrochloric acid-based galvanizing wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 539-546.
- [26] 吴二飞, 高琳, 耿春宇, 等. 煤气化废水的冷冻浓缩处理技术研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(10): 106-109.
- [27] Shafirah S, Nurul A A, Mazura J. Spiral finned crystallizer for progressive freeze concentration process[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 104: 280-286.
- [28] 张志敏, 朱祥, 丁新泉, 等. 水生植物对电镀废水中重金属的修复研究[J]. *环境科学导刊*, 2017, 36(1): 6-10.
- [29] 杜宪正. 锌抗性菌株的筛选及其强化印度芥菜修复锌污染土壤的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [30] Rezaei R, Akbulut A, Sanin S L. Effect of algae acclimation to the wastewater medium on the growth kinetics

- and nutrient removal capacity[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2019, 191(11): 679-686.
- [31] Chen X Y, Hu Z, Qi Y, et al. The interactions of algae-activated sludge symbiotic system and its effects on wastewater treatment and lipid accumulation[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 122017-122025
- [32] 刘军平. 有机硅行业高浓度 COD 条件下含锌废水处理技术研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- [33] Kočanová V, Cuhorka J, Dušek L, et al. Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 75: 342-347.
- [34] Irena P, Jasmina K, Damijan P, et al. A feasibility study of ultrafiltrate on reverse/osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 101: 292-300.
- [35] Hegazy A K, Ghani N, El-Chaghaby G A. Phytoremediation of industrial wastewater potentiality by *Typhadomingensis*[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2011, 8(3): 639-648.
- [36] Monteiro C M, Malcata P. Biosorption of zinc ions from aqueous solution by the microalga *scenedesmus obliquus* [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(2): 169-176.