

技术进展

重金属废水处理技术研究现状与发展趋势

刘有才¹,钟宏¹,刘洪萍²

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2 长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410012)

[摘要] 介绍了重金属废水的来源及危害和处理的研究现状和水处理的发展趋势。

[关键词] 重金属; 废水; 化学法; 物理化学法; 趋势

Research Present Condition and Development Trend of Heavy Metals Liquid Waste Processing Technique

Liu Youcai¹, Zhong Hong¹, Liu Hongping²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083;

2 Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

Abstract: This paper introduced the source and endanpement of the heavy metals waste water, the present research condition and the development trend of the heavy metals liquid waste processing

Keywords: heavy metals; waste water; chemistry method; physics chemistry method; trend

1 重金属废水的来源及危害

1.1 重金属废水的主要来源

重金属废水来源于电镀、采矿、化工等部门。主要来自矿山排水、废石场淋浸水、选矿厂尾矿排水、有色金属冶炼厂除尘排水、有色金属加工厂酸洗水、电镀厂镀件洗涤水、钢铁厂酸洗排水,以及电解、农药、医药、油漆、颜料等工业的废水^[1]。废水中重金属离子的种类、含量及其存在形态随不同生产种类而异,差异很大^[2]。

1.2 重金属废水的危害及排放标准

Cu、Zn、Ni都是人体所必需的微量元素。Cu、Zn参与人体糖代谢过程。Cu对红血球的形成十分重要,Zn有助于人体生长发育和骨骼成长,有助于避免动脉硬化和皮肤病^[3]。Ni与人体催化激素调节有关,避免人体生长缓慢,而且Ni有助于造血功能^[4]。但是Cu、Zn、Ni过量摄入,会对人体产生重大危害。Cu过量会刺激消化系统,长期过量促使肝硬化^[5]。Zn的毒性较弱,但Zn的有机化合物如柠檬酸锌、酒石酸锌等毒性却较强^[6]。Zn过量时,会引起发育不良,新陈代谢失调、腹泻等。Ni过量初期发生头晕、头痛,有时恶心呕吐,长期过量则发高烧,呼吸困难等,甚至中枢神经障碍,一时精神错乱。若Ni在水中与羰基化合物结合形成羰基镍则

毒性很强^[3]。

Cr^{3+} 在人体中属于微量元素,参与葡萄糖和脂类代谢。但过量的 Cr^{3+} 易积存在肺泡中,引起肺癌,进入血液中引起肝和肾的障碍^[3]。 Cr^{6+} 有很大的刺激和腐蚀性,引起痒、喉炎和肠炎。流行病学研究表明: Cr^{6+} 化合物是常见的致癌物质,吸入到血液中夺取部分 O_2 ,使血红蛋白变成高铁血红蛋白,红细胞携气机能障碍,发生内息^[7]。Hermann^[8]研究了 Cr^{6+} 的毒性,讨论了 Cr^{6+} 浓度对红细胞携气机能的影响,与 Cr^{3+} 相比, Cr^{6+} 毒性远远大于 Cr^{3+} 。Cu、Zn、Ni的硫酸盐、硝酸盐及氯化物易溶于水,性质稳定。

重金属酸洗废水影响鱼类和水生物生长,妨碍渔业生产。据资料报道,江苏某厂每年向附近水库排放酸洗电镀废水47000余吨,造成鱼产量从15万斤降至2万斤左右。昆明市每天排放铬酐40多吨,滇池水体常死鱼,珍贵鱼种金线鱼、桂花鱼及海菜花已趋绝迹^[9,10]。

重金属废水排入土壤,植物体内重金属逐步积累,造成植物根部受抑制,叶片退绿发黄。植物生长发育受阻甚至死亡,造成农业、林业减产^[11]。1974年北京某厂排放的电镀废水污染农田,造成3000亩小麦死亡^[2]。

有关国家制定的重金属废水排放标准如表1所示。

[收稿日期] 2004-11-30

[作者简介] 刘有才(1970-),男,湖南安化人,讲师,博士研究生,主要从事废水处理、膜材料研究及萃取研究。

表 1 工业废水排放的重金属浓度规定 (mg/L)^[12]

重金属名称	联邦德国		美国	中国		印度	英国
	排放口	排入地表水	排放口	排放口	排入地表水	排入地表水	排放口
Cr^{6+}	0.5	0.5	0.09	0.5	0.1	0.1	-
铬总量	4.0	2.0	1.6	-	0.6	-	5.0
Cu及其化合物	3.0	1.0	2.0	1.0	0.1	3.0	5.0
Zn及其化合物	5.0	3.0	1.5	5.0	1.0	5.0	10.0
Ni及其化合物	5.0	3.0	1.8	-	0.1	3.0	4.0
总溶解铁	-	2.0	-	-	0.5	-	-

2 重金属废水处理技术的研究现状

处理重金属废水的方法尽管多种多样,但大体可归纳为物理法、化学法、物理化学法、生物法和高效集成法等^[13]。其中最主要的方法是化学法和物理化学法^[14]。

2.1 化学法

中和沉淀法:投加碱中和剂,使废水中重金属离子形成溶解度较小的氢氧化物或碳酸盐沉淀而去除的方法,特点是在去除重金属离子的同时能中和各种酸及其混合液。碱石灰(CaO)^[15]、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)^[16]、飞灰(石灰粉, CaO)^[17]、白云石($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$)^[36]等石灰类中和剂,价格低廉,可去除汞以外的重金属离子,工艺简单,处理成本低。沉淀的渣脱水性能好,但反应速度较慢,沉渣量大,出水硬度高^[18]。 Na_2CO_3 和苛性钠加料容易,反应速度快,沉渣量少,但价格较贵,沉渣不易脱水。中和沉淀处理过程简单,中和剂来源广。但沉渣量大,含水率高,易二次污染,有些重金属废水处理难以达到排放标准。

硫化物沉淀:利用投加硫化剂,使重金属离子呈硫化物沉淀析出。常用的硫化剂有 Na_2S 、 NaHS 、 H_2S 等^[19]。重金属硫化物的沉淀溶解度小,沉渣含水率低,不易返溶而二次沉淀。但硫化物本身有毒,价贵。硫化剂若过量,在酸性废水中易产生 H_2S ,排水须再处理,因此处理废水流程长,操作较繁,处理费用高,限制了硫化物沉淀法的应用。

铁氧体沉淀: FeSO_4 可使各种重金属离子形成铁氧体晶体而沉淀析出,铁氧体通式为 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[20]。废水中二价重金属离子占据 Fe^{2+} 的晶格,三价重金属离子占据 Fe^{3+} 晶格。经典铁氧体法工艺过程中, FeSO_4 首先和 Cr^{6+} 发生氧化还原反应生成 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} ,加碱后,过量 Fe^{2+} 和反应生成的 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} 以及电镀废水中其他重金属离子形成氢氧化物沉淀,然后在60~80℃下通风氧化,一部分 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,这样就逐渐形成了铁氧体晶体而沉淀^[21]。经典铁氧体法能一次脱除多种重金属离子,设备简单,操作方便。但不能单独回收重金属,耗能多,处理时间长。

钡盐沉淀:投加钡盐能使含铬废水中 Cr^{6+} 形成铬酸钡沉淀,此法称为钡盐沉淀法,常用钡盐为 BaCO_3 和 BaCl_2 ^[22]。两种钡盐相比:加入 BaCO_3 是固液反应,反应慢,而且要使反应彻底,碳酸钡需过量,使铬酸钡渣中 BaCO_3 量大大增加,不利于沉渣利用,但处理水中不含 Cl^- ,因而可回用。加入 BaCl_2 则是液液反应,反应速度快,而且 BaCl_2 无需过量,有利于沉渣利用,不过处理水含过高的 Cl^- ,不能回用。但不管加入何种钡盐,澄清液中均含有过高余钡,不宜排放。

氧化还原法:当废水中有 Cr^{6+} ,在酸性条件下加入还原剂,沉淀反应前将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,然后再沉淀的方法称为氧化还原法。 SO_2 还原法主要优点是产生污泥量少,用含铬废水洗涤烟道气中的 SO_2 能以废治废^[23],但 SO_2 易泄漏产生 SO_2 污染,反应过程控制较难。 NaHSO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 作为含 Cr 废水还原剂能固体或水溶液加料,使用方便,处理效果好^[24]。但还原剂投加大,废水处理量小。水合肼分子式为 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,也常被用为还原剂^[25]。水合肼还原法工艺成熟,流程简单,产生的污泥量少,效果好,但处理成本高。 FeSO_4 还原剂使用方便,处理效果好,但还原剂加入量大,产生污泥量多。铁粉法使用铁屑作为含 Cr 废水还原剂。铁屑来自机床加工车间碎铁粉或有机化工工业还原铁粉废渣^[26],来源广,可以以废治废。铁屑和 FeSO_4 相比,加入量少。金属离子电化学沉积作用定义为固化作用,铁粉法不仅能还原 Cr^{6+} ^[27],而且可利用铁活性较高特点固化重金属离子,以金属形式析出^[28]。这种方法首先由日本同治矿业公司等发明,目前已广泛应用在中、小型电镀厂排放的工艺废水的治理。但铁粉法产生废渣量大,须寻找利用途径。

气浮法:气浮法处理电镀废水时,须先将重金属离子析出。加入表面活性物质,使重金属析出物疏水化,然后粘附于上升气泡表面,上浮去除。按粘附方式不同将气浮法分为离子气浮法、泡沫气浮法、沉淀气浮法、吸附胶体气浮法等四类^[29]。离子气浮法是重金属离子和表面活性剂直接形成沉淀,然后粘附于气泡上的分离方法。如脂肪族有机物 RM 除 Cr^{6+} ^[30]。泡沫气浮法是,重金属离子表面通过表面活性剂^[31]的桥梁作用直接与气泡粘附。沉淀气浮法的特征是重金属离子先形成化学沉淀,然后通过表面活性剂桥梁作用或直接粘附于气泡上,形成的沉淀形式有氢氧化物^[32]、硫化物^[33]等。常见的表面活性剂是月桂磺酸钠。吸附胶体气浮法是利用絮凝剂 FeCl_3 或 AlCl_3 先形成氢氧化物胶体,然后废水中的重金属离子被胶体吸附,通过表面活性剂桥梁作用或直接粘附于气泡上^[34]。气浮法对处理稀的电镀废水具有独特优点。重金属残留低,操作速度快,占地少,废水处理量大,生成的渣泥体积小,其重金属含量高,运转费低。但出水盐分和油脂含量高,浮渣和净化水回用问题须进一步解决。

电解法:电解法是利用电极与重金属离子发生电化学反应而消除其毒性的方法。按照阳极类型不同,将电解法分为电解沉淀法和回收重金属电解法两类。电解沉淀法使用铁板作阳极,在酸性电镀含 Cr 废水和导电盐 NaCl 作用下,阳极处于活化状态,发生铁溶解反应,然后 Fe^{2+} 立即将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ^[35]。阴极主要是 H^+ 还原为 H_2 ,随着电解反应的

进行,废水 pH 不断上升,重金属离子 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 形成稳定的氢氧化物沉淀。在电解沉淀法中,也有应用废铁屑填充层作阳极代替铁板,以减少操作费用^[36]。回收重金属电解法主要处理不含 Cr 的电镀废水,阳极使用惰性电极^[37],通过电化学作用,贵金属沉积到阴极板上而回收。电解法设备简单,占地小,操作管理方便,而且可以回收有价金属。但电耗大,出水水质差,废水处理量小。

生化法:利用生物菌种和废水污染物发生生化作用而消除污染。使用生物菌种进行含铬废水生化处理是将菌种、生活废水和含 Cr^{6+} 废水在厌氧条件下混合^[38], Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} , Cr^{3+} 形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。生化法处理 Cr^{6+} 废水,所需设备简单,投资少,废水处理量大,净化效益高^[39]。但由于 Cr^{6+} 有毒,进口浓度不宜太高。

2.2 物理化学法

离子交换法:离子交换法是重金属离子与离子交换树脂发生离子交换的过程,树脂性能对重金属去除有较大影响。常用的离子交换树脂有阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、螯合树脂和腐植酸树脂等。阳离子交换树脂由聚合体阴离子和可供交换的阳离子组成。树脂型号多,用于 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属阳离子废水处理^[40]的树脂较多,如我国的 001X7, 710 型;日本的 W10, WK11 型;美国 Amberlite R-120, R-118 型;西德 Lewatit TP207 型等阳离子树脂。阴离子树脂是由高度聚合体阳离子和可供交换的阴离子组成。树脂上的阴离子主要与废水的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 HCrO_4^- 交换,从而达到净化 Cr^{6+} 废水的目的。用于含 Cr^{6+} 废水的阴离子交换树脂在我国有大孔弱碱 370 型,大孔强碱 D290 型,美国有 Amberlite RA-900, RA-93;英国 Lewatit MP-64 等多种^[41]。螯合树脂具有螯合基团,对特定重金属离子具有选择性。如木屑柠檬树脂螯合 Cu^{2+} 等^[42]。腐植酸树脂是由腐植酸和交联剂交联而成的高分子材料,含有酚羟基、甲氧基、羟基等官能团,具有阳离子交换和络合能力。腐植酸树脂能在酸性条件下,将 Cr^{6+} 还原^[43]。这两类树脂实质上开拓了阴阳离子树脂的应用范围,近年来已在电镀废水离子交换法治理工艺革新方面作出了贡献。离子交换法是一种重要的电镀废水治理方法。具有处理量大,出水水质好,可回收水和重金属资源的优点。缺点是树脂易受污染或氧化失效,再生频繁,操作费用高。

吸附法:吸附法实质上是吸附剂活性表面对重金属离子的吸引。吸附剂种类很多,最常见的是活性炭^[44]。活性炭可以同时吸附多种重金属离子,吸附容量大,对 Cr^{6+} 阳离子也有较强还原作用^[45],但价贵,使用寿命短,须再生,操作费用高。在我国,利用丰富的硅藻土资源研究出处理 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 效果较好的吸附剂^[46],也有利用褐煤^[47]、草炭^[48]、风化煤^[49]作为重金属离子吸附剂。日本利用天然沸石资源,如丝光沸石、斜发沸石^[50]、膨润土^[51]等制重金属离子吸附剂的研究。美国利用废粘土制备重金属离子吸附剂的专利^[52]。自然资源制备吸附剂,原料来源广,制造容易、价廉,但吸附剂使用寿命短,重金属吸附饱和后再生困难,难以回收重金属资源。

溶剂萃取法:溶剂萃取法是利用重金属离子在有机相和

水中溶解度不同,使重金属浓缩于有机相的分离方法。有机相也称萃取剂,常见的有磷酸三丁酯^[53],三辛基氧化磷,二甲庚基乙酰胺,三辛胺,伯胺^[54],油酸和亚油酸^[55]等。萃取法处理电镀废水设备简单,操作简便,萃取剂中重金属离子含量高,有利于进一步回收利用。但萃取剂价格昂贵。

液膜法:液膜由有机溶剂、表面活性剂、流动载体和内水相组成,是一种很薄的液体膜。液体膜分散于重金属废水时,流动载体在膜外相界面有选择地络合重金属离子,然后在液膜内扩散,在膜内相界面上解络,重金属离子进入膜内相得到富集,流动载体返回膜外相界面,如此过程不断进行,废水得到净化。富集的膜内相液膜破乳后可回收利用重金属^[56]。液膜法具有工艺设备简单,分离快,选择性高,耗能少,乳液可再生,重金属资源可回收的优点。近年已用于小型电镀厂含 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 废水处理^[57]。但液膜稳定性差。

反渗透法和电渗析法:反渗透法作为一种新的膜分离技术,已大规模用于镀 Zn 、 Ni 、 Cr 漂洗水及混合重金属废水处理^[58]。电渗析法处理重金属废水时,阳离子膜只允许阳离子通过,阴离子膜只允许阴离子通过,在电流作用下,电镀废水得到浓缩和淡化^[59]。电渗析法和反渗透法在重金属废水处理中具有技术可靠,操作费用低,占地面积小,不产生废渣的优点。但浓缩重金属离子浓度有一定限度,膜分离效率随时间衰退需定期更换,而且某些微粒不能完全除去。

3 重金属废水处理技术的发展趋势

鉴于重金属废水浓度稀,成分复杂,处理达标要求又非常严格,传统的废水处理技术各有优缺点。其缺点表现为处理剂使用量大、价格昂贵、反应不易控制、反应较慢、效果不理想、水质差、残渣不稳定、回收贵金属难。在废水处理领域,(1)对环境无影响药剂的代用品的开发和利用^[60],(2)无毒无害新型水处理药剂的开发和应用^[61],(3)物理处理新技术、生物处理新技术和计算机辅助应用技术的开发和利用^[62],(4)功效好、成本低的水处理技术和药剂的开发^[63],(5)加强各种水处理技术的综合应用^[64]等研究具有重要意义。

参考文献

- [1] 王绍文. 重金属废水治理技术 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1993.
- [2] 国家环保局. 中国环境状况公报 [J]. 环境保护, 1987, 3: 3-9.
- [3] 樊帮堂. 环境化学(下) [M]. 杭州:浙江大学化学系, 1987.
- [4] 不破敬一郎. 生物体与重金属 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1985. 12.
- [5] 王飞镭. 新型淀粉黄原酸盐从镍电解液中除铜的研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 1999, 2: 11-14.
- [6] 唐受印,等. 废水处理工程 [M]. 北京:化学工业出版社, 1998.
- [7] 胡铁骑. 我国电镀行业的发展概况及展望 [J]. 材料保护, 1994, 5: 26-28.
- [8] N Cheremisinoff, et al. Industrial Wastewater treatment [J]. Water 82 Sewage Works 1982, 119(7): 73-81.
- [9] 不破敬一郎. 生物体与重金属 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1985. 12.

- [10] 余正中. 昆明电镀行业的污染防治工作[J]. 电镀与环保, 1985, 6: 19 - 20.
- [11] 陶有胜. 电冶废水的治理及综合回收利用研究[J]. 矿产综合利用, 1994, 4: 5 - 7.
- [12] 金照. 工业水处理技术问题及常用数据[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [13] 周本省. 工业水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [14] 化学工业部环境保护设计技术中心站. 化工环境保护设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 6
- [15] 杜军. 石灰中和法处理含重金属离子废水[J]. 工业水处理, 1987, 7(4): 23 - 24.
- [16] 姜玉兰. 含铜锌重金属废水处理[J]. 工业水处理, 1987, 7(1): 52 - 54.
- [17] Tien - Yung J Chu, et al. Fly ash put to use in wastewater[J]. J WPCF, 1978, 50(9): 2234 - 2251.
- [18] 任高平. 化学法治理铜件酸洗废水并电解回收铜[J]. 工业水处理, 1986, 6(6): 46 - 47.
- [19] Du Pont Andre. Quicklime apply in heavy metals wastewater[J]. Pollute Eng, 1987, 19(4): 84 - 101.
- [20] 张希衡. 废水治理工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [21] 魏振枢. 等. 铁氧体法处理含铬废水工艺条件探讨[J]. 化工环保, 1998, 18(1): 33 - 36.
- [22] 上海巩固提高钡盐法综合利用小组. 钡盐的综合利用[J]. 低压电器技术情报, 1982, 1: 43 - 47.
- [23] 周道平. 石膏除钡的应用方法[J]. 重庆环境保护, 1982, 3(2): 43 - 45.
- [24] 宋世林. 等. 化学法处理含铬废水试验[J]. 电镀与环保, 1984, 4(2): 31 - 34.
- [25] 宋世林. 等. 水合肼与活性炭联合处理镀铬废水的试验[J]. 电镀与环保, 6(3): 34 - 35.
- [26] 孙权一. 铁粉法处理铬离子废水应用与研究[J]. 化学世界, 1980, 3: 148 - 151.
- [27] Klancko Robert J, et al. Iron filing and iron chippings and shavings[J]. Adv Instrum, 1995, 30(2): 659 - 663.
- [28] 黄海涛. 等. 电镀废水治理[J]. 材料保护, 1996, 1: 11 - 13.
- [29] Ann N Clare, D J Wilson. Gas flotation process separating[J]. Separation and Purification Methods, 1998, 8(2): 45 - 52.
- [30] 宋世林. 等. "RM" 气浮剂处理电镀含铬废水的研究[J]. 电镀与环保, 1987, 7(4): 12 - 15.
- [31] G Izumi, et al. Super activation doses put to use[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1996, 49(7): 1727 - 1736.
- [32] 张镜清. 谈谈镍的毒性和含镍废水的治理[J]. 电镀与环保, 1987, 7(4): 33 - 34.
- [33] 邹莲花. 等. 含铜铁废水的硫化沉淀浮选[J]. 化工矿物与加工, 1996, 1: 21 - 24.
- [34] Sang June Choi, Son Ki Ihm. Adsorption colloid gas flotation process applying in wastewater[J]. Separation Science and Technology, 1988, 23: 36 - 37.
- [35] 蒋继穆. "八五"期间重有色金属冶炼技术进展概述[J]. 世界有色金属, 1997, 12: 1 - 5.
- [36] 张一先. 等. 废铁粉的应用研究[J]. 北京师范大学学报, 1984, 2: 45 - 48.
- [37] 顾雪斤. 等. 槽边循环电解法从酸性镀铜废水中回收铜[J]. 电镀与环保, 1984, 4(2): 26 - 28.
- [38] C. D. Foy, R. E. Chney, M. C. White, Ann Rev Organism chemistry acts apply in waste water[J]. Plant Physiol, 1998: 29 - 41.
- [39] D B Aulenbach, et al. Chromium ion treatment[J]. Chem Eng Comm, 1987, 60: 79 - 83.
- [40] 尹爱君. 等. PAS在冶炼废水处理中应用[J]. 湖南冶金, 1995, 3: 25 - 27.
- [41] 车荣睿. 等. 离子交换法治理含铬废水进展[J]. 水处理技术, 1987, 13(6): 324 - 329.
- [42] 周定. 等. 新型螯合树脂 - 木梢柠檬酸酯的合成及其应用[J]. 环境化学, 1984, 3(6): 30 - 35.
- [43] 蒋建国. 重金属废水处理药剂的开发与应用实验研究[J]. 大连铁道学院学报, 1998, 2: 53 - 57.
- [44] D Bhattacharyya, et al[J]. Activation coal Environ Progr, 1987, 6(2): 110 - 113.
- [45] 潘献辉. 利用吸附法净化含铬废水[J]. 工业水处理, 1986, 6(3): 49 - 50.
- [46] 李贞. 等. 硅藻土的开发与应用[A]. 第二届全国环境科学研究学术讨论会论文摘要, 1988, 2: 91 - 92.
- [47] 樊帮堂. 等. 褐煤对重金属离子的吸附作用[A]. 第二届污染治理学术讨论会文集, 1985: 23 - 25.
- [48] 刘启玉. 等. 风化煤在水处理中的应用[J]. 郑州大学学报(自然科学版), 1987, 2: 76 - 78.
- [49] 吉田秀夫. 等. 沸石的开发与应用研究[J]. 水处理技术, 1976, 17(3): 19 - 21.
- [50] Fushimi Hiromu. Zeolite applies in heavy metals wastewater[J]. Waseda Daigaku Rikogaku Kenkyusho Hokoku, 1980, 89: 88 - 101.
- [51] 夏畅斌. 等. 膨润土对 Zn 和 Cd 离子的吸附作用研究[J]. 矿产综合利用, 2000, 4: 34 - 36.
- [52] 李建军. 等. 生物材料对重金属离子的吸附富集作用[J]. 化学通报, 2000, 7: 12 - 15.
- [53] 姚美莲. 等. TBP萃取处理含铬废水的研究[J]. 环境科学, 1980, 1(2): 55 - 60.
- [54] 包昌年. 等. 胺盐的研制与应用[J]. 环境科学丛书, 1983, 25: 57 - 63.
- [55] G Kyouchoukov, et al. Oleic acid and inferior oleic acid[J]. Chem Commun, 1982, 17: 219 - 223.
- [56] 何鼎胜. 等. 液膜技术处理含锌废水[J]. 化工环保, 1986, 6(6): 322 - 325.
- [57] 严忠. 等. 液膜法净化含铬废水的试验[J]. 水处理技术, 1986, 12(1): 20 - 24.
- [58] 高以衡. 等. 反渗透方法处理电镀废水的研究、应用、进展[J]. 电镀与环保, 1983, 2(2): 3 - 7.
- [59] 钱军. 等. 电渗析法净化处理含铬电镀废水的研究[J]. 环境科学, 1981, 2(2): 16 - 21.
- [60] 蒋建国. 重金属螯合剂在废水治理中应用研究[J]. 环境科学, 1999, 1: 16 - 18.
- [61] 陶秀成. 等. 重金属废水净化剂的制备及其应用[J]. 工业水处理, 1998, 4: 2 - 5.
- [62] 甘一如. 重金属的生物吸附[J]. 化学工业与工程, 1999, 1: 4 - 7.
- [63] 周平. 等. 去除废水中重金属离子新工艺研究[J]. 中国给水排水, 1998, 4: 5 - 7.
- [64] 梅乐和. 等. 生物分离过程研究的新趋势 - 高效集成化[J]. 化学工程, 1999, 27(5).