

铜强化铁碳微电解陶粒阴极对硝基苯废水的降解研究

沈传龙¹, 任鹏¹, 来文艳², 葛宝鑫³, 徐畅³, 来文娟², 张大磊¹, 齐元峰^{1,3,*}

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525;

2. 苏州根基科技有限公司, 苏州 215131; 3. 中化环境设备工程(江苏)有限公司, 宜兴 214214)

摘要:采用电镀法, 考察 Cu^{2+} 浓度、电流密度、电镀时间对镀层形貌及电镀速率的影响, 以 SEM-EDS、XRD、CV 等分析方法对所获得的铜电镀污泥碳进行表征; 并进一步制备三元微电解陶粒, 考察不同加铜方式对陶粒性能的影响。结果表明: 在 Cu^{2+} 浓度为 0.15 mol/L、电流密度为 12.5 mA/cm² 时镀层均匀、致密; 铜电镀掺杂制备的三元微电解陶粒对硝基苯废水的降解有更高的去除效果, 在初始 pH 为 3 且废水中的硝基苯浓度为 100 mg/L 时, 反应 180 min 即可达到 90.61% 的硝基苯去除率, 且对硝基苯的降解符合伪一级动力学反应, 反应速率常数可达到 0.010 58 min⁻¹。

关键词:三元微电解陶粒; 电镀掺杂; 硝基苯废水; 催化微电解

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-4602(2024)04-0091-08

Degradation of nitrobenzene wastewater by copper-loaded iron-carbon micro-electrolysis ceramic pellets

SHEN Chuanlong¹, REN Peng¹, LAI Wenyan², GE Baoxin³,
XU Chang³, LAI Wenjuan², ZHANG Dalei¹, QI Yuanfeng^{1,3,*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China;

2. Suzhou Root Technology Co. Ltd., Suzhou 215131, China;

3. Sinochem Environment Equipment Engineering (Jiangsu) Co. Ltd., Yixing 214214, China)

Abstract: The effects of copper ion concentration, current density and plating time on the morphology of plated layer and the plating rate were investigated by plating method. Characterization of copper-loaded sludge carbon was conducted through SEM-EDS, XRD, CV test methods. The ternary micro-electrolysis ceramic pellets were further prepared to investigate the effect of different copper addition methods on the performance of ceramic pellets. The results showed that the plated layer was uniform and dense when the copper ion concentration was 0.15 mol/L and the current density was 12.5 mA/cm². The ternary micro-electrolysis ceramic pellets prepared by copper electroplating mixing has better degradation effect on nitrobenzene wastewater. When the solution pH is 3, the concentration of nitrobenzene is 100 mg/L and the reaction time is 180 min, the removal rate of nitrobenzene by the filler is

收稿日期: 2023-01-14

基金项目: 山东省重点研发计划(2020CXGC011204); 国家留学基金资助项目(202000810011)

作者简介: 沈传龙(1998—), 男, 山东菏泽人。硕士, 研究方向为新型微电解材料的研制。E-mail: 17865565535@163.com。

* 通信作者: 齐元峰(1985—), 男, 山东淄博人。博士, 副教授, 主要从事化工废水处理技术、环保催化剂、环境 AI 智能运营模型等方面的研究。E-mail: qiyanfeng@qut.edu.cn。

90.61%, and the degradation of nitrobenzene was in accordance with the pseudo primary kinetic reaction, with a reaction rate constant of 0.01058 min^{-1} .

Key words: ternary micro-electrolysis ceramic pellet; electroplating mixing; nitrobenzene wastewater; catalytic micro-electrolysis

铁碳微电解技术是利用铁和碳之间存在的电位差形成的原电池实现难降解废水处理的有效工艺^[1]。传统的 Fe-C 二元微电解系统仅在酸性条件下有一定的效果^[2-3],对一些难降解工业废水,如硝基苯废水等,降解效果难以得到保证^[4]。究其原因在于 Fe-C 二元微电解材料在有氧运行的环境下易发生老化现象从而导致填料的老化,并进一步形成材料的板结与钝化,从而导致 Fe-C 二元微电解材料反应体系的崩溃。在 Fe-C 二元微电解系统下引入惰性金属铜单质,改变铁电子传递的途径,是一种有效提升铁碳微电解系统对难降解工业废水处理效果的手段^[5]。如 WANG 报道了铜的提升作用^[2],然而这种直接添加铜单质的方式,不但提高了微电解材料的制备成本,而且相对较小的接触面积也降低了铜单质的利用。采用在碳阴极的表面以电镀的方式实现铜单质的沉积不仅降低了对铜元素的消耗,也提升了铜与碳的接触面积,还进一步强化了微电解体系对废水的降解效果并弱化了此种体系对溶解氧的需求^[6]。因此这种方式近年来得到了广泛的关注,然而电镀铜强化固体废物基铁碳微电解陶粒的研究报道极少。

在前期制备固体废物基铁碳微电解陶粒研究基础上,首先通过对比铜掺杂的两种不同方式,考察单质铜对铁碳阴极的强化效果;随后采用单因素的方式,进一步确定三元微电解陶粒的制备条件及对硝基苯废水的降解效果;最后采用 SEM-EDS、XRD、CV 等测试手段对镀铜污泥碳进行系统表征。本文为固体废物基催化材料效果的提升提供了一种有效途径,为污泥碳资源化提供了一种有利参考。

1 材料和方法

1.1 实验材料和设备

原材料:废铁屑、污泥碳粉、砂质页岩、高纯铜粉。废铁屑取自江苏艾特克环境工程机加工产生的废渣,经脱油处理后采用氮气保护的球磨机粉碎至 100 目;污泥碳来自浙江合泽环境股份有限公司以热解法处理印染污泥制备的污泥碳粉,后采用压力机压制成 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的污泥碳板;砂质页岩取自江苏宜兴太湖沿岸,后采用球磨机粉碎至 100 目;100 目高纯铜粉购自峰焯金属材料有限公司。

试剂:硫酸(H_2SO_4)、五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)、聚乙二醇(PEG)、硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、三水合乙酸钠(CH_3COONa)、乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、甲醇(CH_4O)、2,9-二甲基-1,10-邻菲洛啉($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$)。上述药剂均为 AR 级,购自中国上海麦克林生化科技有限公司。

仪器:XLM 型循环球磨机,QYL20 型压力机,FL97Plus 色谱工作站(浙江福立分析仪器股份有限公司),OTF-1200X 管式炉,CHI-604E 电化学工作站,紫外分光光度计,扫描电子显微镜(Sigma300,CARL ZEISS),X 射线衍射仪(X-pert,荷兰帕纳克)。

1.2 铜电镀污泥碳粉的制备及表征

铜电镀污泥碳粉制备的步骤为:

1) 用 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 1 mol/L H_2SO_4 溶液酸洗碳板以去除表面油脂,随后用去离子水多次冲洗预处理后的碳板至中性,置于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥至恒重,称重;

2) 先取 200 mL 去离子水用 5% H_2SO_4 调制 pH 为 3,再根据不同 Cu^{2+} 浓度要求添加不同质量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,后依次添加 NaCl 、PEG,最后用 5% H_2SO_4 将上述溶液的 pH 调至为 3;

3) 按照所需电镀条件进行电镀,经电镀后污泥碳板置于真空干燥箱中干燥 12 h ,称重计算镀层质量和电镀速率;

4) 在 N_2 条件下粉碎至 100 目并密封储存,即得铜电镀污泥碳粉($\text{Cu}@C$)。电镀液的操作条件和镀液组成如表 1 所示^[7-8]。

铜电镀掺杂量按照式(1)计算,电镀速率按照式(2)计算:

$$m = M_t - M_0 \quad (1)$$

$$v = m/t \quad (2)$$

式中: m 为铜电镀掺杂量,mg; M_t 为经电镀时间 t 后的碳板质量,mg; M_0 为电镀前碳板质量,mg; v 为电镀速率,mg/min; t 为电镀时间,min。

采用CV测试对铜电镀污泥碳板的电化学性质进行研究。以碳电极和镀铜碳电极为工作电极,电极表面积均为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,组成三电极电解池,电解质为 Na_2SO_4 ,浓度为 0.5 mol/L ,扫描速度为 0.1 V/s ,在常温下对 100 mg/L 的硝基苯溶液进行循环伏安测试,最高扫描电位定为 $0.2\text{ V}^{[9]}$ 。通过SEM-EDS对 Cu@C 微观形态进行观察。通过XRD对 Cu@C 进行矿物学分析,测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,加速电压 40 kV ,电流 30 mA ,扫描角度 $5\sim 80^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,所用样品经研磨处理成为细且均匀的粉末,粒度约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.3 两种三元微电解陶粒的制备

铜直接掺杂制备的传统三元微电解陶粒(Fe-Cu/C 陶粒)的流程:

- 1) 将铜粉与污泥碳粉混合均匀得掺铜碳粉(Cu/C);
- 2) 使一定配比的铁粉、掺铜碳粉、砂质页岩($m_{\text{Fe}} = 35\%$, $V_{\text{Fe}} : V_{\text{C}} = 1 : 2.5$)充分混合,然后在制丸机制备直径 6.0 mm 左右的生料球^[10];
- 3) 将生料球在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱里干燥 4 h 后移入管式炉内,于 N_2 环境下 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 $2\text{ h}^{[11-12]}$;
- 4) 烧结完成后取出于空气中自然冷却至室温,并密封无氧储存。

铜电镀掺杂制备的铜阴极强化三元微电解陶粒(Fe-Cu@C 陶粒)的流程同上,将上述步骤1)中的 Cu/C 替换为 Cu@C ,其他步骤与上述步骤保持一致。

1.4 Fe-Cu@C陶粒对模拟废水的降解实验

实验步骤如下:

- 1) 以初始浓度为 100 mg/L 的硝基苯溶液作为模拟废水,将 200 mL 硝基苯废水置于 500 mL 的锥形瓶中,采用 5% H_2SO_4 调节废水初始 pH 为 3 ;
- 2) 以 100 mL/min 的速度通入高纯 N_2 10 min 以去除废水中的游离态 O ;

3) 加入 20 g 预先浸泡在 100 mg/L 的硝基苯溶液中达到吸附饱和的微电解陶粒,并将锥形瓶放置于转速为 120 r/min 的恒温振荡器中,于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 180 min ,在此期间一直保持 N_2 曝气;

4) 采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的抽滤膜对废水进行取样并测试硝基苯浓度。硝基苯浓度按照《水质硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 592—2010),采用气相色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 铜离子浓度对镀层形貌及电镀速率的影响

在电流密度为 10.0 mA/cm^2 、电镀时间为 10 min 的条件下,镀液中的 Cu^{2+} 浓度分别为 0.01 、 0.05 、 0.10 、 0.15 、 0.20 mol/L 时镀层形貌及电镀速率如图1所示。

表1 电镀操作条件和镀液组成

指标	运行参数
Cu^{2+} 摩尔浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.01、0.05、0.10、0.15、0.20
NaCl 质量浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1
PEG质量浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.3
pH	3.0
电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	5.0、7.5、10.0、12.5、15.0
板间距/cm	4
有效电极尺寸/ $(\text{cm} \times \text{cm})$	3×3

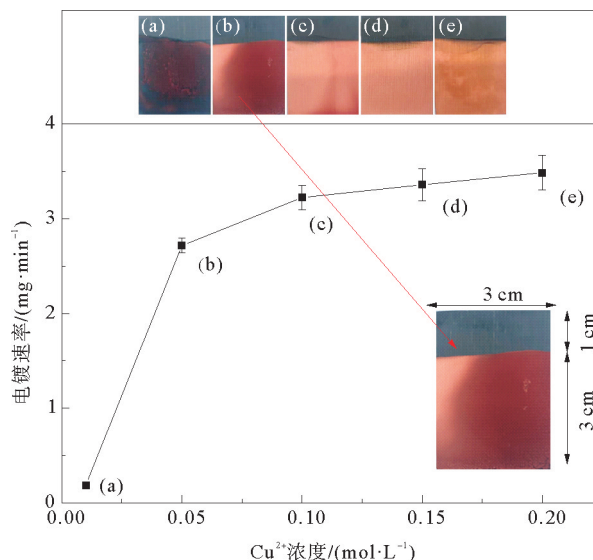


图1 Cu^{2+} 浓度对镀层形貌及电镀速率的影响

由图1可知, Cu^{2+} 浓度为 0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mol/L 时电镀速率分别为 0.19、2.72、3.22、3.36、3.49 mg/min, 电镀速率随着镀液中 Cu^{2+} 浓度的增加而增大, 这是因为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加提高了 Cu^{2+} 在溶液中的扩散能力, 从而减小了浓差极化的影响, 抑制了 H^+ 的还原, 增大了电流效率^[13]。当 Cu^{2+} 浓度在 0.01~0.05 mol/L 时镀层呈暗色疏松状, 这是因为 Cu^{2+} 浓度过低使浓差极化现象增大, 导致 H^+ 易还原析氢, 剧烈的析氢反应使 Cu 原子无法排列为正常结晶而产生疏松镀层, 如图 1(b)。当 Cu^{2+} 浓度为 0.15 mol/L 时, 镀层良好, 如图 1(d) 所示。但 Cu^{2+} 浓度由 0.1 mol/L 提升至 0.15 mol/L、由 0.15 mol/L 提升至 0.20 mol/L 时, 电镀速率分别仅增加 0.14 和 0.13 mg/min。因此, 选取镀液中的 Cu^{2+} 浓度为 0.10~0.15 mol/L。

2.2 电流密度对镀层形貌及电镀速率的影响

在 Cu^{2+} 浓度为 0.10 mol/L、电镀时间为 10 min 的条件下, 电流密度分别为 5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 mA/cm² 时镀层形貌及电镀速率如图 2 所示。

由图 2 可知, 在 5.0~12.5 mA/cm² 的电流密度范围内, 电镀 10 min, 镀层良好, 但当电流密度增大至 15.0 mA/cm² 时, 出现粉末状镀层, 并伴有镀层脱落。这是因为过高的电流密度加速了 Cu^{2+} 的还原, 导致阴极表面 Cu^{2+} 浓度降低, 从而加剧了析氢反应, 影响了 Cu 原子排列而产生粉状镀层^[13]。可以看出随着电流密度的增大, 电镀速率逐渐增大, 且由塔菲尔公式(式(3))可知, 电流密度的增大可以提高析氢电位, 抑制 H_2 析出^[14]。因此, 选取电镀时的电流密度为 10.0~12.5 mA/cm²。

$$\eta_{\text{H}} = a + b \lg I \quad (3)$$

式中: η_{H} 为析氢电位, V; a 、 b 为常数; I 为电流密度, A/cm²。

2.3 电镀时间对镀层质量的影响

在 Cu^{2+} 浓度为 0.10 mol/L、电流密度为 10.0 mA/cm² 的条件下, 电镀时间分别为 1、3、5、10、20、30、40 min 时镀层形貌及镀层质量如图 3 所示。

由图 3 可知, 在 Cu^{2+} 浓度为 0.10 mol/L、电流密度为 10.0 mA/cm² 的情况下, 随着电镀时间的延长, 镀层质量与电镀时间成正比, 且镀层均匀有光泽。因此可以通过控制电镀时间来控制镀层质量, 通过称重法测量镀层质量, 通过分光光度法测量镀液中消耗的 Cu^{2+} 的量。可以看出, 电镀时间为 5 min 时碳板边缘可以看出有明显铜层, 意味着这些区域的电流密度相对较高^[15], 经过 10 min, 镀层达到一定厚度而呈现出铜的自然粉红色, 并且当电镀时间达到 40 min 时镀层仍均匀致密。

为节省电镀时间且保证镀层质量, 在后续材料制备中, 在 Cu^{2+} 浓度为 0.15 mol/L、电流密度为 12.5 mA/cm² 的条件下, 通过测量溶液中消耗的 Cu^{2+} 的量来制备所需镀铜率的 Cu@C, 称重法测量镀层质量进行校验。

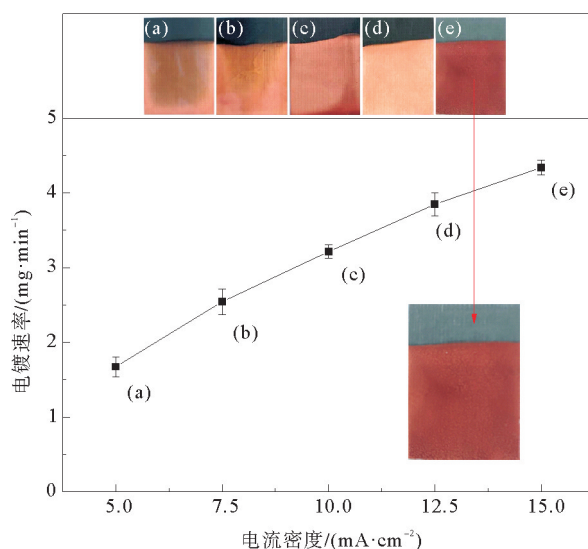


图2 电流密度对镀层形貌及电镀速率的影响

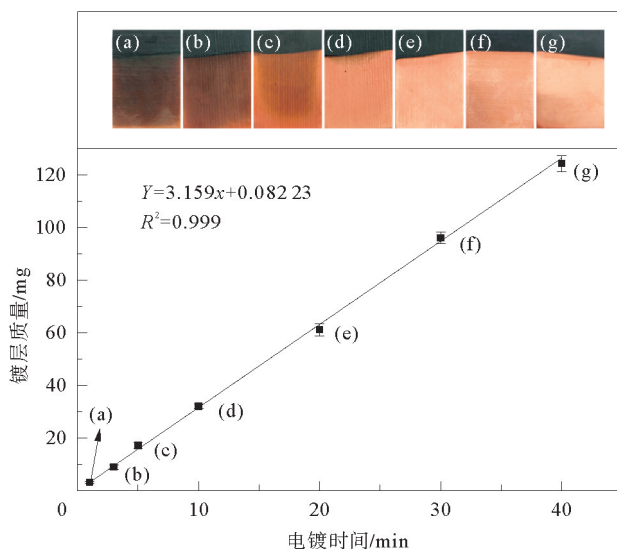


图3 电镀时间对镀层质量的影响

2.4 镀铜碳粉的矿物组成与微观结构表征

在 Cu^{2+} 浓度为 0.15 mol/L, 电流密度为 12.5 mA/cm² 的条件下, 制备 5% 镀铜率的 Cu@C, 其 SEM-EDS、XRD 分析分别如图 4、图 5 所示。

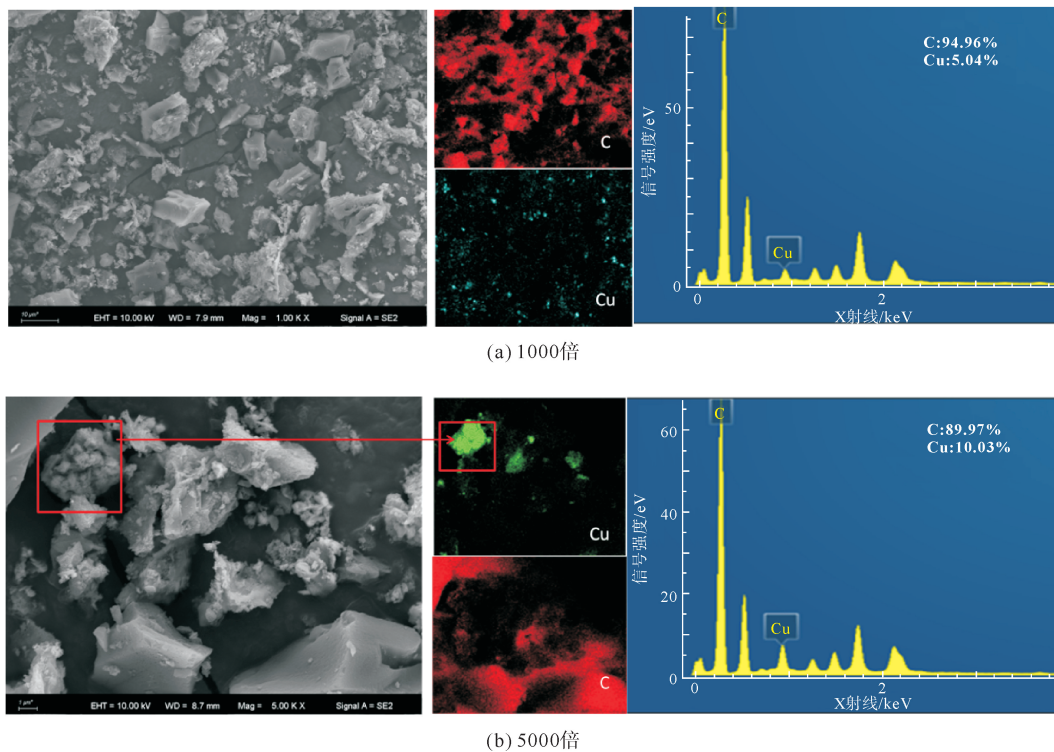


图 4 Cu@C 的 SEM-EDS

由图 4(a)可知, 表面光滑物质为污泥碳, 多为块状或薄片状, 大小不一的聚集小颗粒为铜结晶, 可以看到 Cu@C 经粉碎后污泥碳与铜结晶的分布较为均匀, 且实际镀铜量与理论镀铜量接近。由图 4(b)可知, 经粉碎后铜结晶仍紧密附着在污泥碳粉表面, 说明铜层附着牢固、结合紧密。此外, 可以看出铜结晶呈球状或团簇颗粒状, 粒径为 0.5~1 μm, 远小于 100 目铜粉; 而从 EDS 图中可以看出, Cu 质量占比 10.03%, 大于 5%(图 4(a)), 这是因为经局部放大后, 铜结晶将碳粉表面覆盖所致。

从图 5 中可以看出, 镀层主要以 Cu 单质的形式存在, 其中 Cu 的主要衍射峰分别对应于(111)(200)(220)晶面, 但也有少量 Cu₂O 生成, 这是因为 Cu 沉积时由式(4)和式(5)共同进行, 镀液中 Cu^{2+} 在阴极上的不完全还原, 生成了 Cu^+ [16]。

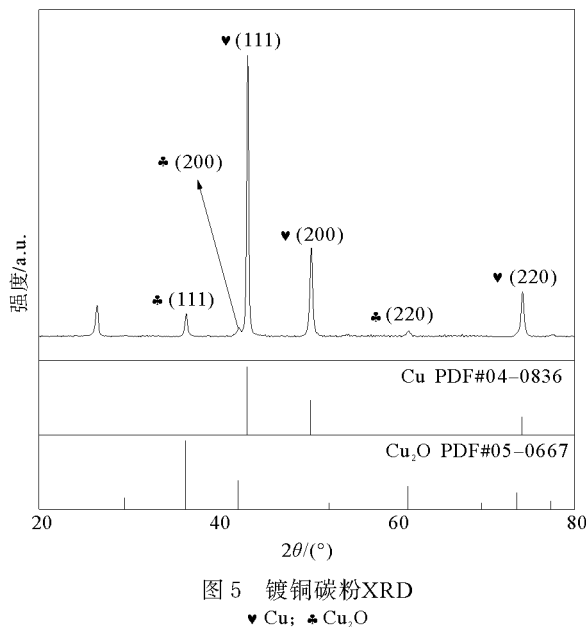


图 5 镀铜碳粉XRD

▼ Cu; ♣ Cu₂O

2.5 Fe-Cu@C 陶粒的微观表征

以 5% 镀铜率的 Cu@C 制备 Fe-Cu@C 陶粒, 对其进行 SEM-EDS 分析, 结果如图 6 所示。

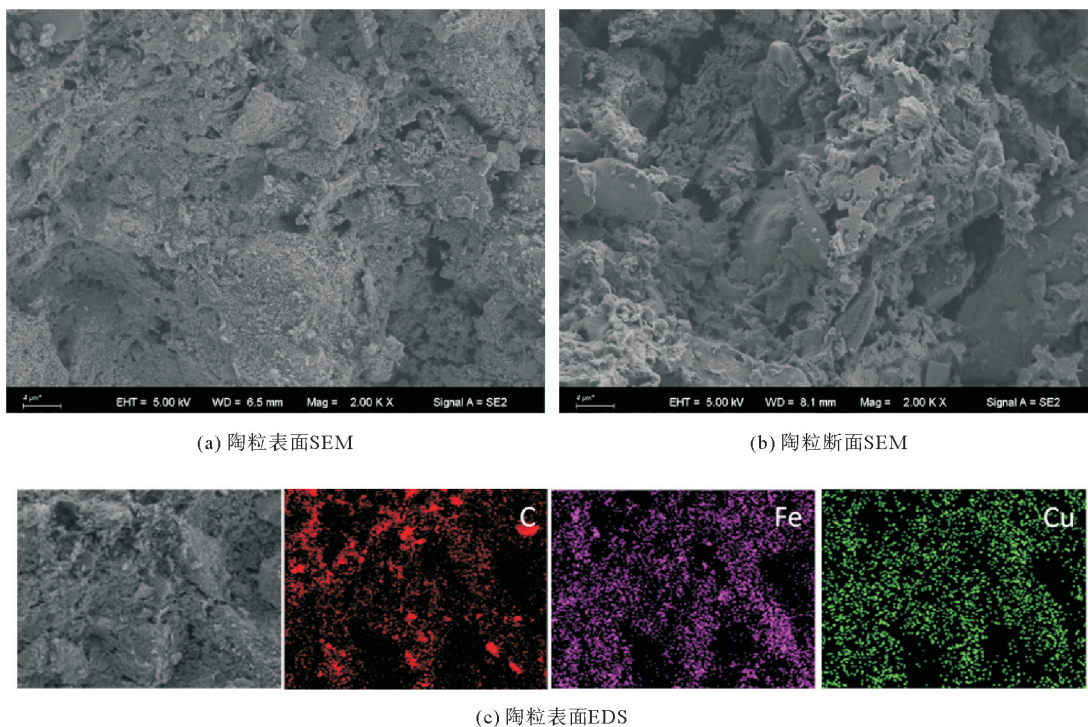


图6 陶粒用前的 SEM-EDS

由图 6(a)可以看出,经烧结后陶粒表面粗糙且含有少量微孔(直径为 1~5 μm),结合图 6(c)可知,没有明显的金属聚集成块的现象;且将铜镀在污泥碳上,使 C、Fe、Cu 三元素分布更为均匀。由图 6(b)可知,陶粒内部存在大量可见孔隙,这些小孔扩大了陶粒的比表面积,在连续运行过程中不仅增加了陶粒与废水的接触,还可以延长材料的寿命,提高了材料水处理的性能。

2.6 不同陶粒对硝基苯的去除效果

提高 Cu 含量可提高陶粒性能,但 Cu 含量过高时电子转移速度加快,Fe 被加速消耗,过量的 Fe^{2+} 易与还原氢等活性物质反应,从而降低污染物去除率,故镀铜率选择为 5%^[5]。Fe-C@Cu 陶粒、Fe-C/Cu 陶粒、Fe-C 陶粒运行 180 min 对模拟硝基苯废水的处理效果如图 7 所示;硝基苯在碳电极、镀铜碳电极上的循环伏安曲线如图 8 所示。

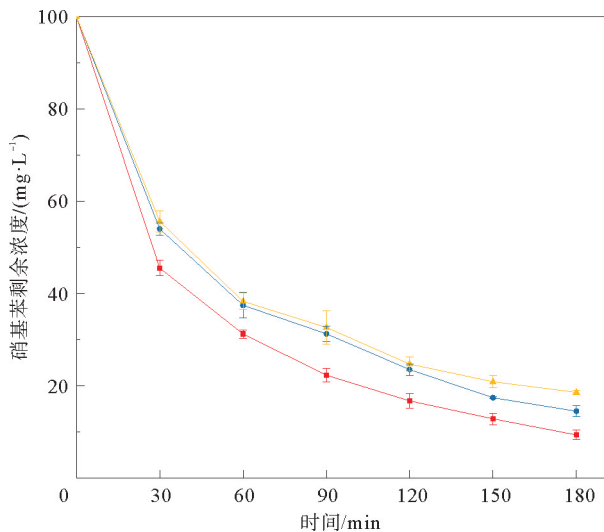


图7 不同陶粒对模拟硝基苯废水的处理效果

—●— Fe-Cu@C陶粒(镀铜率5%); —●— Fe-Cu/C陶粒(掺铜比例5%); —●— Fe-C陶粒

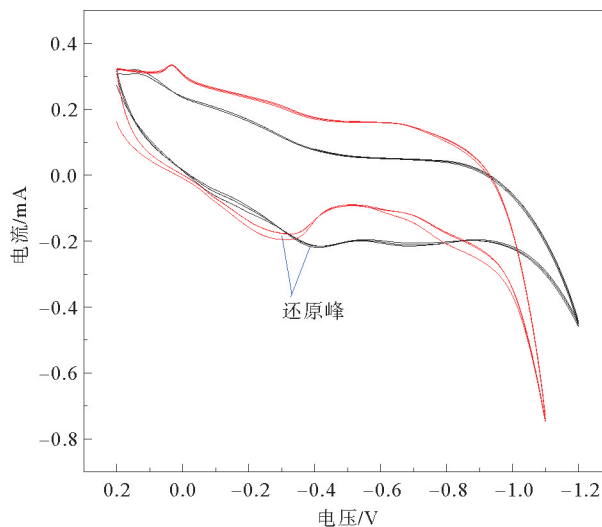


图8 硝基苯在不同电极上的循环伏安曲线

— C; — Cu@C

由图 7 可知,反应 180 min 后,Fe-Cu@C 陶粒(镀铜率 5%)对硝基苯的去除率达到 90.61%,而 Fe-Cu/C 陶粒(掺铜比例 5%)对硝基苯的去除率只有 85.49%,Fe-C 微电解陶粒对硝基苯的去除率只有 81.39%。这是因为在三元微电解体系中,Cu 与 Fe 形成双金属体系,增大了两极电位差,提高了电子传递速度。而且 Cu 的加入使体系内的原电池数量增加,电子传递受体增多,Fe-C 和 Fe-Cu 原电池体系也起到一定的协同作用,大大地提高了污染物的降解速度,因此适当的 Cu 用量对提高微电解性能起到促进作用^[2,6]。Fe-Cu@C 陶粒对硝基苯废水的降解效率高于 Fe-Cu/C 陶粒,一方面是因为铜电镀在污泥碳上所获得的铜粉的粒径远小于 100 目铜粉,大大地提高了铜粉的比表面积;另一方面将铜沉积在污泥碳上,不仅可以利用碳粉比表面积大的特性来提高铜的比表面积,而且使铜粉碳粉分布更加均匀,提高了水处理效果。

由图 8 可以看出,在碳电极上,循环伏安曲线在 -0.40 V 出现还原峰,而在镀铜碳电极上,在 -0.32 V 出现还原峰,还原峰正移,也充分说明了 Cu 的加入起到了电催化作用,因此硝基苯在三元微电解体系中更易被还原^[9]。

2.7 不同陶粒的对硝基苯的还原动力学研究

探究 Fe-Cu@C、Fe-Cu/C 和 Fe-C 陶粒经吸附饱和和后处理硝基苯废水的还原动力学。一级反应动力学模型^[3,17]:

$$C = C_0 \exp(-k_{\text{obs}}t) \quad (6)$$

式中: C 为瞬时硝基苯浓度,mg/L; C_0 为初始硝基苯浓度,mg/L; t 为反应时间,min; k_{obs} 为一级反应速率常数, min^{-1} 。

两边取对数并移项,得

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{\text{obs}}t \quad (7)$$

根据式(7)作图,结果如图 9 所示。

Fe-Cu@C 陶粒、Fe-Cu/C 陶粒、Fe-C 陶粒对硝基苯的还原动力学拟合曲线方程,分别如式(8)~(10)所示:

$$\text{Fe-Cu@C 陶粒: } Y = 0.01058x + 0.50939 \quad (R^2 = 0.993) \quad (8)$$

$$\text{Fe-Cu/C 陶粒: } Y = 0.00869x + 0.45061 \quad (R^2 = 0.987) \quad (9)$$

$$\text{Fe-C 陶粒: } Y = 0.00730x + 0.46855 \quad (R^2 = 0.980) \quad (10)$$

由图 9 及式(8)~(10)可知,硝基苯还原动力学拟合曲线与伪一级反应吻合良好($R^2 > 0.98$),Fe-Cu@C、Fe-Cu/C 和 Fe-C 陶粒的 k_{obs} 分别为 0.01058、0.00869、0.00730 min^{-1} 。结果表明,Fe-Cu@C 陶粒的 k_{obs} 是 Fe-Cu/C 陶粒的 1.22 倍,是 Fe-C 陶粒的 1.45 倍。显然,Cu 的添加提高了微电解陶粒对硝基苯的去除速率。

3 结论

1) 在板间距为 4 cm,初始 pH=3,NaCl 浓度为 0.1 g/L,PEG 浓度为 0.3 g/L 的条件下,电镀铜的最佳操作条件和镀液组成为:Cu²⁺ 浓度为 0.15 mol/L,电流密度为 12.5 mA/cm²。在此条件下镀层质量与电镀时间成正比且镀层均匀。

2) 在最佳电镀操作条件和镀液组成的条件下,经电镀获得致密均匀且结合紧密的镀层,镀层成分主要为 Cu 单质,含少量 Cu₂O。

3) 铜电镀掺杂制备的 Fe-Cu@C 陶粒对硝基苯废水的处理性能优于 Fe-C 陶粒和铜直接掺杂制备的 Fe-Cu/C 陶粒,在初始 pH=3 的条件下,运行 180 min,对 100 mg/L 的硝基苯废水的去除率可达到 90.61%。

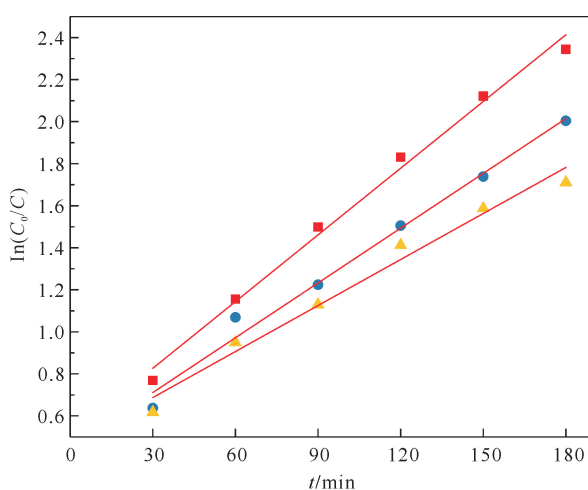


图 9 不同陶粒对硝基苯还原动力学的影响
■ Fe-Cu@C陶粒; ● Fe-Cu/C陶粒; ▲ Fe-C陶粒

参考文献(References):

- [1] 张飞龙. 陶制阴阳极颗粒填料预处理土霉素模拟废水的研究[D]. 济南:山东大学,2018.
ZHANG Feilong. Pre-treatment of oxytetracycline wastewater by cathodic-anodic-electrolysis ceramic granular fillers[D]. Jinan: Shandong University,2018.
- [2] WANG Gaihong, QIAN Lina, YONG Xiaoyu, et al. Synthesis of a ternary microscopic ball-shaped micro-electrolysis filler and its application in wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275(11): 119131.
- [3] SUN Liang, SONG Haiou, LI Qiang, et al. Fe/Cu bimetallic catalysis for reductive degradation of nitrobenzene under oxic conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283(1): 366-374.
- [4] HAN Yanhe, QI Mengmeng, ZHANG Lei, et al. Degradation of nitrobenzene by synchronistic oxidation and reduction in an internal circulation microelectrolysis reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365(5): 448-456.
- [5] 齐元峰. 轻质催化内电解陶粒的制备及其在土霉素废水处理中的应用[D]. 上海:上海交通大学,2017.
QI Yuanfeng. Preparation of lightweight catalytic inner-electrolysis ceramic and application in practical oxytetracycline wastewater treatment[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017.
- [6] 王瑶瑶, 沈小雄, 祝雨倩, 等. Fe-Cu-C 三元微电解材料的制备及去除氧氟沙星的性能研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(11): 4528-4537.
WANG Yaoyao, SHEN Xiaoxiong, ZHU Yuqian, et al. The preparation of Fe-Cu-C ternary micro-electrolysis material for ofloxacin removal[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(11): 4528-4537.
- [7] LAI Zhiqiang, ZHAO Tao, ZHU Pengli, et al. Rapid metallization by copper electroplating on insulating substrate using silver nanowires conductive composite as seed layer[J]. Composites Communications, 2021, 27(6): 100819.
- [8] SHELKE Akanksha, BALWADA Jaideep, SHARMA Shubham, et al. Development and characterization of Cu-Gr composite coatings by electro-co-deposition technique[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 28(4): 2090-2095.
- [9] 许海辉, 赵贤广, 刘志英, 等. 催化铁内电解法处理印染废水的研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(4): 25-28.
XU Haihui, ZHAO Xianguang, LIU Zhiying, et al. Study on the treatment of dyeing industrial wastewater by catalyzed iron inner electrolysis process[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(4): 25-28.
- [10] 张大磊, 赵建雪, 齐元峰, 等. 印染污泥与废水的新型循环处理方法探索[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(4): 58-66.
ZHANG Dalei, ZHAO Jianxue, QI Yuanfeng, et al. Exploration of new recycling treatment methods of printing and dyeing sludge and wastewater[J]. Journal of Liaocheng University(Natural Science Edition), 2020, 33(4): 58-66.
- [11] QI Yuanfeng, FAN Chenxi, QUAN Xiao, et al. In-situ recycling strategy for co-treatment of antimony-rich sludge char and leachate: Pilot-scale application in an engineering case[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446(4): 137315.
- [12] 李琳琳, 刘长青, 乔春蕾, 等. 利用 RSM 对大宗固体废弃物烧制陶粒优化及其对水中砷的吸附[J]. 青岛理工大学学报, 2020, 41(3): 75-81.
LI Linlin, LIU Changqing, QIAO Chunlei, et al. Optimization of bulk solid waste sintered ceramics by RSM and its adsorption of arsenic in water[J]. Journal of Qingdao University of Technology, 2020, 41(3): 75-81.
- [13] 张允诚, 胡如南, 向荣, 等. 电镀手册[M]. 4 版. 北京:国防工业出版社,2010.
ZHANG Yuncheng, HU Runan, XIANG Rong, et al. Electroplating handbook[M]. 4th ed. Beijing: National Defence Industry Press, 2010.
- [14] 叶昌美, 李武斌, 黄健, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑对电沉积锰的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(12): 29-33.
YE Changmei, LI Wubin, HUANG Jian, et al. Effects of 1-butyl-3-methylimidazole on electrodeposition of manganese[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(12): 29-33.
- [15] CHOI Han-Hyeong, KIM Minsung, JANG Jingon, et al. Tip-enhanced electric field-driven efficient charge injection and transport in organic material-based resistive memories[J]. Applied Materials Today, 2020, 20(9): 100746.
- [16] 苏亚东. 电沉积对铜晶粒生长的调控及其在电子互连中的应用[D]. 成都:电子科技大学,2020.
SU Yadong. Electrochemical tuning of copper grain growth and its application for electronic interconnection[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [17] 尚昊, 郝连生, 刘金秋, 等. TiO₂ 还原 Cr(VI) 的光催化反应及其反应动力学研究[J]. 青岛理工大学学报, 2018, 39(5): 91-95.
SHANG Hao, HAO Liansheng, LIU Jinqiu, et al. Photocatalytic reduction for Cr(VI) with TiO₂ and kinetics[J]. Journal of Qingdao University of Technology, 2018, 39(5): 91-95.

(责任编辑 赵金环;英文校审 程文华)