

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.10.016

# “Fenton氧化+中和沉淀+螯合树脂吸附”多屏障耦合工艺高效处理络合态重金属废水

张凯, 乔继扬, 刘峰彪, 刘艳丽

(矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

**摘要:** 针对某企业研发中心废水处理站现有工艺难以稳定处理复杂络合态重金属废水的问题, 提出一种“Fenton氧化+中和沉淀+树脂吸附”多屏障耦合工艺, 以该企业高浓度有机络合重金属废水为研究对象, 通过工艺优化与连续运行验证, 实现废水高效达标排放。结果表明: Fenton氧化( $\text{FeSO}_4$ 投加量 4 mL/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量 0.2 mL/L, pH 3~4)可有效破络并降解有机物, 结合中和沉淀(pH 10~10.5)及树脂吸附(pH 6.0~6.5)后, 出水COD降至 145~269 mg/L, Ni、Co、Pb等重金属浓度均低于《北京市水污染物综合排放标准》(DB 11/307—2013)限值(如Ni $\leq$ 0.4 mg/L、Co及Pb $\leq$ 0.1 mg/L), 达标率100%。该工艺运行成本仅为4.52元/m<sup>3</sup>, 且通过多屏障动态适配显著提升了抗水质波动能力。本研究为复杂络合重金属废水处理提供了高效、经济的技术方案, 具有重要的工程应用价值。

**关键词:** 络合态重金属; 芬顿氧化; 中和沉淀; 树脂吸附; 运行成本

中图分类号: X52; X703

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2025)10-0170-07

**引用格式:** 张凯, 乔继扬, 刘峰彪, 等. “Fenton氧化+中和沉淀+螯合树脂吸附”多屏障耦合工艺高效处理络合态重金属废水[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(10): 170-176. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.10.016. ZHANG Kai, QIAO Jiyang, LIU Fengbiao, et al. Multi-Barrier Coupling Process of Fenton Oxidation, Neutralization Precipitation, and Chelating Resin Adsorption for Efficient Treatment of Complex Heavy Metal Wastewater[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(10): 170-176. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.10.016.

某矿业行业科技型央企围绕有色金属采矿、选矿、冶炼、分析测试、环保、材料等研究领域在研发中心配置了数十个实验室, 用于小试和扩大试验, 并配套建设了废水处理站, 采用“中和沉淀+活性炭过滤+除砷树脂吸附”工艺, 主要处理含铜、铅、锌、砷的低浓度重金属废水, 已建成运行10余年。

随着有色金属采矿、选冶、材料研发技术的快速发展, 实验室废水组分日益复杂, 现有处理工艺因设施老化、破络能力不足, 处理效能已难以应对当前严峻挑战, 出水重金属频繁超标(Ni、Co、Pb等), 已成为制约企业可持续发展的瓶颈问题。具体而言, 面临的问题如下: 1) 废水来源多样, 涵盖采矿、冶金、分析测试等数十个实验室, 导致水质水量波动显著且

排放不连续; 2) 多污染物共存效应复杂, 重金属离子与EDTA、柠檬酸、醋酸铵等有机络合剂形成稳定螯合物, 传统沉淀法难以有效去除; 3) 北京市水污染物排放标准(DB 11/307—2013)相比于原设计标准(DB 11/307—2005)大幅提高, 如砷、镉、铬、铅、钴等重金属排放限值大幅下降且检测点位由单位总排放口前移至车间或处理设施废水排放口, 并新增了镍(0.4 mg/L), 对处理工艺的稳定性和抗冲击能力提出更高要求。因此, 基于处理站现状及存在的问题, 亟需开发高效、稳定、经济的技术方案以解决络合态重金属废水稳定达标的问题。

目前, 络合态重金属处理技术主要集中于置换沉淀法与破络法两类<sup>[1-2]</sup>。置换沉淀法通过配位置换沉

收稿日期: 2025-02-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2024YFC3907505)

作者简介: 张凯(1988—), 男, 博士, 高级工程师

淀去除络合态重金属,包括铁屑还原法、硫化物沉淀法和螯合物沉淀法,适用于高浓度废水的预处理,虽能去除部分络合态重金属,但存在污泥产量大、二次污染风险高等缺陷<sup>[2-6]</sup>;破络法借助高级氧化技术(包括光催化、电化学氧化、Fenton(芬顿)或类Fenton、臭氧等)破坏络合重金属配位结构,释放游离态重金属离子,再采用常规物化方法(化学沉淀法、吸附法、离子交换法、膜分离法等)有效去除<sup>[7-12]</sup>。丁语馨等<sup>[13]</sup>采用UV/Fe(III)工艺对Cu-EDTA、Ni-EDTA进行氧化破络后再进行中和沉淀,对Cu和Ni的去除率分别为70%和41%,TOC去除率分别为23%和30%。GUAN等<sup>[14]</sup>采用电氧化-电沉积系统处理含镍-氨络合物废水,实现氧化破络和镍的回收,氨去除率为65%~70%,镍回收率为85%~95%。ZHAO等<sup>[15]</sup>采用Fenton+臭氧序贯氧化工艺对络合Ni废水氧化破络后再中和沉淀,对TOC去除率达到57.13%,对镍去除率达到99.84%。LI等<sup>[16]</sup>采用臭氧氧化-树脂吸附耦合工艺处理电镀废水中的低浓度络合镍,对COD和镍的去除率分别为9%~68%和99.7%,臭氧破坏了镍的络合结构,共存有机物未完全矿化,解离的镍离子及残余的镍络合物通过离子交换或完全络合作用被吸附到螯合树脂上去去除。然而,光催化法、电化学氧化法等虽具潜力,却受限于高能耗或复杂操作条件,仍处于配水或小试阶段,缺乏实际工程应用<sup>[2,10]</sup>。相比之下,Fenton法因其强氧化性、适应pH范围宽泛及低成本优势,在环境领域应用广泛,成为适用于本研究破络预处理的首选<sup>[10-12,15]</sup>。以往研究表明,以多屏障耦合工艺应对复杂废水体系中污染物的动态变化,通过动态适配水质波动靶向去除污染物的机制设计成为突破技术瓶颈的关键。

本研究提出“Fenton氧化+中和沉淀+螯合树脂吸附”多屏障耦合工艺,旨在通过分阶段靶向去除实现污染物的高效协同控制。其核心优势在于:1)利用Fenton氧化在酸性条件下(原水pH 2.5~4.5,无需预调pH)高效降解有机物并释放游离态重金属;2)中和沉淀与树脂吸附形成双重保障,分别针对高浓度游离态重金属、残留的低浓度游离态或络合态重金属强化去除;3)通过多屏障动态适配,显著提升系统抗水质波动能力。本研究以企业实际废水为对象,通过参数优化与连续运行验证,不仅为复杂络合重金属废水处理提供了兼具高效性与经济性的技术方案,更为同类工程实践建立了可推广的工艺设计范式。

## 1 试验材料与方 法

### 1.1 原水

采用该企业研发中心实际废水为研究对象,试验原水为采矿、选矿、冶金、矿物学、环境保护、分析测试、特种粉体和磁性材料等实验室产生的废水在调节池均质后的混合废水,原水水质特性及排放标准如表1所示。由表1可知,该废水具有酸性较强、COD及多种重金属(Cu、Zn、Mn、Pb、Ni、Co等)含量高等特点。同时,北京市水污染物排放标准(DB 11/307—2013表3)严格,多种重金属在车间或生产设施废水排放口检测,要求出水中砷、铅、钴低于0.1 mg/L,镍低于0.4 mg/L。

表1 原水水质及排放标准

Table 1 Raw water quality and discharge standards / (mg · L<sup>-1</sup>)

名称	范围	北京市水污染物综合排放标准 (DB 11/307—2013)表3	
pH <sup>*</sup>	2.5~4.5 <sup>*</sup>	6.5~9 <sup>*</sup>	
COD	476~965	500	
Cu	2.5~33.8	1	单位总排放口
Zn	1.5~7.5	1.5	
Mn	1.2~6.5	2	
Pb	8.1~21.6	0.1	
Ni	2.9~33.2	0.4	
Co	0.7~5.6	0.1	
Cr	0.1~0.3	0.5	车间或处理设施排放口
Cr <sup>6+</sup>	0.1~0.3	0.2	
As	0.2~0.7	0.1	
Cd	0.02~0.04	0.02	
Hg	0.002~0.008	0.002	

注: \*无单位。

### 1.2 试剂及材料

主要试剂及材料: FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O(工业级); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%); NaOH(工业级, 98%); 聚合氯化铝(工业级); 聚丙烯酰胺(阴离子型); 椰壳活性炭; 螯合树脂(CH-90Na, Tulsion, 美国。粒径0.3~1.2 mm, 总交换容量2.0 meq/mL (H<sup>+</sup>); 选择性去除二价金属离子顺序: Cu>Pb>Ni>Zn>Co>Cd>Fe>Mn>Mg>Ca>>Na)。

### 1.3 试验装置与工艺流程

试验工艺流程如图1所示,整个试验系统由原水槽、2个氧化反应槽、中和反应槽、絮混槽、斜管沉淀槽、中间水槽、活性炭柱、树脂柱、药剂配制和投加系统、原水泵、中间水泵、流量计、压力表和阀门等组成,并配置有pH监测、药剂自动投加、流量监测系统,装置通过PLC自动化系统控制运行。

工艺流程: 有机络合重金属废水首先在原水槽中

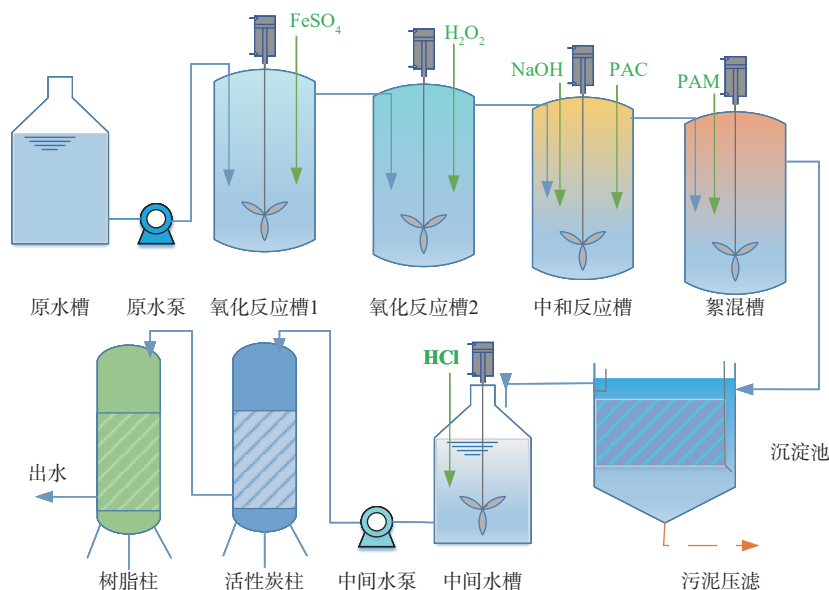


图1 “Fenton氧化+中和沉淀+树脂吸附”多屏障耦合工艺处理有机络合重金属废水流程图

Fig. 1 Schematic representation of the multi-barrier coupling process of Fenton oxidation, neutralization precipitation and resin adsorption for organic complex heavy metal wastewater treatment

混合进行均质调节,通过原水泵将其泵入氧化反应槽1(加入 $\text{FeSO}_4$ ,反应10 min),随后溢流进入氧化反应槽2(加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,反应30 min),氧化反应用于降解有机物并破除络合态重金属,出水溢流进入中和反应槽(加入碱液及聚合氯化铝,反应30 min),出水溢流进入絮凝槽(加入聚丙烯酰胺,反应10 min),出水溢流进入沉淀槽沉淀1.5 h,随后自流进入中间水槽(加入 $\text{HCl}$ ,调节pH至6~6.5),通过中间水泵将水泵入活性炭柱(进一步去除悬浮物、部分重金属及残留的氧化剂),随后进入树脂柱吸附,处理后产水排放入市政管网。

#### 1.4 分析项目及方法

在试验过程中,对处理系统进出水取样自测或送检,分析项目主要包括pH、COD、镍、钴、铅、铜、锌等。COD采用快速消解法自测(DR200消解仪,DR1900测定仪,美国哈希),重金属元素送至该企业测试公司检测(电感耦合等离子体质谱法,安捷伦ICP-MS7800),pH采用便携式多参数分析仪检测(HQ2100多参数电化学分析仪,美国哈希),羟基自由基采用电子顺磁共振仪(EPR)测定(ER070,德国Bruker)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验室探索试验

#### 2.1.1 中和pH条件优化

通过调节中和反应pH(8.0~10.5)考察pH对重金属去除效果的影响,由图2可见,pH升高显著提升了

重金属去除效率。当 $\text{pH} \geq 8.5$ 时,Cu、Zn浓度可降至排放限值以下( $\text{Cu} \leq 1.0 \text{ mg/L}$ , $\text{Zn} \leq 1.5 \text{ mg/L}$ );而Ni、Co、Pb需在更高碱性条件下去除, $\text{pH} = 10.0 \sim 10.5$ 时,Ni浓度可降至 $0.4 \text{ mg/L}$ 以下,Co和Pb接近 $0.1 \text{ mg/L}$ 限值。这表明在碱性条件下通过絮凝沉淀和共沉淀作用可有效去除大部分游离态重金属离子,而络合态重金属需进一步破络处理。因此,后续工艺将中和pH优化为10.0,以平衡处理效率与药剂成本。

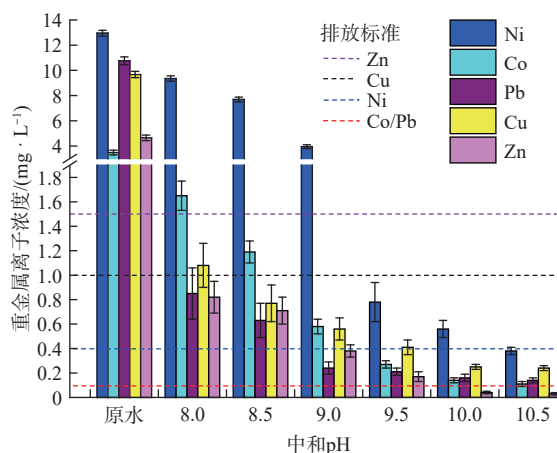


图2 中和pH条件优化

Fig. 2 Optimization of pH neutralization conditions

#### 2.1.2 Fenton氧化破络工艺优化

考察不同 $\text{FeSO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量时氧化破络效果,氧化反应后再投加 $\text{NaOH}$ 调节pH至10左右进行中和沉淀,结果见表2。

表2 氧化破络工艺条件优化

工艺条件	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	COD
原水	5.1	8.29	2.07	8.69	4.93	789
未氧化破络	1.39	0.27	<0.1	0.26	0.17	617
FeSO <sub>4</sub> (10%, 0.5 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.5 mL/L)	0.31	<0.1	<0.1	0.19	0.28	469
FeSO <sub>4</sub> (10%, 0.5 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1 mL/L)	0.36	<0.1	<0.1	0.14	0.19	364
FeSO <sub>4</sub> (10%, 1 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.2 mL/L)	0.97	<0.1	<0.1	0.42	0.14	467
FeSO <sub>4</sub> (10%, 1 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.4 mL/L)	0.55	<0.1	<0.1	0.12	0.16	412
FeSO <sub>4</sub> (10%, 2 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.2 mL/L)	0.89	0.1	<0.1	0.28	0.13	445
FeSO <sub>4</sub> (10%, 2 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.4 mL/L)	0.52	0.11	<0.1	0.36	0.11	386
FeSO <sub>4</sub> (10%, 4 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.2 mL/L)	0.73	<0.1	<0.1	0.35	0.1	346
FeSO <sub>4</sub> (10%, 4 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.4 mL/L)	0.61	0.13	<0.1	0.23	<0.1	306
FeSO <sub>4</sub> (10%, 8 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.2 mL/L)	0.94	<0.1	<0.1	0.19	<0.1	367
FeSO <sub>4</sub> (10%, 8 mL)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.4 mL/L)	0.78	<0.1	<0.1	0.17	<0.1	286

对比不同FeSO<sub>4</sub>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量的破络效果发现,仅采用中和沉淀时,出水COD(617 mg/L)、Ni(0.26 mg/L)、Pb(0.27 mg/L)和Co(0.17 mg/L)仍超标,表明原水中有有机物与重金属的强络合作用限制了传统沉淀工艺效能。引入Fenton氧化后,羟基自由基( $\cdot$ OH)通过破坏有机配体与重金属的络合键,显著提升了污染物去除率( $\cdot$ OH测定结果见图3)。优化参数为:FeSO<sub>4</sub>(10%)4 mL/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)0.2 mL/L、pH 3~4,此时出水COD降至346 mg/L, Ni、Co、Pb分别降至0.35、0.1和<0.1 mg/L,可达到排放标准。该结果与以往研究<sup>[10,15]</sup>一致,即Fenton氧化可高效降解络合结构并释放游离态重金属。

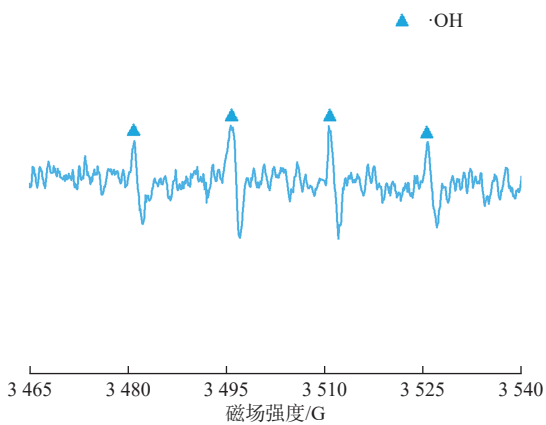


图3 DMPO捕获Fenton氧化过程中羟基自由基的EPR波谱图  
Fig. 3 EPR spectrum of hydroxyl radicals captured by DMPO in Fenton oxidation process

## 2.2 树脂吸附条件优化

由于实际运行过程中原水水质变化较大及氧化药剂无法随水质变化随时调整投加量,从稳定达标角度考虑,针对氧化-沉淀后可能残留的重金属(如Ni、Co、Pb等),进一步采用螯合树脂吸附作为深度处理屏障。

由图4可见,树脂对重金属的吸附效率受pH显著影响。当进水pH调至6.0~6.5时,树脂表面官能团(如亚氨基二乙酸)与重金属离子的螯合作用更强, Ni、Pb去除效果显著,可稳定达标;而pH>7.0时,因竞争吸附和羟基络合效应增强,树脂吸附效率下降,导致Pb超标。此现象与螯合树脂CH-90Na的吸附特性(最佳pH 3~5, pH 5~7次之)相符,验证了弱酸性条件对吸附的促进作用<sup>[16-18]</sup>。考虑排放标准(pH 6.5~9.0)与树脂吸附特性的权衡效应,树脂柱进水选择pH 6.0~6.5为宜。

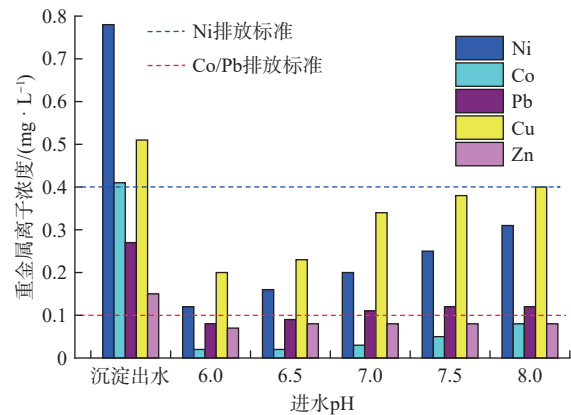


图4 树脂吸附条件优化

Fig. 4 Optimization of resin adsorption condition

## 2.3 耦合工艺优化条件下的处理效果

基于上述优化参数条件:FeSO<sub>4</sub>(10%)投加量4 mL/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)投加量0.2 mL/L、中和pH 10~10.5;树脂吸附pH 6.0~6.5,连续运行35 d(树脂再生周期约为35 d),考察耦合工艺的处理效果及连续运行稳定性,结果如表3所示。

结果表明,多屏障耦合工艺对复杂污染物展现出协同去除效应:COD由原水564~892 mg/L降至

表3 优化条件下耦合工艺连续运行处理效果

Table 3 Continuous operation treatment effect of coupled process under optimization conditions /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

项目	原水	出水	北京市水污染物综合排放标准 (DB 11/307—2013)表3	
pH <sup>+</sup>	2.9~4.2	6.68±0.15	6.5~9.0	
COD	564~892	145~269	500	
Cu	2.59~22.68	0.32±0.14	1.0	单位总排放口
Zn	1.61~5.87	0.16±0.08	1.5	
Mn	1.55~5.93	0.52±0.12	2.0	
Cl <sup>-</sup>	180~420	142~324	500	
TDS	410~1 400	254~890	1 600	
Pb	8.61~20.67	<0.1	0.1	
Ni	3.45~22.96	0.16±0.07	0.4	
Co	1.27~5.43	<0.1	0.1	
Cr	0.1~0.3	<0.1	0.5	车间或处理设施 排放口
Cr <sup>6+</sup>	0.1~0.3	<0.1	0.2	
As	0.2~0.7	<0.1	0.1	
Cd	0.02~0.04	<0.02	0.02	
Hg	0.002~0.008	<0.002	0.002	

注:误差棒表明误差范围( $n=35$ ); pH无单位。

145~269 mg/L, 去除率 $\geq 70\%$ , 主要归因于Fenton氧化对有机物的高效矿化; 中和沉淀可去除大部分游离态重金属离子, 螯合树脂吸附可去除残留的低浓度游离态或络合态重金属离子, 多种目标重金属离子浓度, 如Ni(0.16±0.07 mg/L)、Co(<0.1 mg/L)、Pb(<0.1 mg/L), 均低于DB 11/307—2013的限值, 达标率100%; 同时出水各项指标波动小, 稳定达到排放限值要求, 表明该耦合工艺通过动态适配水质波动具有显著的抗水质冲击能力。

#### 2.4 经济性分析

根据优化工艺参数, 按照2 m<sup>3</sup>/h处理规模对耦合工艺进行经济性分析。耦合工艺运行成本包含动力费与药剂费, 其中动力费包括水泵、搅拌机、药剂配制与投加系统、压滤机、中控系统等设备电耗, 运行费用2.79元/m<sup>3</sup>; 药剂费包括硫酸亚铁(投加量4 g/m<sup>3</sup>, 单价400元/t)、过氧化氢(投加量0.2 L/m<sup>3</sup>, 单价1 600元/t)、氢氧化钠(投加量0.4 kg/m<sup>3</sup>, 单价3 000元/t)、盐酸(5%)(投加量0.5 L/m<sup>3</sup>, 单价700元/t)、PAC(投加量150 g/m<sup>3</sup>, 单价1 200元/t)、PAM(投加量3 g/m<sup>3</sup>, 单价12 000元/t), 运行费用1.73元/m<sup>3</sup>。计算结果表明, 耦合工艺运行成本合计4.52元/m<sup>3</sup>, 比传统的硫化钠沉淀法成本降低30%以上, 且产泥量更少<sup>[19]</sup>。其中, Fenton试剂(FeSO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)与中和剂(NaOH)、HCl的药剂费占比约90%, 但通过参数优化(如减少H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量、将中和pH调控至10)进一步平衡了效率与经济性。该成本优势得益于多屏障协同作用减少了对单一高耗能环节的依赖, 提高了工艺运行稳定性。

### 3 结论

1) 提出的“Fenton氧化+中和沉淀+螯合树脂吸附”多屏障耦合工艺, 通过多屏障动态适配显著提升了复杂络合态重金属废水的处理效能。连续运行结果表明, 出水COD稳定降至145~269 mg/L, Ni、Co、Pb等目标重金属浓度(Ni: 0.16±0.07 mg/L; Co、Pb: <0.1 mg/L)均低于《北京市水污染物综合排放标准》(DB 11/307—2013)表3限值, 达标率100%, 系统表现出良好的抗水质波动性, 验证了工艺的可靠性与稳定性。

2) 通过试验确定的优化工艺参数为: 氧化破络段FeSO<sub>4</sub>(10%)投加量4 mL/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)投加量0.2 mL/L; 中和段pH 10~10.5、PAC投加量3 mL/L、PAM投加量3 mL/L; 树脂吸附段pH为6.0~6.5, 上述参数通过多屏障动态适配机制实现了污染物的分阶段高效去除, 对同类型高波动性实验废水处理工程具有良好的应用推广价值。

3) 经济性分析表明, 耦合工艺综合运行成本约为4.52元/m<sup>3</sup>, 且药剂与能耗分配合理(动力费2.79元/m<sup>3</sup>, 药剂费1.73元/m<sup>3</sup>), 具有较好的经济性。

#### 参考文献

- [1] 曹海峰. 络合态重金属废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(11): 14-17, 91.  
CAO H F. Research progress in the technologies for the treatment of wastewater containing complexed heavy metal[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(11): 14-17, 91.
- [2] ZHU Y, FAN W H, ZHOU T 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.
- [3] 张煜, 李俊杰, 葛哲令, 等. 铜火法冶炼废水处理实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(2): 111-117.  
ZHANG Y, LI J J, GE Z L, et al. Practice of treating wastewater from copper smelting by fire process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(2): 111-117.
- [4] 赵玄, 高文艳, 周曦琳, 等. 废水中络合态重金属形态、去除机制及净化技术研究进展[J]. 燕山大学学报, 2022, 46(4): 297-308.  
ZHAO X, GAO W Y, ZHOU X L, et al. Research progress on removal mechanisms and purification technology of heavy metal complexes in wastewater[J]. Journal of Yanshan University, 2022, 46(4): 297-308.
- [5] 李永辉, 陈国强, 邵立南. 黄金冶炼萃余液废水资源化及中和渣减量技术研究[J]. 有色金属工程, 2023, 13(2): 149-154.

- LI Y H, CHEN G Q, SHAO L N. Research on recycling of gold smelting raffinate wastewater and reduction technology of neutralization slag[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(2): 149-154.
- [6] 肖晓, 孙水裕, 严苹方, 等. 高效重金属捕集剂 EDTC 的结构表征及对酸性络合铜的去除特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 537-543.
- XIAO X, SUN S Y, YAN P F, et al. Structure characterization of highly-efficient heavy metal chelating agent EDTC and its removal of acid complex copper[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2): 537-543.
- [7] XU Z, SHAN C, XIE B H, et al. Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/persulfate and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: efficiency and mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 439-447.
- [8] GUAN Z J, GUO Y P, LI S P, et al. Decomplexation of heterogeneous catalytic ozonation assisted with heavy metal chelation for advanced treatment of coordination complexes of Ni[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732: 139223. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139223.
- [9] 杨世迎, 薛艺超, 王满倩. 络合态重金属废水处理: 基于高级氧化技术的解络合机制[J]. *化学进展*, 2019, 31(8): 1187-1198.
- YANG S Y, XUE Y C, WANG M Q. Complexed heavy metal wastewater treatment: decomplexation mechanisms based on advanced oxidation processes[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(8): 1187-1198.
- [10] AZIZ K H H, MUSTAFA F S. Advanced oxidation processes for the decontamination of heavy metal complexes in aquatic systems: a review[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024, 9: 100567. DOI: 10.1016/j.cscee.2024.100567.
- [11] FEI Y H, HU Y H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: a comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139077. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139077.
- [12] DHOKPANDE S R, DESHMUKH S M, KHANDEKAR A. A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127868. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127868.
- [13] 丁语馨, 杨正恒, 马晓明, 等. UV/Fe(III)工艺对络合态重金属的去除效果及机理[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2025, 47(1): 213-220.
- DING Y X, YANG Z H, MA X M, et al. Removal of heavy metal complexes by UV/Fe(III) process: performance and mechanism[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2025, 47(1): 213-220.
- [14] GUAN W, TIAN S C, CAO D, et al. Electrooxidation of nickel-ammonia complexes and simultaneous electrodeposition recovery of nickel from practical nickel-electroplating rinse wastewater[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 1230-1236.
- [15] ZHAO Z L, LIU Z K, WANG H J, et al. Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 238-245.
- [16] LI T, BIAN H K, WANG W, et al. Removal of low-concentration nickel in electroplating wastewater via incomplete decomplexation by ozonation and subsequent resin adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134923. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134923.
- [17] 罗凡, 董滨, 毕研斌, 等. 螯合树脂吸附金属阳离子的应用及其研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(1): 23-27.
- LUO F, DONG B, BI Y B, et al. Adsorbing of metal cation by chelating resin[J]. *Water Treatment Technology*, 2011, 37(1): 23-27.
- [18] DABROWSKI A, HUBICKI Z, PODKOSCIELNY P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2): 91-106.
- [19] 余雅旋, 宁寻安, 李仕文, 等. 硫酸亚铁法与硫化钠法处理络合铜废水的对比研究[J]. *四川环境*, 2009, 28(4): 23-27.
- YU Y X, NING X A, LI S W, et al. Comparison study on treatment of wastewater with copper in complex state by processes of ferrous sulfate and sodium sulfide[J]. *Sichuan Environment*, 2009, 28(4): 23-27.

## Multi-Barrier Coupling Process of Fenton Oxidation, Neutralization Precipitation, and Chelating Resin Adsorption for Efficient Treatment of Complex Heavy Metal Wastewater

ZHANG Kai, QIAO Jiyang, LIU Fengbiao, LIU Yanli

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

**Abstract:** The existing wastewater treatment process (neutralization and sedimentation+activated carbon filtration+arsenic removal resin adsorption) at a state-owned enterprise R & D center in the mining industry exhibits aging facilities and insufficient capacity for breaking complexes, leading to frequent heavy metal exceedance (such as nickel, cobalt, and lead) in the effluent. The treatment efficiency fails to meet the discharge limits specified in Table 3 of Beijing Comprehensive Emission Standards for Water Pollutants (DB 11/307—2013). To address these challenges, a multi-barrier coupling process of "Fenton oxidation+neutralization precipitation+chelating resin adsorption" was proposed. Using the enterprise's high-concentration organic complex heavy metal wastewater as the research subject, the treatment efficiency and operational stability of the coupled process were evaluated through parameter optimization and 35-day continuous operation, with an economic assessment conducted. The results demonstrate that the multi-barrier dynamic adaptation mechanism enable phased and efficient removal of pollutants. Fenton oxidation ( $\text{FeSO}_4$  dosage of 4 mL/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage of 0.2 mL/L, and pH value of 3–4) effectively degrades organic matter and disrupts organic-metal complexes, releasing free heavy metals. Subsequent neutralization precipitation (pH value of 10–10.5) removes over 90% of free heavy metals via coagulation and co-precipitation. Chelating resin adsorption (pH value of 6.0–6.5) further eliminates residual low-concentration free or complex heavy metal ions. During the 35-day operation, the effluent COD stabilizes at 145–269 mg/L, while concentrations of target heavy metals [Ni:  $(0.16\pm 0.07)$  mg/L, Co and Pb:  $<0.1$  mg/L] consistently comply with the regulatory limits, achieve a compliance rate of 100%. The system exhibits strong resilience against influent fluctuations, confirming the process reliability and stability. Economic analysis indicates that the integrated operating cost of the coupled process is approximately 4.52 ¥/m<sup>3</sup> (power cost: 2.79 ¥/m<sup>3</sup>; reagent cost: 1.73 ¥/m<sup>3</sup>), representing a 30% reduction compared to conventional sulfide precipitation methods. Additionally, sludge production is significantly reduced, attributed to the synergistic effects of multi-barrier mechanisms minimizing dependence on single high-energy-consuming steps. In conclusion, the proposed coupling process provides an efficient, cost-effective, and robust solution for treating high-variability organic complex heavy metal wastewater. Its successful implementation establishes a replicable framework for similar engineering applications, beneficial for the sustainable development in mining and metallurgical industries.

**Key words:** complex heavy metals; Fenton oxidation; neutralization precipitation; resin adsorption; operating cost