



高铁酸钾氧化自絮凝处理实际化学镀镍废槽液

熊秀琴, 谢观生, 余真, 赖玲, 邵鹏辉, 杨利明, 石慧, 罗旭彪

(南昌航空大学环境与化学工程学院, 江西南昌 330063)

[摘要] 化学镀镍工艺广泛应用于工业生产领域, 并产生大量废水。此类废水一般由预处理工艺废水、镀件清洗水、废镀液及其他废水组成, 成分复杂, 具有微生物毒性, 如直接排放会对自然环境造成严重污染。采用高铁酸钾(K_2FeO_4)对含高浓度 Ni 和 COD 的化学镀镍废槽液进行处理, 探讨 K_2FeO_4 浓度、废水初始 pH 对废水处理效果的影响。结果表明, K_2FeO_4 最适浓度为 5 mmol/L, 最佳废水初始 pH 为 3, 对络合态 Ni 的破络效率最高可达 99%, COD 去除率最高达 80%。超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS)表征结果显示, 废水中的 Ni 主要以苹果酸-Ni 形态存在。 K_2FeO_4 处理化学镀镍废槽液的机理可能为: K_2FeO_4 先与废水中的还原物质反应得到还原产物 $Fe(III)$, 再与 Ni-有机络合物发生置换使 Ni 游离, 同时, $Fe(III)$ 的絮凝作用可降低废水的 COD。

[关键词] K_2FeO_4 ; 化学镀镍槽液; 破络合

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0078-07

Treatment of actual electroless nickel plating bath waste by potassium ferrate oxidation and self-flocculation

XIONG Xiuqin, XIE Guansheng, YU Zhen, LAI Ling, SHAO Penghui,

YANG Liming, SHI Hui, LUO Xubiao

(College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang
Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Electroless nickel plating process is widely used in industrial fields and generates a large amount of wastewater. This type of wastewater generally consists of pretreatment process wastewater, cleaning water, waste plating solution and other wastewater with complex composition and microbial toxicity, which will cause serious pollution to the natural environment if discharged directly. Potassium ferrate (K_2FeO_4) was used to treat bath waste of electroless nickel plating containing high concentrations of Ni and COD. The effects of K_2FeO_4 concentration and initial pH of wastewater on treatment were investigated. The results showed that the optimum concentration of K_2FeO_4 was 5 mmol/L and the optimal initial pH of the wastewater was 3. The complex-breaking efficiency of K_2FeO_4 was up to 99% for complexed Ni and the removal rate of COD was up to 80%. UPLC-MS characterization showed that Ni in the wastewater mainly existed in the form of malic acid-Ni. The reaction mechanism of K_2FeO_4 for bath waste of electroless nickel plating may be as follows: K_2FeO_4 reacts with the reducing substances in the wastewater to form reduction product $Fe(III)$, and then replaces with Ni-organic complex. Meanwhile, the flocculation effect of $Fe(III)$ can reduce COD of the wastewater.

Key words: potassium ferrate; electroless nickel plating bath; breaking complexation

化学镀镍废槽液中含有高浓度的重金属镍、还原剂、稳定剂、光亮剂和 COD 等, 会抑制生物处理中的微生物活性^[1], 若直接排放将对自然环境造成严重污染。《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)

中要求 Ni 和 COD 的排放质量浓度分别低于 0.1、50 mg/L。但化学镀镍工艺中加入的某些药剂(如 EDTA)可使有机物与 Ni 形成稳定性强的络合物, 导致镀镍废水中的 Ni 难以通过传统方式(如吸附、离

[基金项目] 国家杰出青年基金项目(52125002); 国家自然科学基金青年项目(51908270); 国家重点研发计划项目(2019YFC1907900)

子交换、膜分离等)去除^[2]。大部分研究者通过高级氧化技术产生的强氧化性自由基(如 $\cdot\text{OH}$)对重金属络合物进行氧化破络,现有技术包括Fenton氧化^[3]、臭氧氧化^[4]、光化学氧化^[5]、电化学氧化^[6]和光电催化氧化^[7]等。然而这些氧化破络技术普遍存在一些问题:(1)氧化破络速度取决于 $\cdot\text{OH}$ 的产生速度;(2)对实际废水进行破络处理时忽略了COD的去除。因此有必要探索一种具备双重效果的高效氧化剂。

高铁酸钾(K_2FeO_4)是一种无机氧化剂,其电极电势较其他传统氧化剂要高^[8]。而 K_2FeO_4 还原后的产物具有一定絮凝能力,可去除实际废水中的COD,处理过程中不会产生有害副产物^[9-10]。此外,使用 K_2FeO_4 进行水处理简单有效,无需改变现有工艺流程或增加大型设备^[11],在废水处理领域具有很好的应用前景。笔者采用投加高铁酸盐及加碱沉淀法处理化学镀镍废槽液,研究了 K_2FeO_4 浓度、废水初始pH对处理效果的影响,同时探究了化学镀镍废

槽液中的有机配体与处理化学镀镍废槽液的 K_2FeO_4 的反应机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

K_2FeO_4 、过硫酸钠(99.99%)、苹果酸,阿拉丁公司;双氧水(质量分数30%)、高锰酸钾(KMnO_4)、柠檬酸、柠檬酸铵、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、硫酸镍(NiSO_4),西陇科学股份有限公司;次氯酸钠(NaClO ,活性氯质量分数6%~14%),上海易恩化学技术有限公司;除另有说明,其余试剂均为分析级或以上。钠型前处理小柱(IC-Na柱),月旭科技(上海)股份有限公司。

模拟废水由有机配体与重金属按物质的量比1:1混合制得,用1 mol/L NaOH或 H_2SO_4 溶液调节pH。

实验废水取自吉安市某电镀厂化学镀镍工艺槽液,水质情况如表1所示。

表1 化学镀镍废槽液的水质

Table 1 Quality of bath waste from electroless nickel plating

项目	Cr	Mn	Ag	Pd	Cd	Ni	Co	Cu	Fe	pH	TOC
数值	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	4 868	1.475	未检出	未检出	4.61	17 000
项目	F^-	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Br^-	NO_2^-	$\text{NH}_3\text{-N}$	COD	浊度	色度
数值	10 913	14 736	4 226	67 910	69 191	未检出	未检出	4 878	48 152	0.57	50

注:除pH、浊度(NTU)、色度(倍)外,其余项目单位均为mg/L。

因化学镀镍槽液水质复杂,后续实验除特别说明,均使用稀释10倍的化学镀镍废槽液。

1.2 实验方法

(1)不同氧化剂对废水的处理实验。取相同浓度的不同氧化剂加入废水中进行搅拌,间隔1 h取样同时测定pH,6 h后结束实验,考察不同氧化剂对废水中络合态Ni的破络率和COD去除率。

(2) K_2FeO_4 处理废水时的影响因素实验。采用控制变量法,分别改变 K_2FeO_4 浓度和废水初始pH,观察游离态Ni、络合态Ni、反应过程pH及COD去除率的变化情况。

1.3 分析方法

pH采用pHS-25酸度计(上海仪电科学仪器有限公司)测定;COD采用《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 8285—2017)测定;镍含量采用ContrAA700原子吸收分光光度计(德国JENA分析仪器有限公司)测定。采用U-3100紫外-可见分光光度计(日

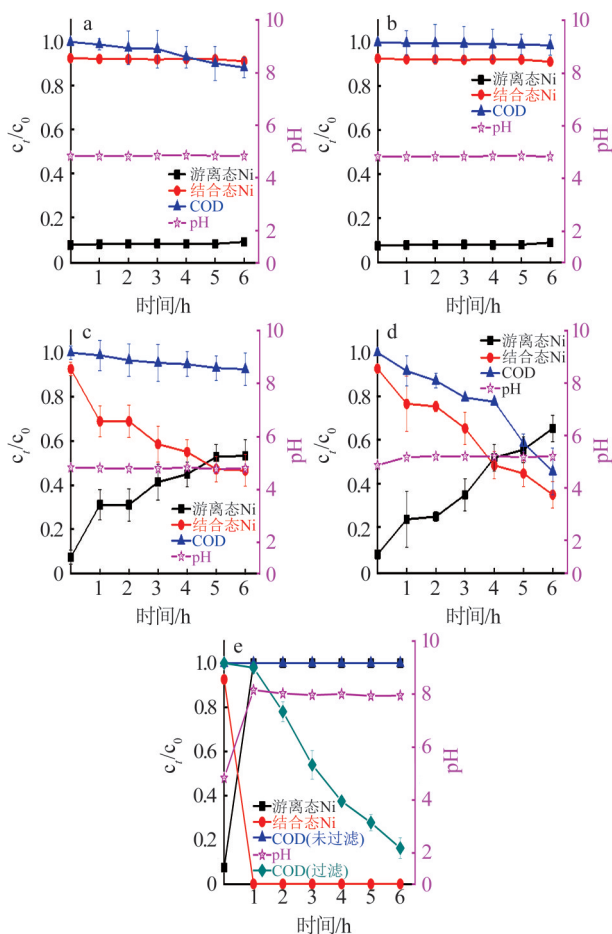
本HITACHI公司)进行UV-Vis吸收光谱扫描;采用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测定循环伏安(CV)曲线。废水中的螯合剂采用G2-Q-Tof超高效液相质谱联用仪(UPLC-MS,美国WATERS公司)测定,检测前稀释100倍,过活化后的Na柱,再过0.22 μm 水系滤头,测试条件:流速0.2 mL/min,流动相A为体积分数0.1%的甲酸溶液,流动相B为纯甲醇,柱温35 $^\circ\text{C}$,检测波长254 nm,脱溶剂气为氮气,流速为600 L/h,脱溶剂气温度为450 $^\circ\text{C}$,离子源为ESI,模式为正离子模式,温度为100 $^\circ\text{C}$,碰撞电压设为2.5 kV,梯度洗脱,洗脱程序为0 min(90%A, 10%B)、2 min(40%A, 60%B)、9 min(100%B)、16 min(90%A, 10%B)、17 min(90%A, 10%B)。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化剂对废水的处理效果

用50 mmol/L的 H_2O_2 、 KMnO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaClO 和

K_2FeO_4 氧化剂分别处理实验废水, 结果如图 1 所示。



(a) H_2O_2 ; (b) $KMnO_4$; (c) $Na_2S_2O_8$; (d) $NaClO$; (e) K_2FeO_4

图1 不同氧化剂对废水的处理效果

Fig. 1 Treatment effects of different oxidants on wastewater

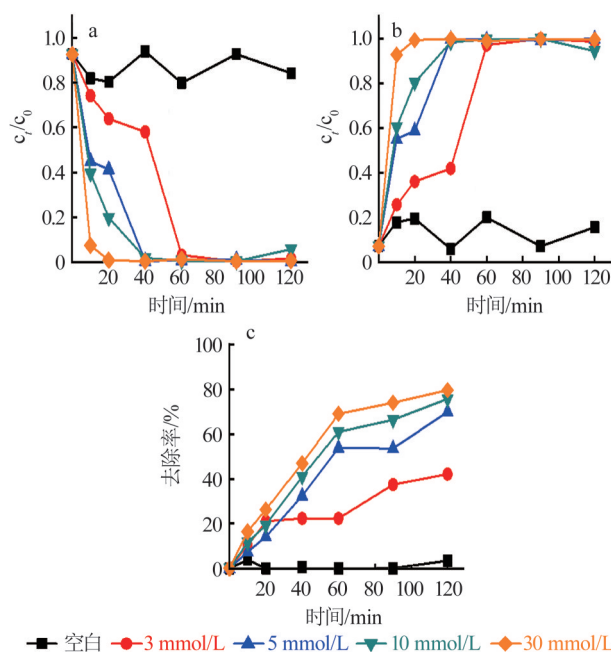
由图 1 可以看出, H_2O_2 和 $KMnO_4$ 几乎没有破络效果, $Na_2S_2O_8$ 和 $NaClO$ 具有一定破络效果, 反应 6 h 时游离态 Ni 比例分别增至 53.3% 和 65.2%。此外, $NaClO$ 对 COD 也有去除效果, COD 降低 45.5%。通过实验发现, 加入 $NaClO$ 后废水 pH 由 4.86 升到 5.2, 而加入其他氧化剂的废水 pH 直到反应结束均无太大变化。这是由于 H_2O_2 、 $Na_2S_2O_8$ 溶于水呈弱酸性, $KMnO_4$ 呈中性, 只有 $NaClO$ 属于强碱弱酸盐, 溶于水后呈碱性 ($NaClO + H_2O \rightarrow HClO + NaOH$)。NaClO 生成的 HClO 可以氧化有机物^[12], 因此对 COD 有一定去除效果。

与上述 4 种氧化剂相比, K_2FeO_4 的处理效果相当显著。 K_2FeO_4 加入废水后 1 h, 废水 pH 由 4.61 增至 8.15, 破络效率已达 99%, 远高于其他氧化剂。且

经 0.22 μm 滤头过滤后 COD 残留量远远低于未过滤时的 COD。分析认为 K_2FeO_4 中的 Fe(V) 还原为 Fe(III), 在碱性环境中形成具有絮凝作用的 $Fe(OH)_3$ 胶体^[9], 能很好地去除废水中的 COD^[10], 减少后续操作中絮凝剂的加入。

2.2 K_2FeO_4 浓度的影响

在 K_2FeO_4 浓度为 3、5、10、30 mmol/L 的条件下, 考察 K_2FeO_4 浓度对破络及 COD 去除效果的影响, 结果见图 2。



(a) 络合态 Ni; (b) 游离态 Ni; (c) COD

图2 K_2FeO_4 浓度对废水处理效果的影响

Fig. 2 Treatment effect of K_2FeO_4 concentration on wastewater

随着 K_2FeO_4 浓度的增加, 反应速率常数逐渐增大。由图 2 可见, 游离态 Ni 呈快速增加趋势, 络合态 Ni 相应降低, K_2FeO_4 浓度为 30 mmol/L 时仅需 20 min 基本破络完全, 破络率高达 92.7%。但随着反应的进行, K_2FeO_4 浓度增加对络合态 Ni 和游离态 Ni 含量的影响差异不大。此外, COD 去除率也随 K_2FeO_4 浓度的增加而增大, K_2FeO_4 分别为 3、5、10、30 mmol/L 时, 对应的 COD 去除率为 42.1%、70.0%、75.8%、79.7%。 K_2FeO_4 浓度增加后, 增大了 FeO_4^{2-} 的碰撞概率, 使得自分解速度加快^[13], 氧化絮凝作用增强。综合考虑反应时间、破络效率、COD 去除率及处理成本, 确定 K_2FeO_4 最佳浓度为 5 mmol/L。

2.3 废水初始 pH 的影响

投加 5 mmol/L K_2FeO_4 , 调节废水初始 pH 分别为

3、5、7、9,考察初始 pH 对 K_2FeO_4 处理废水效果的影响,结果见图 3。

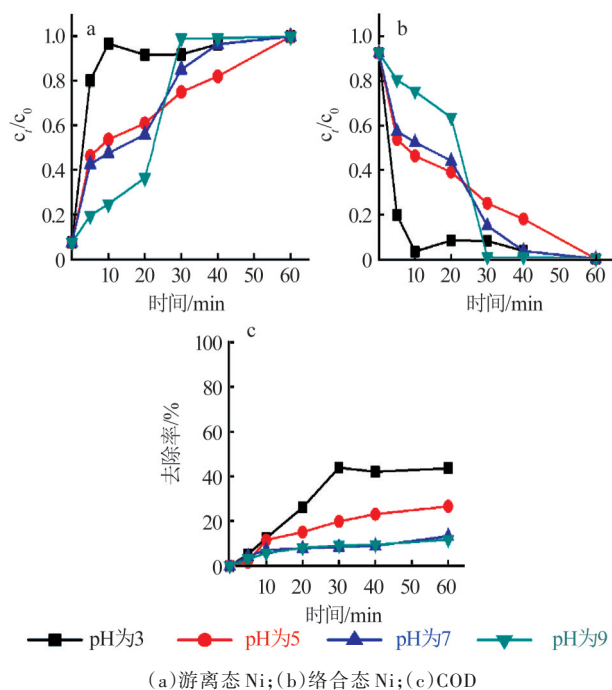


图 3 初始 pH 对废水处理效果的影响

Fig. 3 Treatment effect of initial pH on wastewater

由图 3 可见,初始 pH 为 3 时,反应 10 min 即基本破络完全,破络率高达 96.6%。随着废水初始 pH 的增大,反应速率常数减小,COD 去除率降低;但反应时间为 1 h 时,不同 pH 下络合态 Ni 与游离态 Ni 的含量差异不大。随着废水初始 pH 增大, OH^- 浓度增加, K_2FeO_4 的分解被抑制[见式(1)]^[14];相反地,酸性条件会促进 K_2FeO_4 分解。综合考虑破络效率与 COD 去除率,确定废水最佳初始 pH 为 3。



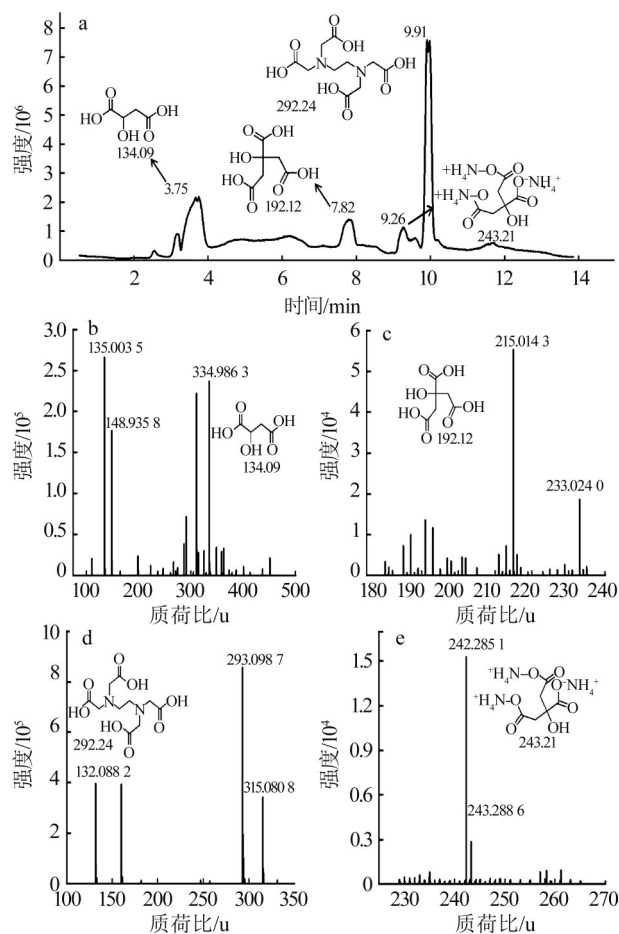
2.4 废水中 Ni 的形态分析

取稀释 100 倍的废水过 Na 柱后进行 UPLC-MS 测定,结果如图 4 所示。

在该废水中检测出苹果酸、柠檬酸、柠檬酸铵和 EDTA 等螯合剂,推测 Ni 可能的形态为苹果酸-Ni、柠檬酸-Ni、柠檬酸铵-Ni、EDTA-Ni。

为进一步判断废水中 Ni 的存在形态,取苹果酸-Ni、柠檬酸-Ni、柠檬酸铵-Ni、EDTA-Ni、 $NiSO_4$ 的模拟配水以及化学镀镍废槽液,各自通过活化后的 Na 柱,逐次通过 3 次后测定 Ni 剩余量,结果如图 5 (a)所示。

图 5(a)中,只有苹果酸-Ni、柠檬酸-Ni、 $NiSO_4$ 过



(a)总离子流图;(b)苹果酸质谱图;(c)柠檬酸质谱图;(d)EDTA 质谱图;(e)柠檬酸铵质谱图

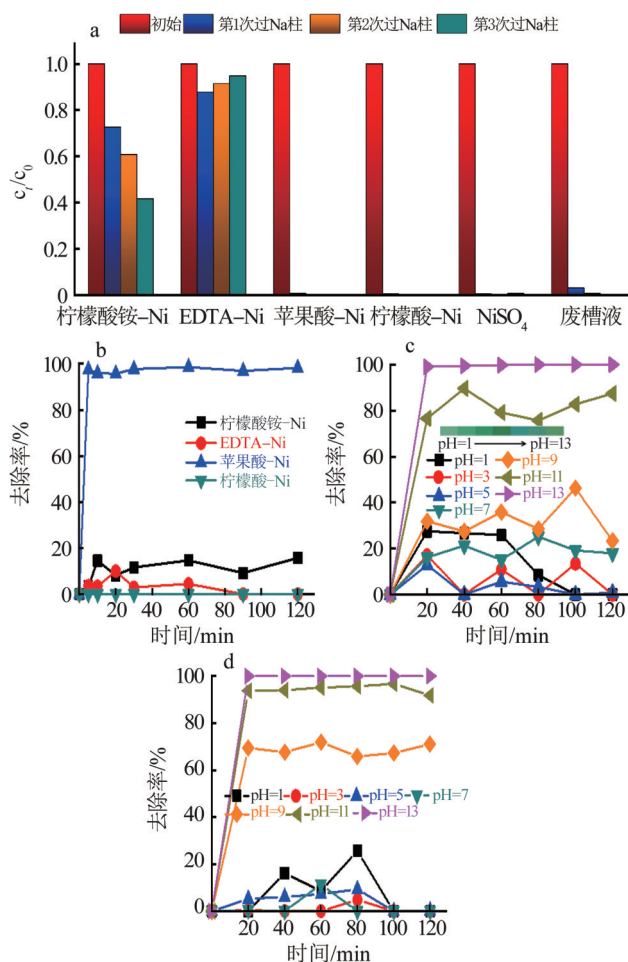
图 4 UPLC-MS 谱图

Fig. 4 Spectra of UPLC-MS

Na 柱后的 Ni 残留浓度与废槽液相似;柠檬酸铵-Ni 仅部分去除,EDTA-Ni 去除不明显。初步判断废槽液中 Ni 主要以苹果酸-Ni、柠檬酸-Ni 和 $NiSO_4$ 的形态存在。取不同形态的含 Ni 模拟配水与 5 mmol/L K_2FeO_4 反应,考察 Ni 的去除效果,结果见图 5(b)。发现仅苹果酸-Ni 配水的 Ni 去除率与废槽液相似,其他形态配水的 Ni 去除率很低,因此判断废槽液中的 Ni 主要以苹果酸-Ni 形态存在。

取废槽液与苹果酸-Ni 配水,调节 pH 为 1、3、5、7、9、11、13,测定 Ni 含量变化,如图 5(c)、(d)所示。实验结果进一步证实废槽液主要含有苹果酸-Ni,还有少量 EDTA-Ni、柠檬酸铵-Ni、柠檬酸-Ni。

UPLC-MS 测样前会过 Na 柱,而 Na 柱相当于阳离子交换膜,可截留重金属离子^[15]。苹果酸-Ni 过 Na 柱后大部分被截留,而 EDTA-Ni 不被截留,可能



(a) 过 Na 柱后 Ni 的剩余量; (b) 投加 K_2FeO_4 后 Ni 去除率; (c) 不同 pH 下废槽液的 Ni 去除率; (d) 不同 pH 下苹果酸-Ni 配水的 Ni 去除率

图5 不同条件下模拟废水和废槽液的 Ni 去除情况

Fig. 5 Removal of Ni from simulated wastewater and bath waste under different conditions

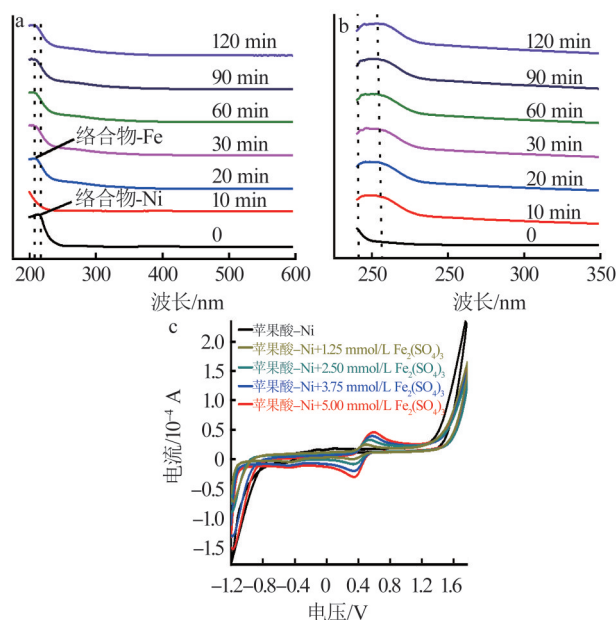
是由于苹果酸的络合能力较弱^[16]。因此图 5(a) 中 EDTA 含量最高, 苹果酸含量相对较低, 与上述结论一致。

2.5 反应机理探究

综上可知废槽液中的 Ni 主要为苹果酸-Ni, 因此用苹果酸-Ni 研究 K_2FeO_4 的反应机理。Zhao JIANG 等^[17] 采用 $Fe(III)/UV/NaOH$ 组合工艺中的 $Fe(III)$ 取代羧基配合物中的 Ni, 释放自由 Ni 离子, 形成 $Fe(III)$ -羧基配合物。鉴于苹果酸也属于羧基配合物, 推测苹果酸-Ni 与 K_2FeO_4 可发生类似反应。

取 K_2FeO_4 分别与废槽液、苹果酸-Ni 模拟配水反应, 通过 UV-Vis 检测反应过程中的物质变化情况, 结果如图 6(a)、(b) 所示。

图 6(a) 中, 216 nm 处的峰值逐渐向 207 nm 处偏



(a) 废槽液与 K_2FeO_4 反应; (b) 苹果酸-Ni 与 K_2FeO_4 反应; (c) 苹果酸-Ni 与 $Fe_2(SO_4)_3$ 反应的 CV 曲线

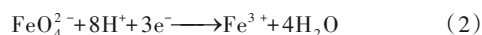
图6 UV-Vis 谱图及 CV 曲线

Fig. 6 UV-Vis spectrum and CV curve

移, 对应 Ni-有机络合物转化为 Fe-有机络合物; 图 6(b) 中 190 nm 处的峰值逐渐向 203 nm 处偏移, 对应苹果酸-Ni 转化为苹果酸-Fe 同时释放 Ni^{2+} 的过程 (铁离子与羧基的结合能力更强^[18])。因此, 初步判断 K_2FeO_4 与苹果酸-Ni 发生了置换反应。

为进一步验证反应机理, 采用循环伏安测定各状态下的 CV 曲线, 结果如图 6(c) 所示。未加入 $Fe_2(SO_4)_3$ 时苹果酸-Ni 只在 -0.50 V 处有极弱还原峰; 加入 $Fe_2(SO_4)_3$ 后, 0.35、-0.50 V 处分别出现还原峰, 且此时 -0.50 V 处的还原峰电流强度明显大于未加 $Fe_2(SO_4)_3$ 时的还原峰电流强度。由 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $NiSO_4$ 的 CV 曲线可知, 2 个峰分别对应 Fe 和 Ni。同时, 随着 $Fe_2(SO_4)_3$ 投加量的增大, 2 个还原峰的电流随之增加, 即游离 Ni 浓度增加, 说明 $Fe(III)$ 通过置换反应使苹果酸-Ni 中的 Ni 发生游离。

K_2FeO_4 处理化学镀镍废槽液的机理为: K_2FeO_4 先与废水中的还原物质反应得到还原产物 $Fe(III)$, 再通过置换 Ni-有机络合物中的 Ni 而使 Ni 游离; 同时, $Fe(III)$ 的絮凝作用降低废水中的 COD^[10], 如式 (2)~式 (4) 所示。



3 结论

(1)针对化学镀镍废槽液含高浓度络合态Ni和COD的特点,采用高铁酸盐使Ni游离出来,同时降低COD,验证了 K_2FeO_4 处理化学镀镍废槽液的可行性。 K_2FeO_4 处理化学镀镍废槽液的最佳浓度为5 mmol/L,最佳pH为3,对络合态Ni的破络率最高可达99%,对COD的去除率最高可达80%。

(2)该化学镀镍废槽液中的Ni主要为弱络合态的苹果酸-Ni。对于弱络合态化学镀镍废水,可采用高铁酸钾氧化自絮凝处理。

(3) K_2FeO_4 处理废槽液的机理为: K_2FeO_4 先与废水中的还原物质反应,还原产物 $Fe(III)$ 置换Ni-有机配体中的Ni, $Fe(III)$ 的自絮凝作用可降低废水的COD。

(4)化学镀镍废槽液水量不大,可考虑对该废液进行简单氧化-自絮凝预处理,随后直接与清洗废水混合进入原有清洗水处理系统。构建化学镀镍废水一体化处理工艺,具有设备投入成本低、预处理单元兼容性强、运行简单方便的特点,同时也可解决传统MVR设备成本高等问题。

参考文献

- [1] MOERSIDIK S S, NUGROHO R, HANDAYANI M, et al. Optimization and reaction kinetics on the removal of nickel and COD from wastewater from electroplating industry using electrocoagulation and advanced oxidation processes [J]. Heliyon, 2020, 6 (2): e03319.
- [2] WANG Tiecheng, CAO Yang, QU Guangzhou, et al. Novel Cu (II)-EDTA decomplexation by discharge plasma oxidation and coupled Cu removal by alkaline precipitation: Underneath mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(14): 7884-7891.
- [3] 管锡珺,仇模凯,夏丽佳,等. Fenton-混凝沉淀法预处理锂电池加工高浓度废水[J]. 工业水处理, 2018, 38(12): 76-80.
Pretreatment of high - concentration lithium battery processing Waste water by Fenton-coagulation precipitation method [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(12): 76-80.
- [4] HUANG Xianfeng, XU You, SHAN Chao, 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.
- [5] LEE S S, BAI Hongwei, LIU Zhaoyang, et al. Green approach for photocatalytic Cu (II)-EDTA degradation over TiO_2 : Toward environmental sustainability [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4): 2541-2548.
- [6] LI Jiayi, MA Jinxing, DAI Ruobin, et al. Self-enhanced de complexation of Cu-organic complexes and Cu recovery from wastewaters using an electrochemical membrane filtration system [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(1): 655-664.
- [7] ZHAO Xu, GUO Libao, ZHANG Baofeng, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of Cu (II)-EDTA at the TiO_2 electrode and simultaneous recovery of Cu (II) by electrodeposition [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4480-4488.
- [8] HU Jiawei, LI Zhuo, ZHANG Ai, et al. Using a strong chemical oxidant, potassium ferrate (K_2FeO_4), in waste activated sludge treatment: A review [J]. Environmental Research, 2020, 188: 109764.
- [9] LEE Y, KISSNER R, VON GUNTEN U. Reaction of ferrate (VI) with ABTS and self-decay of ferrate (VI): Kinetics and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9): 5154-5162.
- [10] LI Min, LIANG Bo, SHANG Jie, et al. Treatment of polysilicon production wastewater by ferrate (VI) microcapsule oxidation and biological aerated biofilter [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2019, 230(11): 1-9.
- [11] HAN Hongjing, LI Jinxin, GE Qin, et al. Green ferrate (VI) for multiple treatments of fracturing wastewater: Demulsification, vis-breaking, and chemical oxygen demand removal [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(8): 1857.
- [12] ZHAO Yi, QIU Wen, YANG Chunyan, et al. Removal of arsenic from flue gas by using $NaClO$ solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 1-6.
- [13] 朱明璇. 高铁酸钾同步去除水中铜、镉和磷的氧化絮凝特性研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2020.
ZHU Mingxuan. Study on oxidative flocculation characteristics of simultaneous removal of copper, cadmium and phosphorus by potassium ferrate in water [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2020.
- [14] WU Jianzhong, CAI Yimin, ZHANG Mingqi, et al. Enhancing oxidative capability of ferrate (VI) for oxidative destruction of phenol in water through intercalation of ferrate (VI) into layered double hydroxide [J]. Applied Clay Science, 2019, 171: 48-56.
- [15] 赵文君,史晓梅,吴子毅,等. 离子色谱法测定蜂蜜样品中氯离子、硫酸根和硝酸根含量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(24): 9239-9243.
ZHAO Wenjun, SHI Xiaomei, WU Ziyi, et al. Determination of chloridion, sulfate and nitrate in molasses samples by ion chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(24): 9239-9243.
- [16] 赵天龙,解光宁,张晓霞,等. 酸性土壤上植物应对铝胁迫的过程与机制 [J]. 应用生态学报, 2013, 24(10): 3003-3011.
ZHAO Tianlong, XIE Guangning, ZHANG Xiaoxia, et al. Process and mechanism of plants in overcoming acid soil aluminum stress [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, 24(10): 3003-3011.