

电沉积法处理和回收废水中金属的研究进展

周杰¹ 李昕圆¹ 田民格² 延卫^{1,3} 张大敏⁴ 徐浩^{*1,3}

¹(西安交通大学环境科学与工程系, 西安 710049) ²(欣格瑞(山东)环境科技有限公司, 济宁 272000)

³(浙江西安交通大学研究院, 杭州 311200) ⁴(申迈(湖北)信息技术有限公司, 武汉 430074)

摘 要 重金属废水对人类健康和生物多样性构成威胁,废水中重金属的去除和回收至关重要。在众多处理技术中,电沉积技术由于具有清洁、用途广泛和高稳定性等特点在去除和回收废水中金属离子方面引起广泛关注。文献检索发现,近十余年关于电沉积法金属回收的研究呈上升趋势,表明电沉积技术仍然具有较高的关注度。然而,单一电沉积工艺存在较大的局限性,为提高电沉积过程中金属回收率并降低能耗,将其与其它工艺进行耦合十分必要。本文首先分析了影响电沉积法回收金属的核心要素,包括电极材料、电化学反应器设计、操作参数和水质类型等;进一步归纳和总结了电沉积与其它电化学法、膜工艺、超声以及吸附/萃取等其它工艺耦合的研究进展;最后,对目前电沉积法回收金属所面临的问题和挑战进行了讨论,并展望了电沉积法回收金属技术的未来发展方向。

关键词 金属废水; 电沉积; 金属回收; 耦合工艺; 评述

随着社会的不断发展与进步,越来越多的金属被应用于工业和日常生活中。采矿、金属电镀、电池、化肥工业和制革厂排放的废水中含有汞、镉、铅、锌、铜、镍和铬等有毒重金属化学物质^[1-2],具有生物毒性和不可降解性,严重威胁公众健康和自然生态系统^[3-8]。因此,在废水排放前对其进行有效处理至关重要^[6-8]。近年来,针对重金属废水处理已从污染修复逐步转向资源化^[9]。从废水中回收重金属不仅可以有效缓解环境污染,还可以开拓重金属的绿色来源,从工程和可持续发展角度都是有益的^[10-11]。

目前,从废水中回收金属资源通常采用化学沉淀、吸附/生物吸附和离子交换等多种技术^[12-16],但这些技术存在二次污染、试剂消耗量大和运行成本高等缺点。因此,随着从废水中回收金属资源的需求不断增长,使用一种更便宜、更高效和更环保的方法是十分必要的。

电化学法是一种清洁、用途广泛且稳定性高的技术。传统电化学去除金属离子主要以电絮凝技术为主,电絮凝产生氢氧化物絮凝体和金属氧化物^[17-18],但这个过程只是简单去除金属以达到水处理目的,忽略了废水中金属的价值,并产生二次污染。电沉积法是典型的电化学金属回收技术,可以高效和选择性地分离各种金属离子,将其从废水中回收,不仅可以有效消除水污染问题,还能回收金属资源,具有极佳的应用前景^[19-21]。电沉积法回收废水中金属的原理如图 1 所示,当施加电流时,阳极和阴极分别发生氧化和还原反应。电解液中的重金属离子在阴极被还原成金属单质或与阴极表面产生的 OH⁻ 形成氢氧化物,进而在阴极发生沉积,实现废水中金属的回收和再利用。

在 Web of Science(WOS)数据库中以“Electrodeposition”和“Metal recovery”为主题词进行检索,发现从 2013 年 1 月至 2022 年 12 月期间共发表相关文章 1057 篇;在中国知网数据库中,以“电沉积”和“回收”为主题词进行检索,从 2013 年 1 月至 2022 年 12 月期间共发表相关文章 438 篇,相关结果如图 2 所示,国内外关于电沉积金属回收方面的发文总量呈逐年上升趋势。整体来看,电沉积法作为一种使用广泛且潜力巨大的技术,近年来在国内外仍然有着较高的研究热度。

电化学技术经过多年发展,目前已经在金属回收领域取得较大成就。但是,以往综述大多是笼统地总结各种电化学技术对金属的回收^[20],或是仅集中于锂等特定金属元素^[22-23]及其它单一电化学技术的

2023-03-03 收稿; 2023-06-08 接受

国家自然科学基金项目(No. 52270078)、浙江省基础公益研究计划项目(No. LZ Y21E080003)和省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室(西安理工大学)开放研究基金项目(No. 2021KFKT-7)资助。

* E-mail: xuhao@xjtu.edu.cn

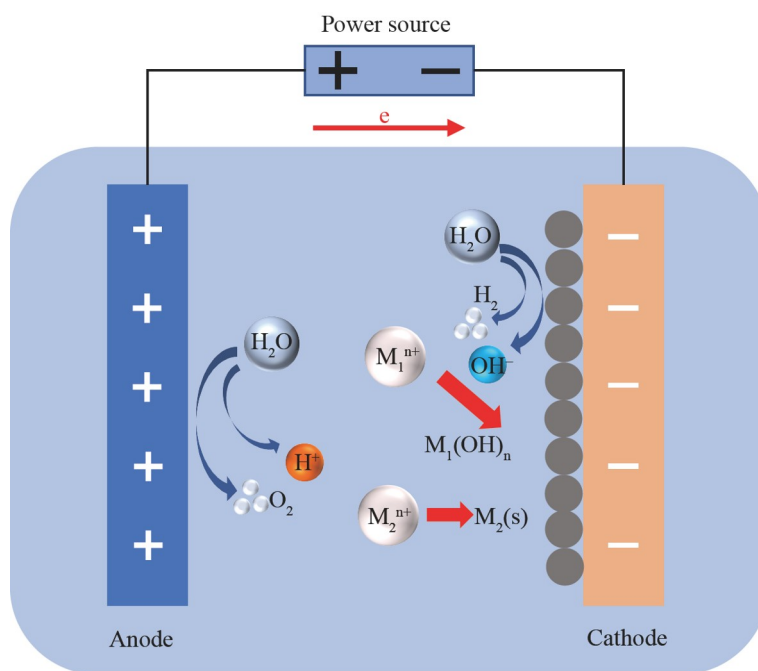


图1 电沉积原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrodeposition principle

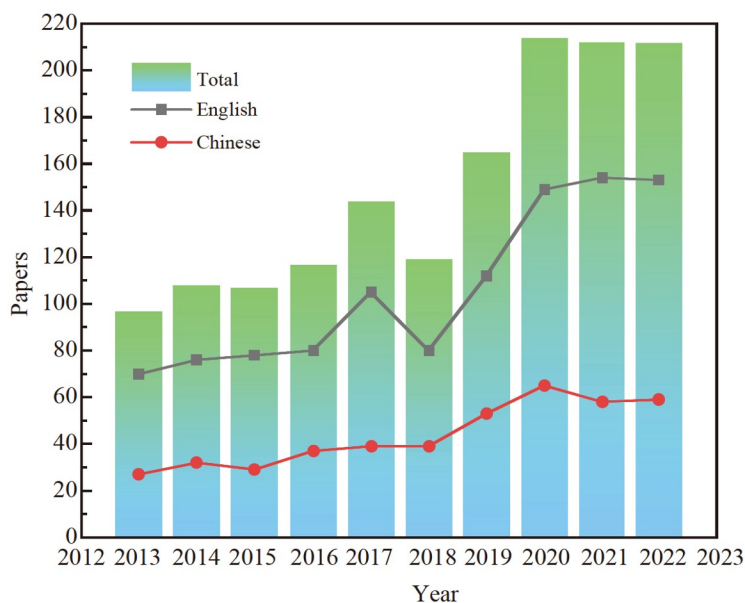


图2 2013年1月至2022年12月国内外电沉积金属回收相关领域发文量(英文文献:在Web of Science (WOS)数据库中以“Electrodeposition”和“Metal recovery”为检索主题词,中文文献:在中国知网数据库中“电沉积”和“回收”为检索主题词)

Fig.2 From January 2013 to December 2022, the number of papers published in the related fields of electrodeposition metal recovery at home and abroad (English papers: using “electrode position” and “metal recovery” as search keywords in the Web of Science (WOS) database, Chinese papers: using “electrodeposition” and “recovery” as search keywords in the China HowNet database)

金属回收^[24-25],缺乏对电沉积法去除和回收废水中多种金属离子的全面总结。本文首先总结了电沉积法回收金属的核心影响因素;其次,针对单一电沉积技术的局限性,对近五年内电沉积法与其它方法的耦合工艺在金属回收方面的最新进展进行分类归纳;最后,对电沉积法金属回收方面所遇到的问题和挑战进行梳理,并指出未来相关的研究方向和发展机遇。

1 电沉积法金属回收的影响因素

1.1 电极材料

电沉积过程的阴极由导电材料制成,如金属(如铜、铝和铂)、碳质材料(如石墨)、金属氧化物或不锈钢等。近年来,许多研究者将纳米技术应用于电极的改进,以提高电沉积工艺的性能。Liu 等^[26-27]将涂有单壁碳纳米管的不锈钢网电极(SWCNTs@SSN)作为阴极去除水溶液中的铅(Pb)。当 Pb^{2+} 初始浓度为 $20\sim 150\text{ mg/dm}^3$ 时,处理 90 min 后, Pb^{2+} 的去除效率达 97.2%~99.6%。然而,这种方法需要进一步扩大实验室条件以验证其可行性,尤其是对于实际废水的处理效果。相比之下,微孔材料(如网状玻璃碳 RVC)具有高比表面积,能够提高低浓度金属废水在电沉积时的传质效率^[28]。Ramalan 等^[29]采用间歇式反应器系统处理稀释的模拟 Pb^{2+} 溶液,在 210 min 内可去除 90%以上的 Pb^{2+} 。与多孔石墨相比, RVC 具有更快的沉积速率,是更好的阴极材料。同时, RVC 作为旋转圆柱电极(RCE)已应用于多项电沉积金属回收研究中,可增加 RCE 的活性面积,并提供更高传质率^[30]。在电沉积过程中,电极面积的大小和阴极金属沉积会限制沉积效率, Luan 等^[31]开发了一种多网格耦合阴极的电化学水软化系统,以解决工业循环冷却水系统的结垢问题。结果表明,耦合阴极由于其独特的多层结构而产生自协同效应,提高了电化学水软化系统的 Ca^{2+} 沉积率。Yang 等^[32]设计了一种栅栏阴极结构,防止阴极生成沉淀。阴极由一种诱导结晶材料隔开,用于分离 OH^- 的产生和结晶过程。在电流密度为 40 A/m^2 时, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的沉积率分别比传统阴极提高了 12.8%和 46.1%。当需要对特定的金属离子选择性去除和回收时,选择合适的阴极材料十分重要。高析氢过电位的阴极可以减少副反应(如析氢反应)。

阳极材料作为电化学技术的核心部件,直接影响工作效率和设备成本。阳极需选用不溶性电极材料,如不锈钢、石墨、铂或金属氧化物电极,其中,钛基体金属氧化物电极是常用的阳极材料。Guo 等^[33]研究了 4 种典型钛基金属氧化物电极(钛基 Ir/Ru 电极、钛基 Ir/Ta 电极、钛基 PbO_2 电极和钛基 Ti_4O_7 电极)在电化学除垢技术中的综合性能。结果表明,单位面积 Ti_4O_7 电极的 Ca^{2+} 沉积率最高, CaCO_3 单位重量能耗最低。Lei 等^[34]在考察 Pt、Pt-Ir 和 Ru-Ir 作为阳极处理含有 Ca^{2+} 和非正磷酸盐的废水时发现,阳极氧化作用是不可忽视的,其会在反应中将非正磷酸盐转化为正磷酸盐,使之随后在阴极与 Ca^{2+} 反应生成磷酸钙沉淀。其中, Ru-Ir 阳极析氧过电位较高,同时形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),因此对非正磷酸盐氧化效果也最好,在 168 h 内 Ca^{2+} 的去除率达到 43%。

阴极决定着电沉积的工艺性能,阳极则要求高导电性和耐用性,但有时阳极的催化氧化性能对电沉积反应也具有至关重要的作用。随着更多优质材料的开发,阴阳极材料的研发重点应在寻找更加廉价且来源丰富的电极材料上。

1.2 电化学反应器设计

反应器设计是电化学技术的核心^[35],每种设计都有各自的优势和缺陷。优秀的反应器应具有高传质速率、高电流效率、较大的单位体积活性表面积、低电解槽电压、均匀分布的电极电势和低维护成本等优点^[36]。因此,在设计经济有效的电化学反应器时,必须综合考虑进水水质与出水需求。Jin 等^[37]使用圆柱形湍流池(图 3A),从含 30 mg/L Cu^{2+} 的 1.0 mol/L HCl 溶液中成功地分离出 93.6%的 Cu^{2+} ,电流效率为 89.4%;采用常规电解槽只能以 20%的电流效率提取近 30%的 Cu^{2+} ,其中 40%~50%产物是不纯的 Cu_2O 和 CuCl_2 。Yu 等^[38]针对循环冷却水中 Ca^{2+} 去除开发了一种多级电沉积反应器(图 3B)。多级串联不仅显著降低了反应器内的返混、短流、死区和轴向分散,实现推流态,而且大幅提高了容积效率。反应器的沉积速率和电流效率分别高达 $71.1\text{ g}\cdot\text{m}^2/\text{h}$ 和 37.6%,而每千克 CaCO_3 能耗仅为 $3.17\text{ kW}\cdot\text{h}$ 。多级电沉积反应器实现了比传统反应器高得多的沉积速率和电流效率,同时能耗显著降低。经过长期运行后,多级电化学沉淀反应器仍能保持稳定的 Ca^{2+} 去除效率。更高效反应器的设计可以有效提高电沉积过程的传质效率,提高金属回收率并降低能耗。

1.3 水质类型

大多数关于电沉积的研究都被局限在实验环境下,通过严格控制实验条件,在特定电解槽内对金属离子进行去除,只有少数研究使用实际工业废水。目前,电沉积工艺主要应用于铜酞菁染料制造厂的

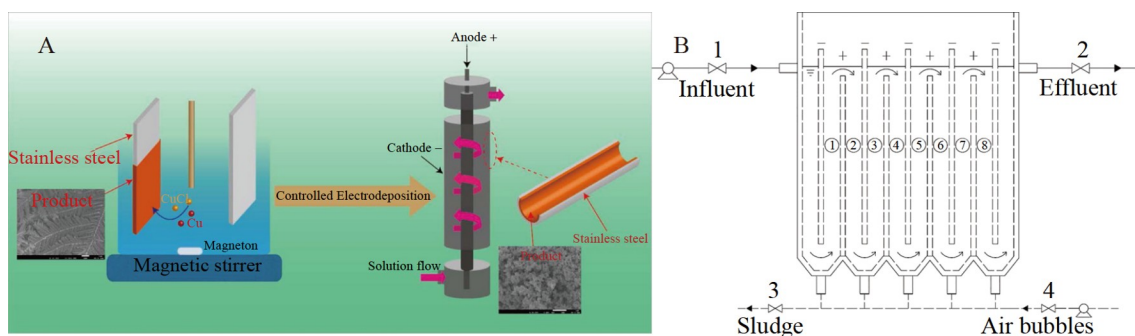


图3 (A)圆柱形湍流池电沉积铜原理图^[37]; (B)多级 Ca^{2+} 去除电沉积反应器实验装置图^[38]

Fig.3 (A) Schematic diagram of copper electrodeposition in cylindrical turbulent tank^[37]; (B) Experimental diagram of multi-stage Ca^{2+} removal electrodeposition reactor^[38]

生产废水^[39]、镀银废水^[40]和铜冶炼废水^[3]等的处理,很少有研究者将电沉积工艺应用于照相工业和电池制造行业等其它类型产业产生的废水处理研究中。

工业废水中通常含有几种不同浓度的阴阳离子。因此,在复杂多组分废水中,由于存在离子间竞争,电极或电解槽构型对金属离子的回收性能会产生严重影响。例如,镍铜电镀漂洗液不仅含有 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} ,还含有从沉淀物中携带的高溶解性杂质^[41]。为使电沉积过程更有效,需要在电沉积之前对废水过滤以去除悬浮固体。此外,电沉积法处理复杂工业废水时对金属离子的选择性非常重要。例如,镀金会产生大量含多种金属离子的含氰废水,主要成分为 100 mg/L Au 和 600 mg/L Cu,其次是 Ag、Ni 和 Zn^[42],电沉积法中合适的工作电位范围和电极材料是提高贵金属选择性回收的关键。Doulakas 等^[43]采用电沉积法回收处理含有 Cu、Pb、Cd 和 Zn 的高浓度氯化物溶液,结果表明,使用恒电位条件可以选择性电沉积纯度高于 99% 的 Cu、Pb、Cd 和 Zn。其中, Cu 和 Pb 的纯度均高于 99.5%, Cd 必须在较低的过电势下沉积以防止 Zn 沉积,但纯度也可达到 99% 左右。除此之外,其它离子成分与重金属的相互作用及其选择性还有待深入研究^[42]。

1.4 操作参数

1.4.1 电流密度

电流密度是影响电沉积效率的关键参数。适宜的电流密度在提高电流效率的同时增加反应速率和优化沉积状态。然而,对于不同类型的废水,应用电流密度范围差异很大,这主要是由于不同废水、污染物的性质和浓度不同所导致。提高电流密度可以加快电沉积的反应速率,但高电流将导致槽电压增大、能耗升高,甚至会缩短电极寿命。降低电流密度可以解决能耗成本问题,但会延长反应时间^[44]。Lei 等^[45]发现电流密度上升增强了金属离子向阴极的扩散并促进产生更多的 OH^- , Ca^{2+} 的去除率随电流密度上升而增加,电流密度从 1.9 A/m² 增大到 9.6 A/m² 时去除率从 41.7% 增加到 62.4%,并且产物结构可从非晶态转变为晶态(图 4A)。Clauwaert 等^[46]发现当电荷密度从 175 C/L 增加到 2237 C/L 时, Ca^{2+} 的去除效率从 80% 增加到 94%。电流密度超过一定值时,金属回收率将保持稳定。例如, Zhang 等^[47]将电流密度从 20 mA/cm² 提升至 30 mA/cm² 后, Ca^{2+} 的去除率仅从 35% 提升至 38%,其原因是电流密度达到 30 mA/cm² 后,溶液中 Ca^{2+} 含量太少,无法沉积;其次是阴极上形成的沉积层阻碍了 Ca^{2+} 向阴极表面扩散。虽然高电流密度可以提高去除率、缩短处理时间,但回收产品的纯度可能会降低,单位能耗增加,因此不宜采用过高的电流密度,应该综合考虑各种因素,确定最优的电流密度。

1.4.2 pH 值

pH 值是影响金属回收的决定性因素。在电化学反应中 pH 值分为局部 pH 值(阴极表面 pH 值)和整体 pH 值(溶液整体 pH 值)。电化学系统中,相对而言,局部 pH 值的影响比整体 pH 值更大,这是因为阴极处水分子电解会提高局部 pH 值并影响金属在阴极的沉积。研究结果证明,电极表面附近的 pH 值对电沉积过程中金属离子沉积具有重要影响^[48]。Lei 等^[49]发现溶液中和阴极表面的 pH 值存在明显差异。在电沉积过程中,根据法拉第定律,溶液 pH 值在 1 h 内从 8.2 下降到 7.4,而阴极表面的 pH 值从 8.2 上升

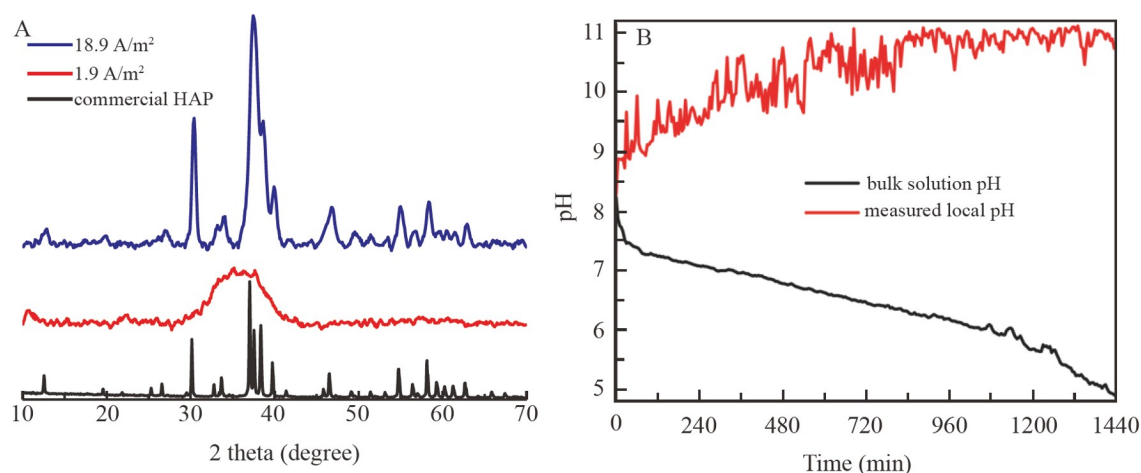


图4 (A)电流密度对电沉积回收产物形态的影响^[45]; (B)电沉积过程中溶液整体 pH 值与阴极表面的 pH 值的变化^[49]

Fig.4 (A) Effect of current density on the morphology of the products recovered by electrodeposition^[45]; (B) Changes of the overall pH value of solution and the pH value on cathode surface during electrodeposition^[49]

到 13.2(图 4B)。Lu 等^[50]将整体 pH 值控制在 5.1,此时无法形成 Ca-P,但从阴极仍然收集到了 Ca-P。这说明溶液整体 pH 值对阴极附近 pH 值的影响较小。尽管如此,溶液整体 pH 值仍然具有重要作用。冯雅丽等^[51]发现随着阴极处的 pH 值增大,电流效率先增大后减小。当 pH 值低于 6.0 时,析氢反应使电流效率最高,仅为 68.5%,电能消耗高达 5550 kW h/t;随着 pH 值增加,析氢反应受到抑制,在 pH 值为 7.3 时,电流效率最高可达到 92%左右,电能消耗降低至 4700 kW h/t;当 pH 值高于 7.3 时,易生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$,影响锰的回收纯度。由此可知,在电沉积过程中,由于沉积反应主要发生在阴极,因此阴极处 pH 值对于金属回收效率、能耗以及产物纯度都有较大影响。

1.4.3 运行模式

电沉积过程可采用序批循环模式或单次连续流模式进行,主要根据废水的特性和应用目的而定。序批循环模式中,废水连续多次流经电解槽,再循环使溶液更加均匀,可将废水中金属离子最大限度地回收。徐祺等^[52]采用双膜三室电解法,在阴极回收电解锰的同时阳极回收电解二氧化锰,阴阳极室和中隔室电解液分别由蠕动泵驱动循环流动(图 5A),在最佳操作条件下,阴极电流效率达 77.53%,阳极电流效率达 84.87%。在小型工业化处理废水中更适合采用序批循环模式运行,既不影响处理时间,又可以合理的能耗去除或回收金属。单次连续流模式由于其处理水量大,同样受到众多研究者关注。Guo 等^[33]采用单次连续流模式处理循环冷却水中的 Ca^{2+} (图 5B)时发现 Ca^{2+} 沉积率最高仅为 25%,金属去除率较低,但在反应器容积为 500 mL 的条件下,每小时处理水量可达 8 L。序批循环模式相比于单次连续流模式具有金属沉积效率高和反应过程更可控等优点,可用于废水深度处理和资源回收;而单次连续流模式特点在于处理水量大和对操作条件不敏感,更适合于废水预处理。在设计合理的单次连续流模式下,串联相同反应器在大规模应用中将更加经济和高效。

2 电沉积耦合工艺金属回收

电沉积法作为一种环境友好、用途广泛且稳定性高的技术,不仅可以消除水中金属污染问题,还能回收有价值的金属资源,因此在金属回收方面广泛应用。但是,随着社会发展,单一电沉积法已逐渐无法满足废水中金属离子的去除与回收需求。例如,常规电沉积法很难从金属络合物中直接回收金属,如果废水中金属浓度过低,则需要采用其它技术对废水进行浓缩预处理,以达到适宜进行电沉积回收的浓度,提高电流效率。由此可知,将电沉积工艺与不同电化学技术或其它类型技术进行耦合以产生协同作用,进而提高金属去除和回收效率是十分必要的。

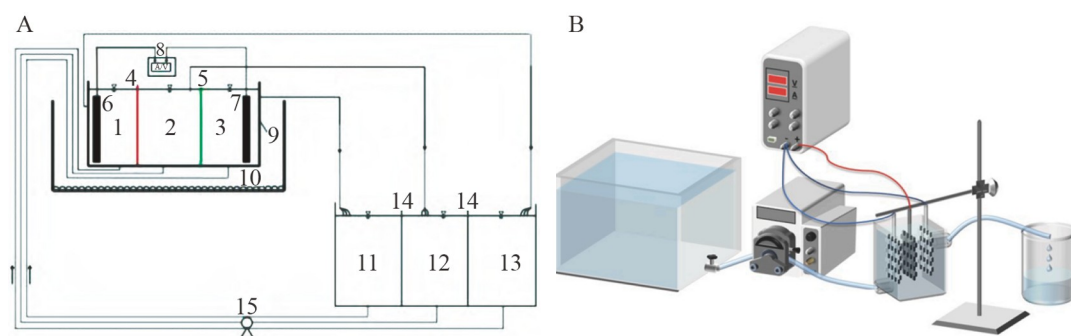


图5 (A) 双膜三室电沉积金属锰和电解二氧化锰序批循环式实验装置示意图(1-阳极室, 2-中隔室, 3-阴极室, 4-阳离子交换膜, 5-阴离子交换膜, 6-阳极板, 7-阴极板, 8-直流电源, 9-双膜三室电解槽, 10-数字恒温水浴, 11-阴极循环槽, 12-中隔室液体循环罐, 13-阳极液循环槽, 14-分隔区, 15-蠕动泵)^[52]; (B) 单次连续流模式电沉积法 Ca^{2+} 去除实验装置示意图^[33]

Fig.5 (A) Schematic diagram of sequential circulation experimental equipment for double-membrane three-chamber electrodeposition of metal manganese and electrolytic manganese dioxide (1-Anode chamber, 2-Intermediate chamber, 3-Cathode chamber, 4-Cation exchange membrane, 5-Anion exchange membrane, 6-Anode plate, 7-cathode plate, 8-DC constant voltage constant current power supply, 9-Double-membrane three-chamber electrolyzer, 10-Digital thermostat water bath, 11-Cathode circulation tank, 12-Intermediate liquid circulation tank, 13-Anode circulation tank, 14-Partition, 15-Peristaltic pump)^[52]; (B) Schematic diagram of experimental equipment for Ca^{2+} removal by single continuous flow mode electrodeposition^[33]

2.1 电沉积与其它电化学工艺耦合

2.1.1 电沉积耦合电催化氧化技术

电催化氧化技术(EO)是利用电极表面产生自由基($\cdot\text{OH}$)促使有机物氧化分解,实现污水处理,可以细分为直接氧化法和间接氧化法,前者在阳极表面及附近区域进行,后者则远离阳极表面^[53-54]。由于实际废水中存在大量的有机化合物,其中的金属为金属络合物,而非游离金属离子^[55-57],常规电沉积技术很难从金属络合物中直接回收金属。将电催化氧化和电沉积相结合可以有效回收金属络合物。Sun等^[58]制备了一种镍掺杂 PbO_2 阳极用于去除化学镀镍废水中的 Ni-EDTA 。1% Ni 掺杂促进了 Ni-EDTA 降解过程中的直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 氧化。在电流密度为 5 mA/cm^2 、流速为 45 mL/min 条件下, Ni-EDTA 和 Ni 的去除效率分别为 $96.5\% \pm 1.2\%$ 和 $52.1\% \pm 1.4\%$,能耗为 $2.6 \text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ 。Guan等^[59]采用电催化氧化-电沉积耦合工艺从镍氨络合物废水中回收 Ni ,在该系统中,电催化氧化在 90 min 内分解镍-氨络合物生成 Ni^{2+} 和游离 NH_3 ,然后, Ni^{2+} 被还原为 NiO 并沉积在阴极上, Ni 回收效率达 $85\%\sim 95\%$ 。碱性条件有利于 Ni 的回收和氨的去除,但在高 pH 值($\text{pH}>10.0$)条件下,阴极表面容易产生不溶性 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,从而影响 Ni 回收的纯度。这种耦合技术也可以应用于其它金属络合物的处理及金属回收。

2.1.2 电沉积耦合电渗析技术

电渗析(ED)是一种典型的离子富集技术^[60],在电化学耦合回收系统中,通常被用于预处理或后处理,起分离或浓缩的作用^[61]。Song等^[62]针对传统电解锰或二氧化锰存在能耗高、资源利用率低、环境污染严重等不足,提出了利用单膜双室电解法在阴极电沉积金属锰、阳极产生电解二氧化锰的新工艺。在最优参数下,金属锰和电解二氧化锰产率分别为 75.1% 和 23.6% ,能耗为 $5701 \text{ kW}\cdot\text{h/t}$ 。Jin等^[63]开发了一种离子膜电沉积法用于循环冷却水中 Ca^{2+} 的去除。与传统技术相比,离子膜电沉积 Ca^{2+} 去除技术利用价格低廉的离子交换膜代替昂贵的电极,在提高 Ca^{2+} 去除性能的同时,大幅降低了成本。该工艺运行稳定,沉淀速率高达 $64\sim 84.6 \text{ g}\cdot\text{h/m}^2$,为传统电沉积技术的 $1.2\sim 2.8$ 倍,每千克 CaCO_3 能耗仅为 $8.8\sim 12.0 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 。

2.2 电沉积与膜工艺耦合

膜工艺与电沉积法的耦合中值得关注的是膜电容去离子(MCDI)与电沉积的耦合, Wang等^[64]以活性炭纤维(ACF)为电极,通过控制 MCDI 过程中的外加电压,深入研究溶液中金属的吸附行为和金属的回收情况。结果表明, Cu^{2+} 去除涉及吸附和电沉积,在较高电压下, Cu^{2+} 被还原,并且由 $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ 组成的还原产物将减小有效表面积,导致电极性能严重下降,从而抑制了 Cu^{2+} 的吸附。在 0.8 V 电压下, Cu^{2+} 回

收率可达到 42.8%, 同步实现了海水脱盐和 Cu^{2+} 的回收。

另一类经常与电沉积法耦合用于资源回收的技术是以超滤(UF)、反渗透(RO)和正向渗透(FO)为代表的膜过滤技术。在从水溶液中分离金属方面, 超滤具有良好的应用前景, 电沉积技术是减轻膜污染和诱导金属沉淀的理想前处理工艺^[65], 因此 Wang^[66]等提出了一种电沉积和超滤耦合工艺, 从超滤浓缩液中回收金属。该耦合工艺通过生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 电化学诱导 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 沉淀, 再通过超滤膜过滤分离金属沉淀物, CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 最高纯度分别为 92% 和 64%。由于阳极室中有机物浓度显著降低, 膜污染大大减少。Camarillo 等^[67]将聚合物增强超滤技术(PEUF)与电沉积相结合, 使用水溶性聚合物通过超滤膜浓缩和回收 Cu^{2+} , 在 $\text{pH}=5.5$ 时, 99.5% 的 Cu^{2+} 被浓缩回收, 电沉积效率可达 99%, 处理后溶液中 Cu^{2+} 浓度低于 1 mg/L。这种耦合工艺回收铜并再生聚合物, 可用于后续 PEUF。

2.3 电沉积与吸附/萃取耦合

竞争离子干扰是电沉积回收金属时需要克服的技术瓶颈之一, 将电沉积法与选择性吸附或萃取技术相结合可有效去除干扰竞争离子, 实现特定金属资源的回收^[68]。

离子液体作为一类具有高电子迁移率的环境友好溶剂, 正逐渐被用于金属离子萃取领域, 以消除传统萃取过程中化学物质造成的潜在污染和损失。用于从混合废水中回收金属离子的离子液体萃取和电沉积耦合工艺相对成熟, 已报道的金属回收包括锶(Sr)、铯(Cs)^[69]、钯(Pd)^[70]、铀(U)^[71]、钕(Nd)^[72]、铟(In)^[73]和铂(Pt)^[12]等。Chen 等^[74]选择一种对 Pt^{4+} 具有高亲和力的新型混合离子液体, 并用其选择性地从含有 Rh^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的 HCl 溶液中提取 Pt^{4+} , 而后将含 Pt^{4+} 有机相进行电沉积, 混合离子液体可在电沉积过程中同步再生, 重新用于 Pt^{4+} 萃取, 并且萃取效率不会显著降低。电沉积过程中, 97% 以上的 Pt^{4+} 被还原为 Pt 单质。经过 3 次萃取-电沉积循环后, Pt^{4+} 的回收率仍保持在 95% 以上。

吸附对提高电沉积效率具有重要影响。通过吸附-电沉积耦合方法, 回收 Ni 时的电流效率高达 95.6%^[75], 还可以高纯度(96.38%)和低能耗(0.6 kW·h/kg Cu)从废水中回收 Cu^[76]。固定床树脂吸附可能无法实现上述选择性萃取, 但从成本和中试规模来看, 可以有效地从电镀废水中浓缩含有 Ni 和 Cu 等金属的溶液, 并结合电沉积进行回收^[74]。

2.4 电沉积与超声耦合

电荷转移和传质扩散是电沉积的两个主要过程, 降低扩散传递阻力是决定电沉积反应速度的主要因素, 在低浓度金属离子废水中尤为重要。超声波在溶液中产生空化泡, 在其崩灭瞬间能够引起一系列物理化学变化^[76], 使污染物降解^[12], 并可有效强化传质过程。考虑到超声引入会带来额外能量成本, 将超声与电沉积相结合以回收有价值的资源是一种很好的互补方式。

超声波可以通过空化破坏电极上的阻挡层, 提高金属去除和电沉积效率。Farooq 等^[77]将超声场引入电解槽, 研究其对水溶液中铜沉积的影响。结果表明, 超声场(35 kHz)能有效提高金属回收率(55.1%~94.6%)。超声波的协同效应在稀溶液(100 mg/L)中更明显, 这是因为金属离子可通过超声增强扩散作用加速扩散到阴极表面, 进而被去除和回收。在高浓度溶液中, 电极表面已有许多金属离子, 更多离子聚集则会增加碰撞机率, 降低沉积速度。超声场还可增强离子转移进而降低能耗。此外, 不同声波频率回收到的金属不同。Dong 等^[78]将兆声频率(500 kHz 或 1 MHz)声场与电沉积耦合使用, 提高水溶液中具有不同氧化还原电位的金属离子(Pd、Pb 和镓(Ga))的回收率。结果表明, 回收金属比例取决于金属离子类型和所使用的声波频率。其中, Pd 以金属形式回收, Pb 和 Ga 则在回收中或回收后被氧化。由于 Pb 和 Ga 本身都容易氧化, 高频超声波引起的强烈振动会导致沉积物从电极上脱落, 因此需要进一步研究氧化物产生的原因和改善沉积物的稳定性。

2.5 电沉积与其它工艺耦合

水处理技术的多样性为电沉积耦合工艺回收金属提供了更多可能性。除前述耦合工艺外, 其它工艺也可与电沉积法进行耦合, 以实现金属的高效去除和回收。电沉积法处理工业循环冷却水系统中 Ca^{2+} 水垢问题时效率相对较低, 这是因为电沉积过程产生的 Ca^{2+} 沉积物不能有效地沉积在阴极上, 进而流出了电化学反应器^[79]。针对此问题, Guo 等^[80]提出在电沉积后耦合诱导结晶系统, 通过过滤和拦截沉积物, 提高整体 Ca^{2+} 去除性能。在 Ca^{2+} 浓度为 300 mg/L、蠕动泵转速为 10 r/min、电流密度为 6 mA/cm² 以及

诱导结晶填料为人工沸石时,长期运行该系统, Ca^{2+} 去除效率为 15.0%~33.4%,远高于单一电沉积系统的处理效率(9.46%~18.07%)。在此基础上,进一步研究利用电沉积法与诱导结晶系统耦合去除和回收其它金属具有一定的意义。

使用电沉积法回收金属时一个潜在的问题是只有在特定价态下才能直接电沉积某些金属,如只有 Sb^{3+} 可以直接电沉积在阴极上^[81],而 Sb^{5+} 不能被电化学还原为金属 Sb。为实现 Sb^{5+} 的回收, Zhao 等^[81]提出使用紫外(UV)/亚硫酸盐辅助电沉积的方法,通过产生的水合电子先将 Sb^{5+} 还原为 Sb^{3+} ,然后在阴极将生成的 Sb^{3+} 电化学还原为金属 Sb。最佳条件下, Sb^{5+} 回收率可在 6 h 内达到 95%以上。

目前报道的电沉积金属回收耦合技术都是在增加工艺复杂度基础上提高金属回收率及电流效率等,很少能产生新资源或能源。Wang 等^[82]提出一种自主光电化学渗透系统(PECOS),该系统可在阳光照射发电的同时,从模拟金属负载的废水中回收多种金属。实验证明阳光照射的 PECOS 以 51 g/h/m^2 膜面积的速率从模拟含铜废水中回收铜,同时产电最大功率密度为 228 mW/m^2 。此外,由于光电化学反应产生的渗透压差, PECOS 通过以正向渗透(FO)流量为 $0.84 \text{ L/m}^2/\text{h}$ 的 FO 膜提取淡水来减少废水量。该技术可利用电化学渗透系统中的阳光从废水中回收多种资源。

表1 电沉积耦合工艺金属回收

Table 1 Metal recovery by electrodeposition coupling process

废水中金属 Metal in wastewater	耦合系统 Coupling system	废水类型 Wastewater type	回收产物 Recovered product	回收率 Recovery rate	能耗 Energy consumption	参考文献 Ref.
镍 Nickel	电氧化-电沉积 Electrooxidation- electrodeposition	化学镀镍废水 Electroless nickel plating wastewater	Ni	52.1%	2.6 kWh/m^3	[58]
镍 Nickel	电氧化-电沉积 Electrooxidation- electrodeposition	实际含镍氨络合物 废水 Actual nickel ammonia complex wastewater	Ni	85%~95%	0.11 kWh/kg Ni	[59]
锰 Manganese	电渗析-电沉积 Electrodialysis- electrodeposition	实际电解锰生产过程中的含锰废水 Manganese-containing wastewater in actual electrolytic manganese production process	Mn, MnO_2	75.1% and 23.6%	5701 kWh/t 进水 $5701 \text{ kWh/t inflow}$	[62]
钙 Calcium	电渗析-电沉积 Electrodialysis- electrodeposition	实验室配制的循环冷却水 Laboratory preparation of circulating cooling water	CaCO_3	—	$9\sim12 \text{ kWh/kg CaCO}_3$	[63]
钙、镁 Calcium and magnesium	超滤-电沉积 Ultrafiltration- electrodeposition	纳滤浓缩液 Nanofiltration concentrate	CaCO_3 , Mg(OH)_2	$600 \text{ g Ca}^{2+}/\text{m}^3$ $120 \text{ g Mg}^{2+}/\text{m}^3$	$0.306\sim0.659 \text{ kWh/m}^3$ 进水 $0.306\sim0.659 \text{ kWh/m}^3$ inflow	[66]
铂 Platinum	萃取-电沉积 Extraction- electrodeposition	含多种金属的 HCl 溶液 HCl solution containing various metals	Pt	95%~97%	—	[74]
铜 Copper	吸附-电沉积 Adsorption- electrodeposition	实验室配制的硫酸铜溶液 Laboratory preparation of copper sulfate solution	Cu	65%	0.6 kWh/kg Cu	[75]
铜 Copper	超声-电沉积 Ultrasonic- electrodeposition	实验室配制的硫酸铜溶液 Laboratory preparation of copper sulfate solution	Cu	94.6%	10 kWh/kg Cu	[77]

3 结论与展望

与其它传统技术相比,由于电化学法的选择性和高效性,电沉积金属回收具有明显技术优势。阴极影响电沉积性能,阳极氧化能力会对金属化合物沉积回收起到决定性作用,不同水质状况对金属回收效果有较大影响。作为电沉积法核心,优化反应器设计可有效提高电沉积过程传质效率和金属回收率。合适的电流密度和 pH 值能起到提升金属回收效率和降低能耗的效果,不同运行方式也有着对应工况。电沉积过程中,为突破单一电沉积工艺的局限性,与其它工艺进行耦合是必要的,表 1 所示为电沉积耦合工艺回收金属的情况汇总。本文对目前电沉积法回收金属所面临的问题和挑战进行了总结分析,并提出了今后的研究方向,以供进一步研究参考。(1)电极和反应器作为技术核心,开发具有更好沉积效果的专用阴极以及更好传质效果的反应器是目前重要的研究课题。将电沉积法与其它技术进行更恰当的耦合以获得更好回收性能和产品也是非常必要的。(2)现阶段电沉积回收稀土元素、贵金属和放射性元素等高附加值金属元素的研究不足。此外,对上述金属元素的去除回收主要以吸附法为主,应更多考虑应用电沉积法,以实现更有价值的金属回收。(3)大量研究报道都使用实验室配制的水样,与实际水质存在一定的偏差。为更贴近实际情况,应尽量使用实际废水或者在配制水样时尽可能还原实际废水中的各种离子及状态,以减少实验与实际应用的偏差。(4)现阶段实验室水处理规模太小,如何在控制最佳参数的同时扩大反应器规模值得深入探究。因此应在实验室采用真实废水验证其有效性后,再与企业合作进行示范,为实际废水处理提供依据与参考。(5)工艺的运行稳定性在实际应用中非常重要,许多研究仅能在较短周期内证明其具有高效性,而忽略了长期运行性能与可能产生的状况。因此研究者应更多关注工艺的长期运行稳定性,并提出相关措施以应对长期运行下可能产生的问题。(6)对电沉积法进行经济性核算,分别从建设成本、运行成本、维护成本、人力成本和回收产品价值等方面进行评估,以促进回收产品的有效利用,量化回收系统效益,使其更符合市场需求。

References

- [1] QASEM N A A, MOHAMMED R H, LAVAL D U. *npj Clean Water*, 2021, 4(1): 52.
- [2] VIKRANT K, KIM K H. *Chem. Eng. J.*, 2019, 358: 264-282.
- [3] BASHA C A, SOMASUNDARAM M, KANNADASAN T, LEE C W. *Chem. Eng. J.*, 2011, 171(2): 563-571.
- [4] MANSOORIAN H J, MAHVI A H, JAFARI A J. *Sep. Purif. Technol.*, 2014, 135: 165-175.
- [5] LU J, LI Y, YIN M, MA X, LIN S. *Chem. Eng. J.*, 2015, 267: 86-92.
- [6] JANSONE-POPOVA S, MOINEL A, SCHOTT J A, MAHURIN S M, POPOVS I, VEITH G M, MOYER B A. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, 53(2): 878-883.
- [7] ZHANG Y, XIONG Z, YANG L, REN Z, SHAO P, SHI H, XIAO X, PAVLOSTATHIS S G, FANG L, LUO X. *Water Res.*, 2019, 166: 115076.
- [8] ANITO D A, WANG T X, LIU Z W, DING X, HAN B H. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 400: 123188.
- [9] YIN X, SHAO P, DING L, XI Y, ZHANG K, YANG L, SHI H, LUO X. *Environ. Sci.: Nano*, 2019, 6(11): 3307-3315.
- [10] LAI W, ZHANG K, SHAO P, YANG L, DING L, PAVLOSTATHIS S G, SHI H, ZOU L, LIANG D, LUO X. *J. Hazard. Mater.*, 2019, 379: 120791.
- [11] VÖRÖSMARTY C J, MCINTYRE P B, GESSNER M O, DUDGEON D, PRUSEVICH A, GREEN P, GLIDDEN S, BUNN S E, SULLIVAN C A, LIERMANN C R, DAVIES P M. *Nature*, 2010, 468(7321): 334.
- [12] DONG S, WANG B, LIU X, WANG L, ZHAN J, QAYUM A, JIAO X, CHEN D, WANG T. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(1): 293-300.
- [13] GUO J, WU Y, WANG Z, YU J, LI J R. *J. Mater. Sci.*, 2022, 57(24): 10886-10911.
- [14] LIU F, YOU S, WANG Z, LIU Y. *J. ACS ES&T Eng*, 2021, 1(9): 1342-1350.
- [15] DARWISH A S, ZEWAHL T M, YOUSEF N S, EL-TAWAIL Y A. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2015, 47: 171-176.
- [16] GALLOUX J, CHEKLI L, PHUNTSO S, TIJING L D, JEONG S, ZHAO Y X, GAO B Y, PARK S H, SHON H K. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 152: 94-100.
- [17] WALSH F C, PONCE DE LEON C. *Trans. IMF*, 2014, 92(2): 83-98.
- [18] WANG Q, WEI W, GONG Y, YU Q, LI Q, SUN J, YUAN Z. *Sci. Total Environ.*, 2017, 587-588: 510-521.
- [19] REN Y, ZHENG W, DUAN X, GOSWAMI N, LIU Y. *J. Environ. Funct. Mater.*, 2022, 1(1): 10-20.
- [20] YANG L, HU W, CHANG Z, LIU T, FANG D, SHAO P, SHI H, LUO X. *Environ. Int.*, 2021, 152: 106512.

- [21] MAAROF H I, DAUD W M A W, AROUA M K. *Rev. Chem. Eng.*, 2017, 33(4): 359-386.
- [22] WANG J, YUE X, WANG P, YU T, DU X, HAO X, ABUDULA A, GUAN G. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2022, 154: 111813.
- [23] ZAVAHIR S, ELMAKKI T, GULIED M, AHMAD Z, AL-SULAITI L, SHON H K, CHEN Y, PARK H, BATCHELOR B, HAN D S. *Desalination*, 2021, 500: 114883.
- [24] JIN W, ZHANG Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8(12): 4693-4707.
- [25] JUVE J M A, CHRISTENSEN F M S, WANG Y, WEI Z. *Chem. Eng. J.*, 2022, 435: 134857.
- [26] LIU Y X, WU X Y, YUAN D X, YAN J M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2013, 88(12): 2193-2200.
- [27] LIU Y X, YAN J M, YUAN D X, LI Q L, WU X Y. *Chem. Eng. J.*, 2013, 218: 81-88.
- [28] WALSH F C, ARENAS L F, DE LEÓN C P, READE G W, WHYTE I, MELLOR B G. *Electrochim. Acta*, 2016, 215: 566-591.
- [29] RAMALAN N H M, KAROONIAN F S, ETESAMI M, WEN-MIN S, HASNAT M A, MOHAMED N. *Chem. Eng. J.*, 2012, 203: 123-129.
- [30] ALMAZÁN-RUIZ F J, CABALLERO F V, CRUZ-DÍAZ M R, RIVERO E P, GONZÁLEZ I. *Electrochim. Acta*, 2012, 77: 262-271.
- [31] LUAN J, WANG L, SUN W, LI X, ZHU T, ZHOU Y, DENG H, CHEN S, HE S, LIU G. *Sep. Purif. Technol.*, 2019, 217: 128-136.
- [32] YANG Q, XU L, HE Q, WU D. *Water Res.*, 2022, 209: 117893.
- [33] GUO Y, XU Z, GUO S, CHEN S, XU H, XU X, GAO X, YAN W. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 261: 118304.
- [34] LEI Y, SAAKES M, VAN DER WEIJDEN R D, BUISMAN C J N. *Water Res.*, 2020, 169: 115206.
- [35] YUAN Meng-Meng, XU Hao, YAN Wei. *J. Environ. Eng.*, 2018, 36(7): 1-5, 76.
袁孟孟, 徐浩, 延卫. *环境工程*, 2018, 36(7): 1-5, 76.
- [36] BAGHBAN E, MEHRABANI-ZEINABAD A, MOHEB A. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 97-105.
- [37] JIN W, SU J, ZHENG S, LEI H. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(12): D723-D728.
- [38] YU Y, JIN H, QUAN X, HONG B, CHEN X. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58(1): 461-468.
- [39] CHELLAMMAL S, RAGHU S, KALAISELVI P, SUBRAMANIAN G. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 180(1-3): 91-97.
- [40] SU Y, LI Q, WANG Y, WANG H, HUANG J, YANG X. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 170(2-3): 1164-1172.
- [41] ORESCANIN V, KOLLAR R, MIKELIC I L, NAD K. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst Environ. Eng.*, 2013, 48(11): 1450-1455.
- [42] SPITZER M, BERTAZZOLI R. *Hydrometallurgy*, 2004, 74(3-4): 233-242.
- [43] DOULAKAS L, NOVY K, STUCKI S, COMNINELLIS C. *Electrochim. Acta*, 2000, 46(2-3): 349-356.
- [44] WAGLE D, LIN C J, NAWAZ T, SHIPLEY H J. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, 8(1): 103595.
- [45] LEI Y, SAAKES M, VAN DER WEIJDEN R D, BUISMAN C J N. *Chem. Eng. J.*, 2018, 342: 350-356.
- [46] CLAUWAERT P, DE PAEPE J, JIANG F, ALONSO-FARIÑAS B, VAIPOULOU E, VERLIEFDE A, RABAEY K. *Water Res.*, 2020, 169: 115263.
- [47] ZHANG Q, BA X, LIU S, LI Y, CAI L, SUN H, JIANG B. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 272: 118895.
- [48] LEI Y, SONG B, SAAKES M, VAN DER WEIJDEN R D, BUISMAN C J N. *Water Res.*, 2018, 142: 10-17.
- [49] LEI Y, SONG B, VAN DER WEIJDEN R D, SAAKES M, BUISMAN C J N. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(19): 11156-11164.
- [50] LU X, ZHAO Z, LENG Y. *J. Cryst. Growth*, 2005, 284(3-4): 506-516.
- [51] FENG Ya-Li, WANG Wei-Da, LI Hao-Ran, YANG Zhi-Chao, BI Si-Chao. *J. Cent. South Univ. (Sci. Technol.)*, 2014, 45(7): 2157-2163.
冯雅丽, 王维大, 李浩然, 杨志超, 毕昶超. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014, 45(7): 2157-2163.
- [52] XU Qi, WANG San-Fan, SUN Bai-Chao. *Mater. Rev.*, 2020, 34(14): 14016-14022.
徐祺, 王三反, 孙百超. *材料导报*, 2020, 34(14): 14016-14022.
- [53] HOU Hai-Meng, QI Guo-Shu, LI Bao-Lei. *China Water Wastewater*, 2022, 38(19): 82-85.
侯海盟, 祁国恕, 李宝磊. *中国给水排水*, 2022, 38(19): 82-85.
- [54] HUANG Li, WAN Yu-Shan, CAI Qiang, ZHU Jian-Long, HUANG Can-Can, ZHU Yin, ZHANG Bin. *Chin. J. Environ. Eng.*, 2016, 10(2): 593-598.
黄利, 万玉山, 蔡强, 朱建龙, 黄灿灿, 诸寅, 张滨. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 593-598.
- [55] YANG S, XUE Y, WANG M. *Prog. Chem.*, 2019, 31(8): 1187-1198.
- [56] HUA M, ZHANG S, PAN B, ZHANG W, LV L, ZHANG Q. *J. Hazard. Mater.*, 2012, 211-212: 317-331.
- [57] KURNIAWAN T A, CHAN G Y S, LO W H, BABEL S. *Chem. Eng. J.* 2006, 118: 83-98.
- [58] SUN Y, ZHANG C, RONG H, WU L, LIAN B, WANG Y, CHEN Y, TU Y, WAITE T D. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 424: 127655.

- [59] GUAN W, TIAN S, CAO D, CHEN Y, ZHAO X. *Electrochim. Acta*, 2017, 246: 1230-1236.
- [60] WANG C, LI T, YU G, DENG S. *Chemosphere*, 2021, 263: 128208.
- [61] CHEN Q B, WANG J, LIU Y, ZHAO J, LI P F, XU Y. *Water Res.*, 2021, 201: 117335.
- [62] SONG X, ZHOU J, SHUI B, WANG S, WU N. *Electrochemistry*, 2021, 89(5): 447-454.
- [63] JIN H, YU Y, CHEN X. *J. Membr. Sci.*, 2020, 597: 117639.
- [64] WANG C, CHEN L, LIU S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 548: 160-169.
- [65] ACOSTA-SANTOYO G, LLANOS J, RASCHITOR A, BUSTOS E, CAÑIZARES P, RODRIGO M A. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 237: 116366.
- [66] WANG J, TANG X, LIANG H, BAI L, XIE B, XING J, WANG T, ZHAO J, LI G. *J. Membr. Sci.*, 2020, 602: 117953.
- [67] CAMARILLO R, LLANOS J, GARCÍA-FERNÁNDEZ L, PÉREZ Á, CAÑIZARES P. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, 70(3): 320-328.
- [68] LI T, XIAO K, YANG B, PENG G, LIU F, TAO L, CHEN S, WEI H, YU G, DENG S. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 2019, 13(6): 91.
- [69] CHEN P Y. *Electrochim. Acta*, 2007, 52(17): 5484-5492.
- [70] JAYAKUMAR M, VENKATESAN K A, SRINIVASAN T G, VASUDEVA RAO P R. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39(10): 1955-1962.
- [71] GIRIDHAR P, VENKATESAN K A, SUBRAMANIAM S, SRINIVASAN T G, VASUDEVA RAO P R. *J. Alloys Compd.*, 2008, 448(1-2): 104-108.
- [72] MATSUMIYA M, YAMADA T, KIKUCHI Y, KAWAKAMI S. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2016, 34(6): 522-534.
- [73] MATSUMIYA M, SUMI M, UCHINO Y, YANAGI I. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, 201: 25-29.
- [74] CHEN M, LI S, JIN C, SHAO M, HUANG Z. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 259: 118204.
- [75] ROMERO-CANO L A, GARCÍA-ROSETO H, BALDENEGRO-PÉREZ L A, MARÍN F C, GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ L V. *J. Environ. Eng.*, 2020, 146(9): 04020100.
- [76] HUNG H M, LING F H, HOFFMANN M R. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(9): 1758-1763.
- [77] FAROOQ R, WANG Y, LIN F, SHAUKAT S F, DONALDSON J, CHOUHDARY A J. *Water Res.*, 2002, 36(12): 3165-3169.
- [78] DONG B, FISHGOLD A, LEE P, RUNGE K, DEYMIER P, KESWANI M. *J. Hazard. Mater.*, 2016, 318: 379-387.
- [79] XU Hao, YUAN Meng-Meng, LUO Qing-Lin, YANG Hong-Hui, YAN Wei, LIU Yun-Peng, ZHANG Wen-Long. *Ind. Water Treat.*, 2019, 39(7): 37-41.
徐浩, 袁孟孟, 罗清林, 杨鸿辉, 延卫, 刘云鹏, 张文龙. *工业水处理*, 2019, 39(7): 37-41.
- [80] YIFEI G, ZHICHENG X, SIYUAN G, JIANYI L, HAO X, XING X, XIAN G, WEI Y. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, 284: 120268.
- [81] YANG J, WU Y. *Hydrometallurgy*, 2014, 143: 68-74.
- [82] WANG C, SUN M, ZHAO Y, HUO M, WANG X, ELIMELECH M. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, 55(1): 604-613.

Research Progress on Treatment and Recovery of Metals in Wastewater by Electrodeposition

ZHOU Jie¹, LI Xin-Yuan¹, TIAN Min-Ge², YAN Wei^{1,3}, ZHANG Da-Min⁴, XU Hao^{*1,3}

¹(Department of Environmental Science Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

²(Scientific Green (Shandong) Environmental Technology Co. Ltd., Jinining 272000, China)

³(Research Institute of Xi'an Jiaotong University, Zhejiang, Hangzhou 311200, China)

⁴(Shen Mai (Hubei) Information Technology Co. Ltd., Wuhan 430074, China)

Abstract Heavy metal wastewater poses a threat to human health and biodiversity. Among the treatment techniques, electrodeposition technique has attracted much attention in the removal and recovery of metal ions in wastewater because of its cleanliness, wide range of uses and high stability. It is found that the papers on metal recovery by electrodeposition at home and abroad have shown an upward trend in the past decade, indicating that electrodeposition technique is still one of the hotspots in current study and has great research potential in

wastewater treatment. However, the single electrodeposition process has great limitations, so it is necessary to couple it with other processes to improve metal recovery and reduce energy consumption. In this paper, the core factors affecting metal recovery by electrodeposition were analyzed, including electrode material, electrochemical reactor design, operation parameters and influent quality. Then, the research progress on the coupling of electrodeposition with other electrochemical methods, membrane process, ultrasound, adsorption/extraction and other processes was further summarized. Finally, the problems and challenges of metal recovery by electrodeposition were discussed, and the future development direction of metal recovery by electrodeposition was put forward.

Keywords Metal wastewater; Electrodeposition; Metal recovery; Coupling process; Review

(Received 2023-03-03; accepted 2023-06-08)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52270078), the Basic Public Welfare Research Program of Zhejiang Province (No. LZY21E080003) and the Open Research Fund of the State Key Laboratory of Ecological Water Conservancy in the Arid area of Northwest China (Xi'an University of Technology) (No. 2021KFKT-7).