

硫化钠法和亚铁法处理印制线路板络合铜废水对比研究

蔡辰^{1,2}, 王宏杰^{1,*}, 董文艺¹

1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院深圳市水资源利用与环境污染控制重点实验室, 深圳 518055

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

摘要 印制线路板生产过程中会排放各类废水, 其中的综合废水中含有络合铜化合物。目前针对络合铜的去除, 硫化钠法和亚铁法的研究较为成熟。然而, 现有的研究主要针对于某一方法的优化, 并没有从工程应用的角度对2种方法进行一个全面的经济技术比较。针对含络合铜废水, 在优化了硫化钠法和亚铁法的操作条件的基础上, 结合药剂成本和产生污泥的处理成本, 从经济和技术角度对比了2种方法。结果表明, 硫化钠法药剂费和污泥处理费成本为 $2.25 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 低于亚铁法的 $2.68 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 而基建费用和运行风险则高于亚铁法。

关键词 含铜废水; 硫化钠法; 亚铁法

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)01-0297-06 DOI 10.12030/j.cjee.201508184

Comparative study of sodium sulfide method and ferrous method for removing chelated copper from printed circuit board wastewater

CAI Chen^{1,2}, WANG Hongjie^{1,*}, DONG Wenji¹

1. Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Application and Environmental Pollution Control, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

Abstract Comprehensive wastewater, which is effluent from the printed circuit board (PCB) manufacturing process, contains chelated-copper compounds. For chelated-copper removal, two well-developed methods exist: the sodium sulfide method and the ferrous method. However, the research currently discusses these methods individually, and no economic and technical comparisons between the two have been done. In this paper, we developed a comparative study of the sodium sulfide and ferrous methods from operating optimization and economic-technical perspectives, especially for the output of sludge. The results showed that the cost of the sodium sulfide method ($2.25 \text{ yuan} \cdot \text{t}^{-1}$) was lower than it was for the ferrous method ($2.68 \text{ yuan} \cdot \text{t}^{-1}$). Nevertheless, the capital expenditure and control risk of the sodium sulfide method were higher than they were for the ferrous method.

Key words copper wastewater; sodium sulfide method; ferrous method

印制线路板 (printed circuit board, PCB) 作为各个电子元件细分产业中比重最大的产业^[1], 所产生的综合废水水量较大, 重金属铜的含量较高^[2]。其主要来源于各工序清洗过程中产生的清洗废水或漂洗水。废水中金属铜以不同形态存在, 包括离子态铜和络合态铜 ($\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH})_4^{2+}$ 等)。其中络合铜离子比较稳定, 简单的加碱沉淀法无法将其去除^[3-4]。若处理不当, 不仅无法达到国家电子废水的排放要求 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 也会破坏后续的生物处理单元效果^[5], 造成整个废水处理系统的瘫痪。目前, 针对废水中络合铜的去除, 有硫化钠法、亚铁法^[6]、重金属捕集剂法^[7]、生物法^[8]和一些联用方法等^[9-10]。其中硫化钠法和亚铁法研究较为成熟, 并已有实际的工程应用^[11]。然而, 现有的研究主要针对于某一方法的优化^[4], 并没有从工程应用的角度对2种方法进行一个全面的经济技术比较, 并且对占污水处理成本较高

基金项目: 深圳市技术研究开发计划 (CXZZ20130319100941767)

收稿日期: 2015-08-27; 录用日期: 2015-12-25

第一作者: 蔡辰 (1988—), 男, 博士研究生, 研究方向: 工业废水污染控制和制药固体废物资源化。E-mail: 247896584@qq.com

* 通信作者, E-mail: 31490763@qq.com

的污泥处理处置成本以及运行风险控制尚未见相关文献报道^[12]。

因此,对比研究了硫化钠法和亚铁法对印制电路板行业废水的破络除铜效果,在确定 2 种处理方法的最佳操作条件的基础上,结合经济性分析和对后续工艺的风险影响,综合比较上述 2 种方法,为工程应用提供参考。

1 实验材料和实验方法

1.1 实验用水

实验采用深圳市某线路板厂的实际综合废水,水质如表 1 所示。

表 1 综合废水水质

Table 1 Water quality of comprehensive wastewater

指标	pH	COD/(mg·L ⁻¹)	铜/(mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ -P/(mg·L ⁻¹)
实际综合废水	4.5	254.7	40	22.9	40.4	0.8

1.2 实验方法

实验采用六联搅拌机(型号为 TA6-4,武汉恒岭科技有限公司)进行,所有加药方式为瞬时投加。

1.2.1 硫化钠法

硫化钠法烧杯实验过程及实验条件如图 1 所示。

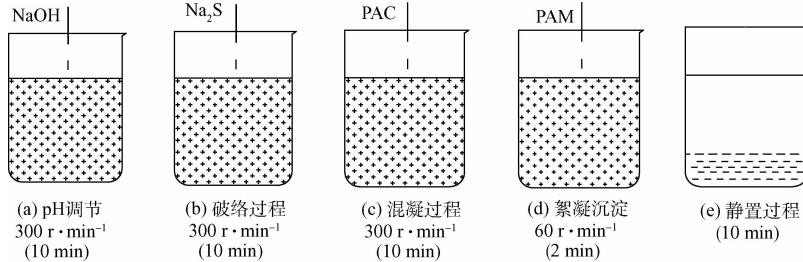


图 1 硫化钠法烧杯实验过程及实验条件

Fig. 1 Experimental process and conditions of sodium sulfide precipitation method

实验过程中,首先在 1 L 综合废水中投加一定量 NaOH 调节 pH,然后投加硫化钠进行破络过程,反应 10 min 后,投加一定量的 PAC 和少量的 PAM 对生成的硫化铜颗粒进行混凝沉淀,最后静置 10 min 进行泥水分离。

1) Na₂S 投加量的确定 用 NaOH 调节废水 pH 到 7.5~8.0,九水硫化钠投加量分别为 0、100、120、140、180、200 mg·L⁻¹(S²⁻/Cu 摩尔比 0.053、0.67、0.80、0.93、1.07、1.20、1.33),PAC 和 PAM 投加量分别为 400 mg·L⁻¹ 和 0.3 mg·L⁻¹。

2) PAC 投加量的确定 用 NaOH 调节废水 pH 到 7.5~8.0,九水硫化钠投加量为 200 mg·L⁻¹,PAC 投加量分别为 0、200、300、400、500、600 和 700 mg·L⁻¹,PAM 投加量为 0.3 mg·L⁻¹。

3) PAM 投加量的确定 用 NaOH 调节废水 pH 到 7.5~8.0,九水硫化钠投加量 200 mg·L⁻¹,PAC 投加量为 400 mg·L⁻¹,PAM 投加量分别为 0、0.1、0.3、0.5、1 和 3 mg·L⁻¹。

1.2.2 亚铁法

亚铁法烧杯实验过程及实验条件如图 2 所示。

实验过程中,首先在 1 L 综合废水投加硫酸亚铁进

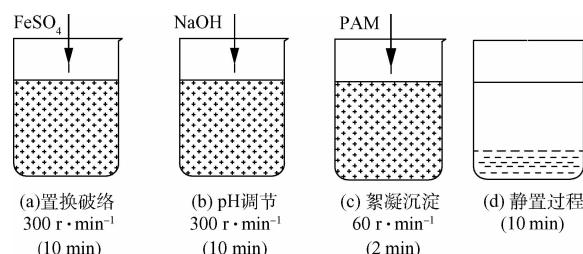


图 2 亚铁法烧杯实验过程及实验条件

Fig. 2 Experimental process and conditions of Ferrous sulfate displacement method

行破络过程,然后投加一定量的 NaOH 调节 pH 到合适的范围,投加少量 PAM 对进行混凝沉淀,最后静置 10 min 进行泥水分离。

1) FeSO_4 投加量的确定。七水硫酸亚铁投加量分别为 0、173、521、695、869、1 216 和 1 564 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Fe/Cu 摩尔比 1、2、3、4、5、7 和 9),投加 NaOH 调节 pH 到 8.0 左右,PAM 投加量为 0.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) 反应 pH 值的确定。七水硫酸亚铁投加量为 869 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Fe/Cu 摩尔比 5),投加 NaOH 调节 pH 分别为 5、6、7、8、9 和 10,PAM 投加量为 0.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3) PAM 投加量的确定。七水硫酸亚铁投加量为 869 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Fe/Cu 摆尔比 5),投加 NaOH 调节 pH 到 8,PAM 投加量分别为 0、0.1、0.3、0.5、1 和 3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 分析方法

1) Fe^{2+} 测定:邻菲罗啉分光光度法。

2) 总铜测定:取定量水样(5~10 mL)放入消解罐内,加入 5 mL 纯化后浓硝酸,放入微波消解仪中消解 40 min,冷却后用 2% 的硝酸溶液稀释至检测范围内(上限为 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),采用电感耦合等离子体发射光谱仪法进行样品的测定。

3) 溶解性铜测定:取一定水样,采用 0.45 μm 针孔滤膜过滤,用 2% 的硝酸溶液稀释至检测范围内,采用电感耦合等离子体发射光谱仪法进行样品的测定。

4) 污泥比阻测定方法参照文献[13]。

2 结果与讨论

2.1 硫化钠法

硫化钠溶解到水中生成的硫离子,不仅可以与溶解性的金属铜离子结合生成沉淀,也可以夺取络合铜中的铜离子生成难溶的硫化铜。但生成的硫化铜颗粒非常细,不易沉降,需通过投加其他混凝剂加速沉淀。因此,采用硫化钠法去除铜离子,一般需要投加 Na_2S 生成 CuS 颗粒,然后投加 PAC、PAM 进行混凝沉淀使颗粒去除。

不同 S/Cu 摩尔比和不同 PAC 投加量对硫化钠法除铜的影响如图 3 所示。

由图 3(a)可知,在未投加硫化钠的情况下,仅通过投加 NaOH、PAC 和 PAM,即对铜有一定的去除效果,总铜和溶解性铜的去除率分别达到 83.8% 和 80.0%。这说明 NaOH、PAC 和 PAM 联用可以有效去除水中的离子态铜、颗粒型物质以及被其吸附或包裹的铜,但出水总 Cu 含量仍在 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,说明此步骤对络合态铜的去除有限,离标准规定的 0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 仍有较大的差距。随着硫化钠投加量的增加,上清液中残余的金属铜浓度逐渐降低,当 S/Cu 摩尔比大于 1.2 时,上清液中总 Cu 和溶解性 Cu 的含量均小于 0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,能达到排放标准。

由图 3(b)可知,在未投加 PAC 的条件下,上清液中总铜的残余量接近 35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为 12.5%。随着 PAC 投加量增加,总 Cu 的含量逐渐降低,且在 PAC 投加量小于 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时总 Cu 含量下降迅速,在投加量大于 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时下降速度放慢,当 PAC 投加量大于 400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水中的总 Cu 达到排放标准并保持稳定状态。这是由于当 PAC 投加量不足时,上清液中仍然残留含铜的微小颗粒,而颗粒悬浮状态使总铜的含量偏高。对于水中溶解性 Cu,不论是否投加 PAC,其残余量均小于 0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

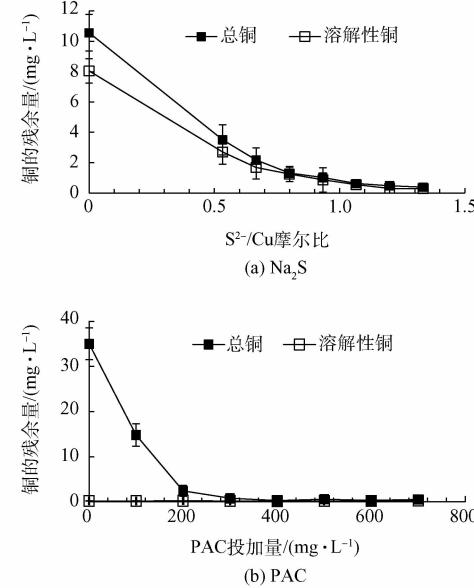


图 3 硫化钠和 PAC 投加量对硫化钠法除铜的影响

Fig. 3 Influence of Na_2S and PAC dosage on copper removal by sodium sulfide method

溶解性铜的含量始终小于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 是因为在硫化钠投加量充足的情况下, 废水中的铜完全生成了硫化铜颗粒, 在检测预处理过程中无法通过滤膜, 因而检测值偏低。

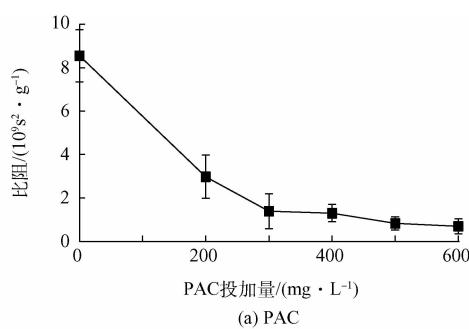
采用硫化钠法去除含铜废水, 在投加不同含量絮凝药剂的条件下, 对污泥脱水性能的影响如图 4 所示。

由图 4 可知, 污泥比阻均随着 PAC 和 PAM 投加量的增加而减少, 在 PAC 投加量大于 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 污泥比阻可降至 $1.3 \times 10^9 \text{ s}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下; 而当 PAM 投加量在 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 污泥比阻可进一步降到 $0.3 \times 10^9 \text{ s}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在此情况下, 污泥脱水性能得到大幅提高。

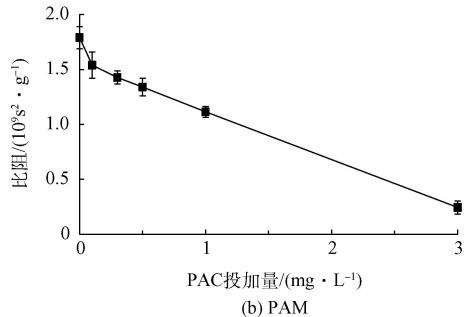
综上, 针对本实验中的废水, 硫化钠法的建议药剂投加方式如下: S^{2-}/Cu 摩尔比为 1.2, 以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 10 min、PAC 投加量 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 10 min、PAM 投加量 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 2 min, 静置沉淀。

2.2 亚铁法

亚铁法是通过投加硫酸亚铁置换出铜离子, 再调节 pH 生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀将铜去除。不同亚铁投加量和 pH 条件下, 亚铁法对铜的去除效果如图 5 所示。



(a) PAC



(b) PAM

图 4 PAC 和 PAM 投加量对硫化钠法污泥比阻的影响

Fig. 4 Influence of PAC and PAM dosage on sludge specific resistance by sodium sulfide method

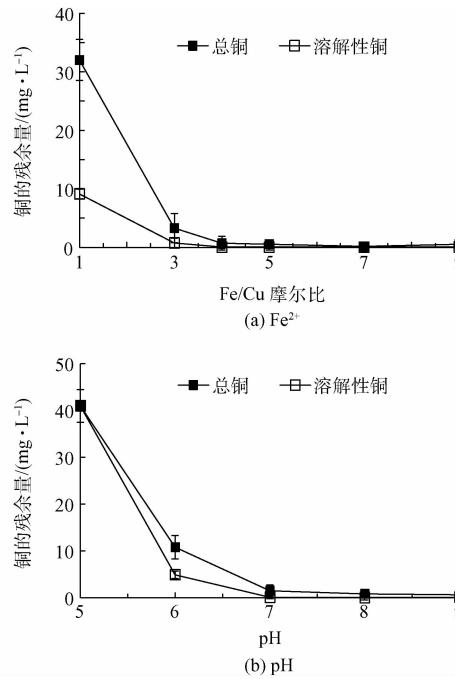
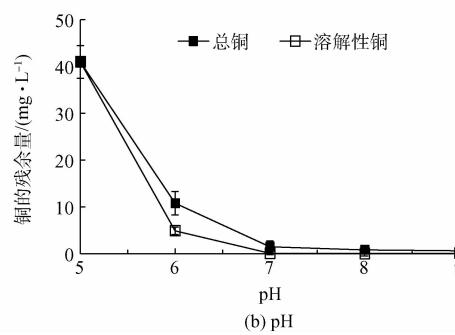
(a) Fe²⁺

图 5 亚铁投加量和 pH 对亚铁法除铜的影响

Fig. 5 Influence of ferrous dosage and different pH on copper removal by ferrous method

由图 5 表明, 随着 Fe/Cu 摩尔比的增加, 总 Cu 和溶解性 Cu 的残余量均逐渐降低。当 Fe/Cu 摩尔比为 1 时, 上清液中残余的总 Cu 和溶解性 Cu 分别为 $32.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $9.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别为 39.2% 和 77.3%。理论上, 1 mol FeSO_4 可以置换并沉淀去除 1 mol 铜。然而, 在本实验过程中, 即使当 Fe/Cu 摩尔比达到 2 时, 也不能充分置换出 EDTA-络合的 Cu, 只有当 Fe/Cu 摩尔比达到 5 以上时, 溶液中铜的残余量才能低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。亚铁法的机理在于, EDTA-Cu 脱稳得到释放后, 与投加的 Fe^{2+} 发生置换反应, 由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积 ($K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$) 小于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶度积 ($K_{sp} = 4.86 \times 10^{-17}$), 理论上调节 pH 可使置换出的铜离子沉淀去除。 Fe/Cu 摩尔比为 1 时对 EDTA-Cu 的去除并不明显, 其原因是: 1) 废水中 H^+ 对络合剂的竞争, 可改变络合平衡, 原水中的酸度以及 FeSO_4 投加后酸度的改变都会影响铜的去除效率; 2) 废水中的共存离子会影响亚铁对 EDTA-Cu 的去除。因此, 针对此废水如果要将残余铜浓度控制在 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, Fe/Cu 摩尔比需达到 5。

图 5(b)表明, Fe^{2+} 置换出 Cu^{2+} 后, 需要足够的 OH^- 产生沉淀, 当 pH 小于 8 时, 随着 pH 的增加, 上清

液中的总 Cu 和溶解性 Cu 的残余量均逐渐降低;当 pH 大于 8 时,铜的残余量下降到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,此 pH 值范围内,去除效果保持稳定。结合图 6 分析可知,不同 pH 对体系中 Zeta 电位的影响说明当 pH 大于 8 时废水中的胶体成分不再稳定,相互结合生成较大絮体趋向于沉淀,这也与污染物的去除效果相对应,去除率超过 99%,满足标准要求。

采用亚铁法去除络合铜时,PAM 投加量对污泥脱水性能的影响如图 7 所示。结果表明,PAM 在 0~3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加范围内,随着投加量的增加,污泥比阻逐渐下降,当 PAM 投加量大于 0.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,污泥比阻已降到 $2.12 \times 10^9 \text{ s}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,污泥的脱水性能得到有效的改善。

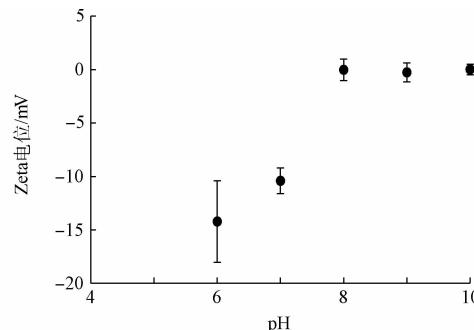


图 6 亚铁法不同 pH 值对废水 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Influence of pH on Zeta potential by ferrous method

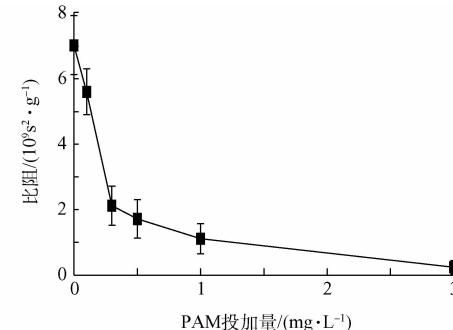


图 7 亚铁法 PAM 投加量对污泥比阻的影响

Fig. 7 Influence of PAM dosage on sludge specific resistance by ferrous method

综上,针对本实验中的废水,亚铁法的建议药剂投加方式如下:Fe/Cu 摩尔比为 5,以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 10 min、投加 NaOH 调节 pH 到 8.0、PAM 投加量 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 2 min,静置沉淀。

2.3 经济技术分析

2.3.1 药剂成本和污泥处理成本

对硫化钠法和亚铁法最优运行条件下的药剂成本和污泥处理成本进行分析比较,结果如表 2 所示,硫化钠法吨水的药剂费用为 0.98 元,略低于亚铁法的 1.09 元。按工业污泥 $2000 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 计算污泥处理成本,硫化钠法的污泥处理成本为 $1.27 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$,而亚铁法污泥处理成本 $1.59 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。综上,硫化钠法的药剂成本和污泥处理成本合计为 $2.25 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$,低于亚铁法的 $2.68 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

表 2 2 种破络处理方法的药剂成本和污泥处理成本比较

Table 2 Comparison of chemical cost and sludge treatment cost between two method

方法	使用药剂	平均单价/ (元·t ⁻¹)	投药量/ (g·t ⁻¹)	各药剂成本/ (元·t ⁻¹)	各方法处理费用			
					总药剂成本/ (元·t ⁻¹)	总产泥量/ (g·t ⁻¹)	污泥处理成本/ (元·t ⁻¹)	合计处理费用/ (元·t ⁻¹)
硫化钠法	片碱(99% 含量)	2 300	100	0.23	0.98	635	1.27	2.25
	工业硫化钠(60% 含量)	2 000	110	0.22				
	聚氯化铝(30% 含量)	1 300	400	0.52				
	阴离子 PAM	19 000	0.3	0.01				
亚铁法	FeSO ₄ · 7H ₂ O(90% 工业级)	230	1 100	0.25	1.09	795	1.59	2.68
	片碱(99% 含量)	2 300	360	0.83				
	阴离子 PAM	19 000	0.3	0.01				

2.3.2 构筑物占地面积和建设费用

根据 2 种方法处理过程和调控方式的不同,可以粗略比较两者基建费用的差异。根据实验室模拟的停留时间,亚铁法的水力停留时间(HRT)为 32 min,硫化钠法为 42 min,较硫化钠法减少 23.8%。因此,构筑物占地面积和建设费用方面,亚铁法有一定的优势。

2.3.3 过程控制和潜在风险

硫化钠法的 4 个构筑物单元 (pH 调节池、破络池、混凝池、沉淀池) 中 3 个需要控制加药条件。pH 调节池主要通过在线 pH 的检测仪进行自动加药控制, 破络池单元通过氧化还原电位在线控制仪控制硫化物的加药量, PAC 投加量需要结合经验和现场小试, 进行随时调整。然而, 若药剂投加量不准确, 可能存在以下风险: 硫化钠过量投加导致的硫离子残留^[14], 硫化钠投加量不足导致的铜离子残留^[15], PAC 投加不足导致 CuS 残留^[16], PAC 投加过量导致盐度升高^[17]。这些由药剂投加所带来的药物残留问题对后续生化处理单元尤其是生物脱氮单元带来潜在威胁。

亚铁法通过在线 pH 检测仪自动控制加药系统。但对于破络池, 硫酸亚铁的投加量暂时没有相对应的控制系统, 需得到废水中铜的检测结果后实施有针对性的加药, 此环节较难控制, 往往造成亚铁投加过量或不足, 从而造成亚铁或铜离子残留, 同样对后续生化处理单元造成风险。然而, 当铁离子浓度在较低水平内并没有抑制作用^[18]。

综上所述, 对硫化钠法和亚铁法进行经济技术比较可知, 2 种方法各有优缺点。对于用地很有限的地方, 可能亚铁法较为合适, 运行调控比较强; 对运行成本比较关注的企业建议采用硫化钠法。另外, 不论采用何种方法都应加强过程控制, 尽可能降低风险。

3 结论

- 1) 硫化钠法和亚铁法均可以有效去除 PCB 综合废水中的铜, 使出水总铜达到国家排放标准。
- 2) 采用硫化钠法进行预处理, 具体参数为: 在 S²⁻/Cu 摩尔比为 1.2、PAC 投加量 300 mg·L⁻¹、PAM 投加量 0.3 mg·L⁻¹。出水总铜满足国家排放标准, 污泥的脱水性得到改善。
- 3) 采用亚铁投法进行预处理, 具体参数为: 在 Fe/Cu 摩尔比为 5、沉淀 pH 8.0、PAM 投加量 0.3 mg·L⁻¹。出水总铜满足国家排放标准, 污泥脱水性能得到提高。
- 4) 通过对 2 种破络预处理方法进行经济技术分析, 硫化钠法的运行成本低于亚铁法, 但基建费用和控制风险高于亚铁法。

参 考 文 献

- [1] HUANG Kui, GUO Jie, XU Zhenming. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 399-408
- [2] GOOSEY M. Water use in the printed circuit board manufacturing process and approaches for reducing consumption [J]. Circuit World, 2005, 31(2): 22-25
- [3] JIANG Shuxian, QU Junxiang, XIONG Ya. Removal of chelated copper from wastewaters by Fe²⁺-based replacement-precipitation [J]. Environmental Chemistry Letters, 2009, 8(4): 339-342
- [4] 王建芳, 刘志刚, 沈耀良, 等. 线路板园区综合废水碱法除铜优化实验 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 860-864
- [5] MOFFETT J W, TUIT C B, WARD B B. Chelator-induced inhibition of copper metalloenzymes in denitrifying bacteria [J]. Limnology and Oceanography, 2012, 57(1): 272-280
- [6] JIANG Shuxian, FU Fenglian, QU Junxiang, et al. A simple method for removing chelated copper from wastewaters: Ca(OH)-based replacement-precipitation [J]. Chemosphere, 2008, 73(5): 785-790
- [7] WANG Fenghe, JI Yingxue, WANG Junjie. Synthesis of heavy metal chelating agent with four chelating groups of N1, N2, N4, N5-tetrakis (2-mercaptoethyl) benzene-1,2,4,5-tetracarboxamide (TMBTCA) and its application for Cu-containing wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241-242: 427-432
- [8] 曹强, 徐乐中, 黄天寅, 等. 生物法深度处理印刷线路板含铜废水的试验研究 [J]. 水处理技术, 2013, 39(10): 112-117
- [9] 宋江玉. 诱导结晶组合工艺处理含铜络合废水的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012
- [10] 宋文哲, 石太宏, 姚娟, 等. Fe/C 微电解和 Fenton 氧化联合处理印刷电路板废水 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3471-3475
- [11] CHANG Liyang. A waste minimization study of a chelated copper complex in wastewater: Treatability and process analysis [J]. Waste Management, 1995, 15(3): 209-220
- [12] 尹丽, 郭琳, 查红平, 等. 化学沉淀法处理线路板厂络合铜废水实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34(9): 149-151
- [13] 涂玉. 污泥调理中混凝剂对污泥脱水性能影响研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2008
- [14] SØRENSEN J, TIEDJE J M, FIRESTONE R B. Inhibition by sulfide of nitric and nitrous oxide reduction by denitrifying Pseudomonas fluorescens [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1980, 39(1): 105-108
- [15] YOU Shengjie, TSAI Y P, HUANG Ruyi. Effect of heavy metals on nitrification performance in different activated sludge processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3): 987-994
- [16] UTRIKAR V P, HARMON S M, CHAUDHARY N, et al. Inhibition of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage [J]. Environmental Toxicology, 2002, 17(1): 40-48
- [17] DINCIER A R, KARGI F. Salt inhibition of nitrification and denitrification in saline wastewater [J]. Environmental Technology, 1999, 20(11): 1147-1153
- [18] 王秀衡, 任南琪, 王爱杰, 等. 铁锰离子对硝化反应的影响效应研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(1): 122-125