

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201704088

铁铜微电解处理 Cu^{2+} -EDTA 溶液及其机理研究

陈志强, 别旭峰, 温沁雪

(城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘要: 电镀废水中常含有 EDTA 等络合剂, 部分重金属呈现络合态, 这给重金属的去除带来了极大的挑战. 微电解法处理络合废水破络效果好, 成本低廉. 为此, 采用铁铜微电解法处理 EDTA 络合铜溶液, 通过微电解过程的金属离子变化及沉淀物红外光谱分析可知, 在微电解过程中主要变化为铁屑溶解、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 质量浓度升高、 Cu^{2+} 质量浓度降低, 并伴随 EDTA 质量浓度略微下降和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀生成; 采用 MINTEQA2 软件模拟 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 与 EDTA 的络合形态分布, 发现加入 Fe^{3+} 能使 EDTA 与 Cu^{2+} 解络, Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 摩尔比越大, pH 越低, 解络效果越好; 在碱性条件下加入 Fe^{2+} 能使 EDTA 与铜解络. Fe^{2+} 与 Cu^{2+} 摩尔比越大, pH 越高, 解络效果越好. 结合实验和模拟结果可以明确 Fe^{3+} 在酸性条件下的解络作用和铁屑对游离态 Cu^{2+} 的还原作用是微电解去除 Cu^{2+} -EDTA 的主要原因.

关键词: 微电解; EDTA; 络合; Visual MINTEQA2; 破络机理

中图分类号: X781.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2018)08-0033-06

Mechanism of treating Cu^{2+} -EDTA solution by iron-copper microelectrolysis

CHEN Zhiqiang, BIE Xufeng, WEN Qinxue

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: Electroplating wastewater often contains such complex agents as EDTA and some heavy metals exist in complexing form, which present great challenge for heavy metal removal. Given the low cost and satisfying effect of microelectrolytic method in processing complex wastewater, iron-copper microelectrolysis was adopted to treat the EDTA complex copper solution. Analysis of the change of metal ions and the infrared spectrum of the precipitates during microelectrolysis showed that the major changes occurred were iron dissolution, increased concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} , decreased Cu^{2+} concentration, accompanied by a slight decrease in EDTA concentration and the formation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitate. MINTEQA2 software was used to simulate the complex morphological distribution. The results show that the addition of Fe^{3+} can make Cu^{2+} into a free state. The larger the $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ is, the lower the pH is, hence the better the removal effect. The addition of Fe^{2+} under alkaline conditions can make Cu^{2+} become $\text{Cu}(\text{OH})_2$. The greater the $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ is, the higher the pH is, the better the removal effect. Combining with the experimental and simulation results, it can be concluded that the desorption of Fe^{3+} under acidic conditions and the reduction of free Cu^{2+} by iron scrap are the main reasons for the removal of Cu^{2+} -EDTA by microelectrolysis.

Keywords: microelectrolysis; EDTA; complex; Visual MINTEQA2; mechanism

乙二胺四乙酸(EDTA)是一种非常重要的络合剂,被广泛应用于印刷电路板工厂的化学镀铜工艺中^[1]. 电镀废水中常含有高质量浓度的铜离子,与 EDTA 形成一种六配位的八面体结构^[2]. EDTA 络合铜在 pH 为 0~14 均能保持相对稳定,给铜离子的去除带来了极大的难度. 同时,EDTA 还是一种难降解化合物,虽然没有生物毒性,但是能结合水体中的重金属,具有潜在的水环境风险. 近年来,废水中的 EDTA 络合态金属处理引起了广泛关注. 常用的处

理技术主要有硫化物沉淀法^[3]、吸附法^[4]、离子交换法^[5]、电化学氧化^[6]、电混凝^[7-8]、光催化降解^[9-10]等,但它们对 EDTA 络合废水的处理存在处理效果差、处理成本高等问题,难以在工业市场普及,因此,需要开发一种低廉有效的络合废水处理技术.

鞠峰等^[11]采用铁炭微电解法处理 EDTA 络合铜溶液,取得了较好的处理效果, Cu^{2+} -EDTA 的去除机理可能包括置换-沉淀作用和电混凝作用. 鞠峰等的另一项研究^[12]采用铁炭微电解生成富含 Fe^{2+} 的出水用于吸附和共沉淀 Cu^{2+} -EDTA,取得了很高的铜离子去除率,但是没有清晰地阐明铜离子的去除过程以及 EDTA 的变化情况. 虽然大量文

收稿日期: 2017-04-20

基金项目: 国家水体污染控制专项(2013ZX07201007-003)

作者简介: 陈志强(1974—),男,博士,教授,博士生导师

通信作者: 陈志强, czqh@163.com

献^[13-15]开展了微电解破络效能的研究,但对于微电解的破络除铜机理还不够清晰,也较少涉及反应过程中 EDTA 的降解情况与 EDTA 的络合形态分布研究,本文使用 Visual MINTEQ 3.1 软件模拟了金属离子与 EDTA 在不同 pH 条件下的络合形态分布,并研究了两种不同金属离子对 EDTA 的竞争关系,为微电解处理 Cu^{2+} -EDTA 的机理提供了理论依据,该方面的研究将益于指导微电解破络技术的工程应用。

1 实 验

1.1 材料与试剂

废铁屑取自哈尔滨工业大学金工实习车间,废铜屑取自天津安鑫钢铁加工厂,颗粒活性炭购自天津科密欧化学试剂有限公司, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、盐酸、硝酸、铁粉均为分析纯。

铁屑使用前先用 18 目和 300 目筛子进行筛选,然后用 10% NaOH 浸泡 30 min 以去除表面油污,再用 2% HCl 冲洗 5 min 以去除表面氧化物,风干后密封保存。颗粒活性炭也用 18 目和 300 目筛子进行筛选。

1.2 Cu^{2+} -EDTA 母液的配制

将 2.289 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 5.862 g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶解至 2 L 容量瓶中作为 Cu^{2+} -EDTA 的母液,此时 Cu^{2+} 质量浓度为 1.0 g/L,静置 24 h 使 Cu^{2+} 和 EDTA 充分络合,使用时稀释适当倍数。

1.3 实验方法

采用 150 mL 锥形瓶作为微电解反应器。将一定质量的铁屑和铜屑加入装有 100 mL 50.0 mg/L Cu^{2+} -EDTA 溶液的锥形瓶中,置于恒温振荡器中进行反应,振荡速率为 170 r/min,在稀释 Cu^{2+} -EDTA 溶液时使用 1 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至适当条件。所有批式实验均在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下进行并且暴露在空气中。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 吸附共沉淀实验在 15 mL 离心管中进行。向离心管中加入 10 mL 50 mg/L Cu^{2+} -EDTA 溶液,然后加入一定量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 使其溶解,再加入一定量 NaOH 调节 pH 为 9 左右,完全沉淀后取上清液过 0.45 μm 滤膜测铜离子质量浓度,另取上清液测 TOC。

1.4 分析方法

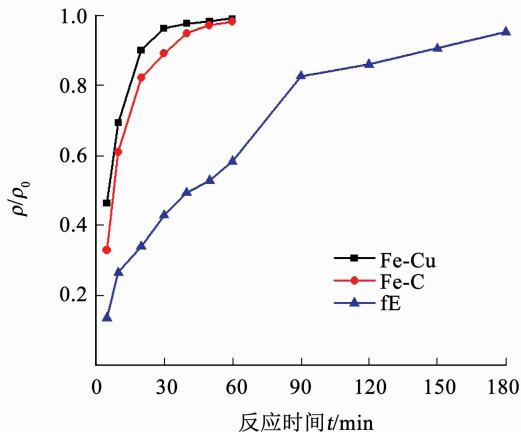
反应结束后,用定性滤纸过滤溶液。铜和铁采用 (5300V 型) 原子发射光谱仪测定;亚铁采用邻菲罗啉分光光度法测定;紫外-可见吸收光谱图采用岛津 UV-240 紫外分光光度计测量,扫描范围 190 ~

490 nm,以去离子水为参比。溶液 pH 采用精密型 pH 计(雷磁)测定。微电解反应后产生的沉淀物采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR-650) 分析,将反应后的沉淀物收集,60 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,采用 KBr 压片法记录沉淀物的红外光谱吸收图谱,扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 铁铜微电解处理 Cu^{2+} -EDTA 溶液

图 1 为铁铜(炭)微电解法和单独 Fe^0 法处理 Cu^{2+} -EDTA 溶液中铜离子去除率随时间的变化曲线。相比单独 Fe^0 法,铁炭(铜)微电解法对铜离子去除率的提升相当显著,单独 Fe^0 法对铜离子的去除是基于 Fe^0 在酸性条件下逐渐溶解生成 Fe^{2+} ,在水中溶解氧作用下, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,由于 Fe^{3+} -EDTA 的络合常数 ($\lg K = 25.1$) 远大于 Cu^{2+} -EDTA 的络合常数 ($\lg K = 18.8$), EDTA 与 Cu^{2+} 发生解络反应并与 Fe^{3+} 重新络合,而游离态的 Cu^{2+} 被氧化成 Cu^0 和 Cu_2O 而沉淀下来,在存在铜屑或活性炭等阴极时,铁屑与这些阴极形成原电池,从而极大地提高了 Fe^0 的溶解速率;相比铁炭微电解法,铁铜微电解法对铜离子去除率有进一步的提升,铁炭微电解法 60 min 铜离子去除率稳定在 96% 以上,铁铜微电解法 60 min 铜离子去除率稳定在 98% 以上,这是因为铜屑比活性炭的电子传导效率更高,从而加快了微电解反应的反应速率。



反应条件: $\rho_0 = 50 \text{ mg/L}$; 铁屑 (Fe^0) 用量为 30 g/L; 铁铜(炭)质量比为 1:1 (3:1); 初始 pH 为 3; $r = 170 \text{ r/min}$; $t = 25^\circ\text{C}$

图 1 铁铜(炭)微电解法和单独 Fe^0 法对 Cu^{2+} -EDTA 溶液中铜离子去除率的影响

Fig. 1 Effect of Fe-Cu (Fe-C) microelectrolysis and Fe^0 alone on removal rate of copper ions in Cu^{2+} -EDTA solution

2.2 铁铜微电解反应机理研究

2.2.1 铁铜微电解反应动力学分析

以反应时间 $t(\text{min})$ 为横坐标, $\ln(\rho/\rho_0)$ 为纵坐标, 对不同初始 pH 条件下铜离子去除反应速率进

行线性拟合. 表 1 为不同 pH 条件下铁铜微电解除铜动力学分析. 可以看出, $\ln(\rho/\rho_0)$ 呈良好线性关系, 相关系数 R^2 均在 0.95 以上, 说明在 pH 2~4, 铜离子去除反应符合表观一级动力学规律.

表 1 不同 pH 条件下铁铜微电解除铜动力学分析

Tab. 1 Kinetic analysis of Fe-Cu microelectrolysis in different pH conditions

初始 pH	表观一级动力学方程	k/min^{-1}	可决系数 R^2	误差
2	$\ln\rho = -0.105\,59t - 0.218\,12$	0.105 59	0.978 36	0.007 02
3	$\ln\rho = -0.083\,78t - 0.022\,75$	0.083 78	0.991 52	0.003 46
4	$\ln\rho = -0.022\,75t - 0.305\,12$	0.022 75	0.960 30	0.002 07

2.2.2 铁铜微电解反应过程中金属离子和 pH 变化

图 2 为铁铜微电解反应过程中溶液里总铁、可过滤铁、亚铁和铜离子的质量浓度变化曲线; 图 3 为铁铜微电解反应过程中溶液 pH 变化曲线. 在 0~20 min, 由于铁屑溶解和水中溶解氧的氧化作用, 总铁、可过滤铁和亚铁质量浓度迅速升高, 由于 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} -EDTA 的解络作用和铁屑的还原作用, 铜离子质量浓度快速下降; 在 20~120 min, 总铁质量浓度继续缓慢升高, 可过滤铁和亚铁质量浓度稍有下降然后稳定在一定水平. 这是因为随着溶液 pH 升高, 大量 Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式沉淀下来, 沉淀覆盖在铁屑表面也使得铁屑溶解速率下降.

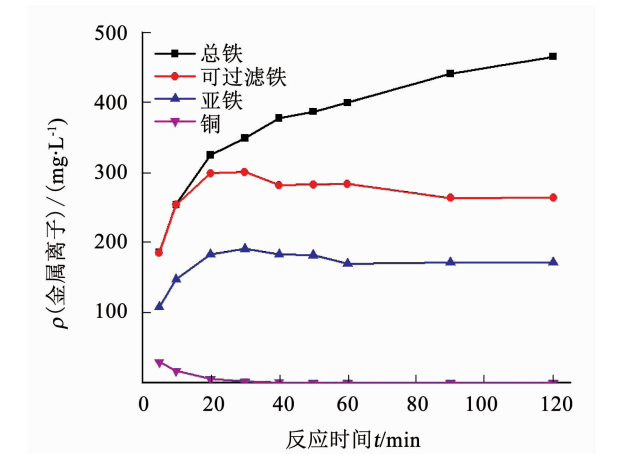


图 2 铁铜微电解反应过程中金属离子质量浓度变化

Fig. 2 Change of metal ion concentration in the process of Fe-Cu microelectrolysis

2.2.3 铁铜微电解反应过程中 EDTA 降解情况

图 4 为铁铜微电解反应一段时间 (0、5、10、30、60、90、120 min) 后溶液紫外吸收光谱图. 239 nm 附近是 Cu^{2+} -EDTA 的特征吸收峰, 255 nm 附近是 Fe^{3+} -EDTA 的特征吸收峰^[15]. 在反应前溶液的紫外光谱图中只有一个吸收峰, 位于 239 nm 处, 表明反

应前溶液中只存在 Cu^{2+} -EDTA 这一种有机物; 反应 5 min 后在 255 nm 处出现了一个吸收峰, 原 239 nm 处的吸收峰被掩盖; 随着反应时间进一步延长, 255 nm 处的吸收峰峰值逐渐降低, 说明反应 5 min 时 Fe^{3+} -EDTA 的质量浓度已经达到最大, 随着反应时间延长, Fe^{3+} -EDTA 得到了部分降解, 降解原因可能是铁屑的还原作用.

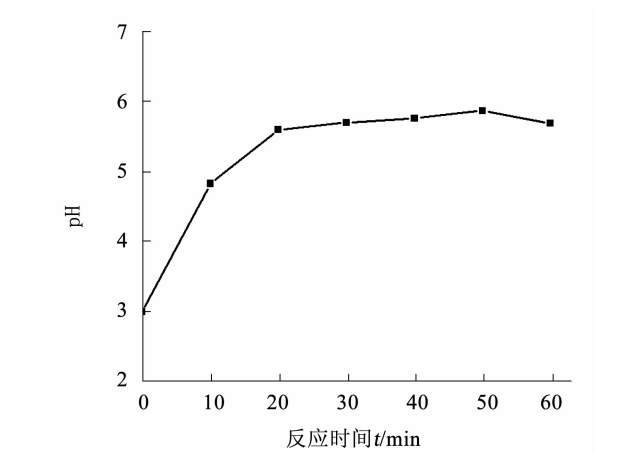


图 3 铁铜微电解反应过程中 pH 变化

Fig. 3 Change of pH value in the process of Fe-Cu microelectrolysis

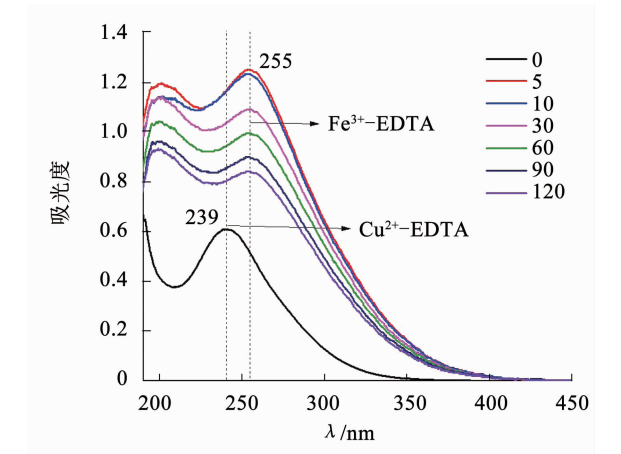


图 4 铁铜微电解过程中 EDTA 的降解情况

Fig. 4 Degradation of EDTA during Fe-Cu microelectrolysis

2.3 Visual MINTEQ 软件模拟金属离子与 EDTA 络合物形态分布

2.3.1 铜离子、铁离子、亚铁离子与 EDTA 的络合形态分布

使用 Visual MINTEQ 3.1 软件可以模拟出等摩尔金属离子与 EDTA 络合溶液中金属离子和 EDTA 的络合形态随 pH 的变化情况, 如图 5 所示. EDTA 与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 这 3 种金属离子在 pH 为 0~14 时均保持相对稳定状态, 当 pH 大于 2 时, 溶液中几乎不存在游离态的 Cu^{2+} , 当 pH 大于 13 时, 才开始出现 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 在 pH 为 6~10 时, 铜离子主要以 Cu^{2+} -EDTA 形态存在^[16-17].

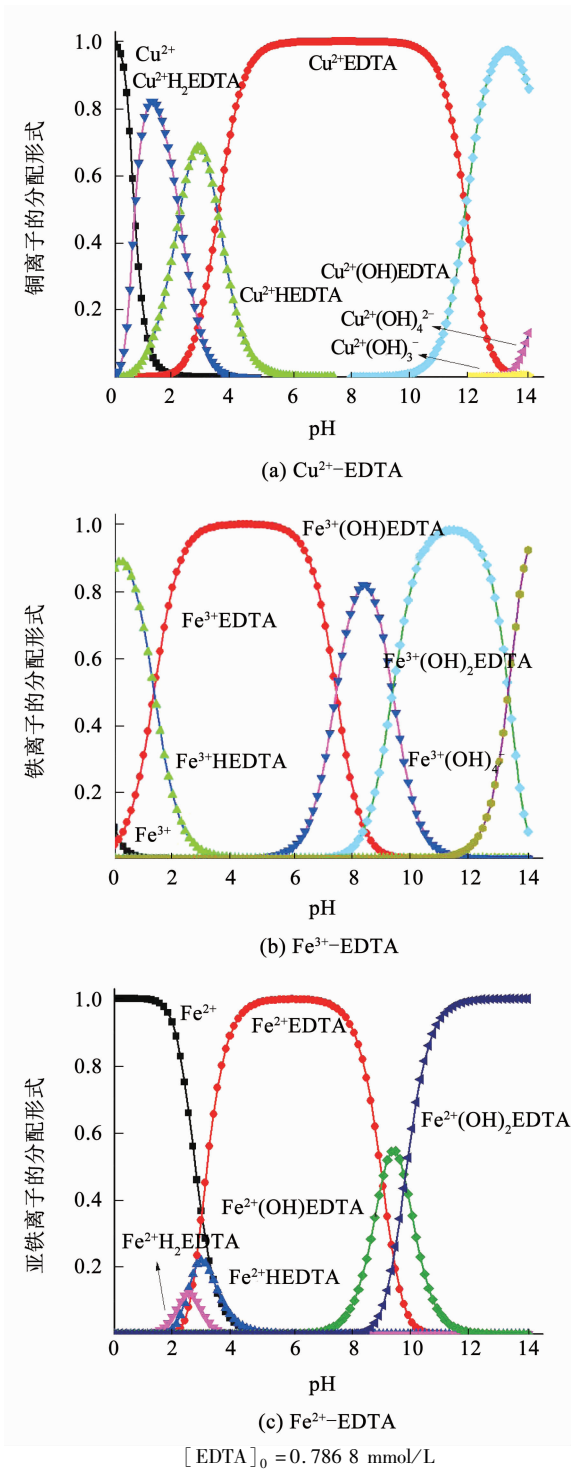


图 5 等摩尔溶液中铜离子的分配形式

Fig. 5 Distribution of copper ions in equimolar solution

2.3.2 铁离子与铜离子摩尔比和 pH 对铜离子与 EDTA 解络程度的影响

图 6 为 MINTEQA 软件模拟 pH 为 3、6、9 时不同 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 摩尔比对 EDTA 与 Cu^{2+} 解络程度的影响. 当 pH 为 3 时, Cu^{2+} 与 EDTA 的络合形态主要是 CuEDTA^{2-} 和 CuHEDTA^- , 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, EDTA 立即与 Cu^{2+} 解络并与 Fe^{3+} 重新络合, EDTA 与 Fe^{3+} 的络合形态主要是 FeEDTA^- 和 FeHEDTA , 当 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 的摩尔比达到 1:1 时, 铜离子基本与

EDTA 完全解络, 以游离态存在于溶液中.

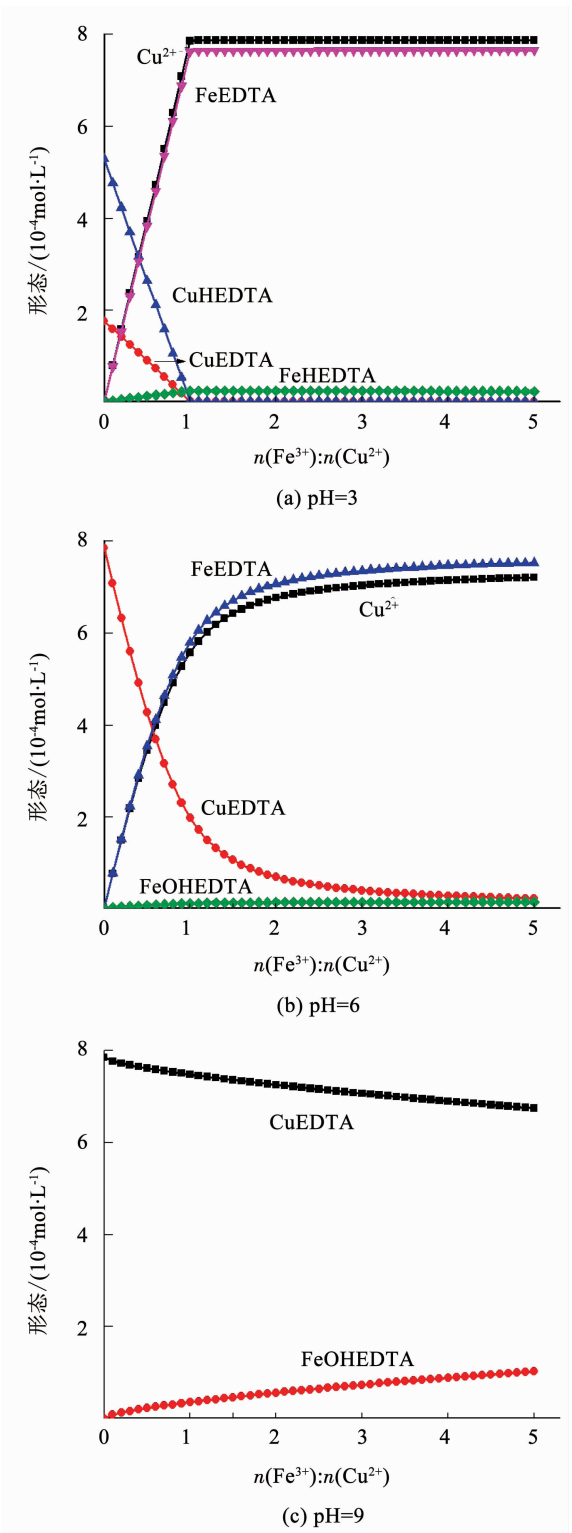


图 6 不同 pH 条件下 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 摩尔比对 EDTA 与 Cu^{2+} 解络程度的影响

Fig. 6 Effect of $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ on the degree of dispersion of EDTA and Cu^{2+} under different pH

当 pH 为 6 时, Cu^{2+} 与 EDTA 的络合形态主要是 CuEDTA^{2-} , 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, EDTA 逐渐与 Cu^{2+} 解络并与 Fe^{3+} 重新络合, EDTA 与 Fe^{3+} 的络合

形态主要是 FeEDTA^- 和 FeOHEDTA^{2-} , 当 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 的摩尔比达到 1:1 时, 铜离子与 EDTA 的解络度约为 75%, 当 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 的摩尔比达到 5:1 时, 铜离子与 EDTA 的解络度达到 97% 以上; 当 pH 为 9 时, Cu^{2+} 与 EDTA 的络合形态主要是 CuEDTA^{2-} , 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, EDTA 缓慢与 Cu^{2+} 解络并与 Fe^{3+} 重新络合, EDTA 与 Fe^{3+} 的络合形态主要是 FeOHEDTA^{2-} , 当 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 的摩尔比达到 1:1 时, 铜离子与 EDTA 的解络度不足 5%, 当 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 的摩尔比达到 5:1 时, 铜离子与 EDTA 的解络度约为 14%. 可以看出 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 摩尔比和 pH 对铜离子与 EDTA 的解络度有着重要影响, Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 摩尔比越大, pH 越低, 越有利于铜离子与 EDTA 的解络反应.

图 7 为 MINTEQA 软件模拟 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{EDTA})$ 为 1:1:1 时溶液中物质形态的分布随 pH 的变化关系. 当 pH 为 0~4 时, 铜离子基本以游离态存在于溶液中, 在 pH 为 1 的附近出现部分络合, 当 pH 大于 4 时, 铜离子逐渐与 EDTA 络合, pH 大于 8 后铜离子几乎完全以络合态存在于溶液中, 当 pH 大于 13 时, Cu^{2+} 的络合态逐渐减少并产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀.

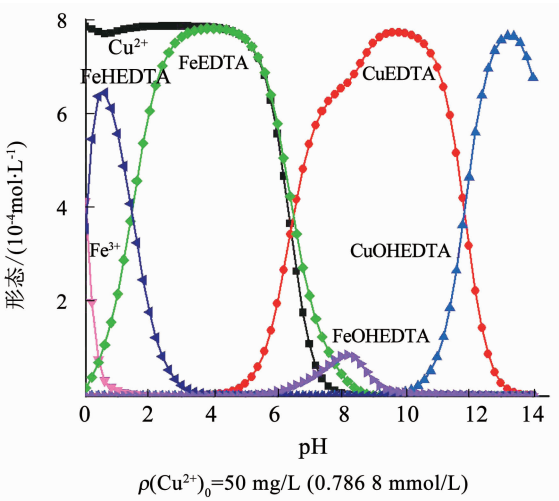


图 7 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{EDTA}) = 1:1:1$ 时溶液中铜离子的分配形式

Fig. 7 Distribution of copper ions in the solution when $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{EDTA}) = 1:1:1$

2.3.3 亚铁离子对铜离子与 EDTA 解络程度的影响

图 8 为 MINTEQA 软件模拟 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{EDTA})$ 为 1:1:1 时溶液中物质形态的分布随 pH 的变化关系. Fe^{2+} 对 Cu^{2+} 与 EDTA 解络的影响从 pH 大于 7 时才开始发挥较大作用. 当 pH 为 0~7 时, Cu^{2+} 与 EDTA 的络合形态基本不受 Fe^{2+} 影响, 当 pH 大于 7 时, Fe^{2+} 逐渐与 EDTA 络合, Fe^{2+} 与 EDTA 的络合形态主要是 FeEDTA^{2-} 和

FeOHEDTA^{3-} , 图 8 与图 5(a) 对比可以看出, Fe^{2+} 抑制了碱性条件下 CuOHEDTA^{2-} 的形成, 使 Cu^{2+} 以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式沉淀下来.

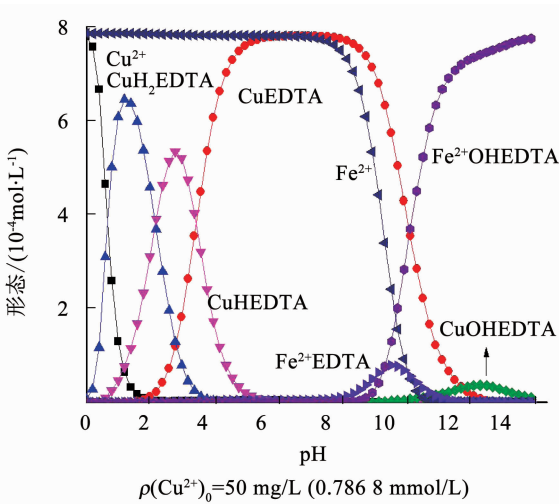


图 8 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{EDTA}) = 1:1:1$ 时溶液中铜离子的分配形式

Fig. 8 Distribution of copper ions in the solution when $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{EDTA}) = 1:1:1$

图 9 为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 吸附共沉淀 Cu^{2+} -EDTA 溶液, Fe^{2+} 与 Cu^{2+} 摩尔比为 10:1 时, 铜离子去除率即达到 98% 以上, 而 TOC 去除率却近乎于零, 与软件的模拟结果相符, 说明在碱性条件下加入 Fe^{2+} 能使得络合态铜离子变为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 并且 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 对 EDTA 没有吸附作用, 无法将 EDTA 从溶液中去除.

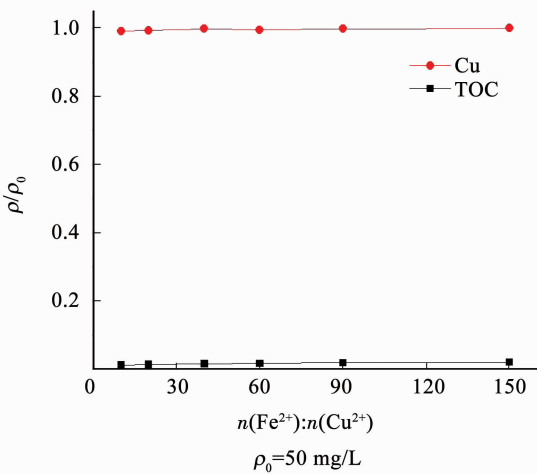


图 9 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 吸附共沉淀 Cu^{2+} -EDTA 溶液

Fig. 9 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ adsorption and coprecipitation of Cu^{2+} -EDTA solution

3 结 论

1) 利用铁铜微电解可以在 pH 为 2~3 条件下几乎完全去除 EDTA 络合铜离子, 去除率达到 99% 以上. 相比单独 Fe^0 法有极大的提高, 相比铁炭微电解也有较大提升.

2) 铁铜微电解法去除铜离子的反应过程符合

表观一级动力学方程,在酸性条件和微电解作用下, Fe^0 被溶解生成 Fe^{2+} ,在溶液中 O_2 作用下 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,由于 Fe^{3+} -EDTA的络合常数($\lg K = 25.1$)远大于 Cu^{2+} -EDTA的络合常数($\lg K = 18.8$),EDTA与 Cu^{2+} 发生解络反应并与 Fe^{3+} 重新络合,游离态的 Cu^{2+} 被 Fe^0 还原生成 Cu^0 和 Cu_2O 从而沉淀下来; Fe^{3+} -EDTA也能被铁铜微电解法部分去除。

3)采用Visual MINTEQ软件模拟了金属离子与EDTA络合物形态分布,在EDTA络合铜溶液中加入 Fe^{3+} 能够使EDTA与 Cu^{2+} 发生解络反应, Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 摩尔比越大,解络效果越好,pH越低,解络效果越好;在EDTA络合铜溶液中加入 Fe^{2+} 能够使 Cu^{2+} 在碱性条件下以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式沉淀下来, Fe^{2+} 与 Cu^{2+} 摩尔比越大,沉淀效果越好。

参考文献

- [1] GUAN Xiaohong, JIANG Xiao, QIAO Junlian, et al. Decomplexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated Cu(II) by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field: Performances and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300:688 – 694. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.070.
- [2] 华南理工大学. 分析化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2003.
South China University of Technology. Analytical chemistry[M]. Fifth edition. Beijing: Higher Education Press, 2003.
- [3] 姜玉娟, 陈志强. 电镀废水处理技术的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(3):45 – 48, DOI: 10.3969/j.issn.1673 – 1212.2015.03.011.
JIANG Yujuan, CHEN Zhiqiang. Research development of electroplating wastewater treatment[J]. Environmental Science and Management, 2015, 40(3):45 – 48, DOI: 10.3969/j.issn.1673 – 1212.2015.03.011.
- [4] NAJAM R, ANDRABI S M A. Removal of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-Equilibrium and thermodynamic studies: treatment of effluents from electroplating industry[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57:56, 27363 – 27373. DOI: 10.1080/19443994.2016.1166350.
- [5] DOROTA K, HALINA H, ZBIGNIEW H. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions in the presence of EDTA on monodisperse anion exchangers[J]. Desalination, 2008, 227(1):150 – 166. DOI: 10.1016/j.desal.2007.06.022.
- [6] DURANTE C, CUSCOV M, ISSE A A, et al. Advanced oxidation processes coupled with electrocoagulation for the exhaustive abatement of Cr-EDTA[J]. Water Research, 2011, 45(5):2122. DOI: 10.1016/j.watres.2010.12.022.
- [7] MONEER A A, EL-SHAFEI A A, ELEWA M M, et al. Removal of copper from simulated wastewater by electrocoagulation/floatation technique[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(48/49):22824 – 22834. DOI: 10.1080/19443994.2015.1130917.
- [8] KABDAŞLI I, ARSLAN T, OLMEZHANCIT, et al. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(165):838 – 845. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.065.
- [9] XU Z, SHAN C, XIEB, et al. Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/persulfate and UV/ H_2O_2 : Efficiency and mechanism[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 200:439 – 447. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.065.
- [10] HUANG X, XU Y, SHANC, et al. Coupled Cu(II)-EDTA degradation and Cu(II) removal from acidic wastewater by ozonation: Performance, products and pathways[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 299:23 – 29. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.044.
- [11] JU F, HU Y. Removal of EDTA-chelated copper from aqueous solution by interior microelectrolysis[J]. Separation & Purification Technology, 2011, 78(1):33 – 41. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.01.014.
- [12] FENG J, HU Y, CHENG J. Removal of chelated Cu(II) from aqueous solution by adsorption-coprecipitation with iron hydroxides prepared from microelectrolysis process[J]. Desalination, 2011, 274(1/2/3):130 – 135. DOI: 10.1016/j.desal.2011.02.002.
- [13] 彭人勇, 程宝珍. Fe/C微电解-絮凝沉淀法处理电镀废水中铜的研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(2):501 – 504.
RENYONG P, BAOZHEN C. Treatment of copper from electroplating wastewater by Fe/C micro-electrolysis-flocculation-deposition process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 6(2):501 – 504.
- [14] 王鹏, 郑宗浩, 毕东苏, 等. 铁碳内电解预处理电镀废水的试验研究[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2013, 13(3):197 – 200.
PENG W, ZHONGHAO Z, DONGSU B, et al. Experimental study on iron-carbon internal electrolysis pre-processing of electroplating wastewater[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology (Natural Science), 2013, 13(3):197 – 200.
- [15] GUAN X, JIANG X, QIAO J, et al. Decomplexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated Cu II, by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field: Performances and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300:688 – 694. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.070.
- [16] LIANG C, LIANG C P, CHENG C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, 106(3/4):173 – 182. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2009.02.008.
- [17] KIPPAX S, CAMPBELL D, VENP V D, et al. Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III)ethylenediaminetetraacetate complex reduction potential[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 603(1):44 – 50. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.01.027.

(编辑 刘 彤)