



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第7卷 第12期

Vol.7 No.12

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

12
2013

目次

水污染防治

低温条件下 BAF + SPD 组合工艺对滇池入湖河水的脱氮效果	吴伟龙	杨璐华	杨飞飞	赵 兰	吴为中 (4597)
水环境中腐殖酸与镉离子结合作用影响因素	杨 毅	王晓昌	金鹏康	兰亚琼	(4603)
产酸克雷伯氏菌 <i>Klebsiella oxytoca</i> 对硝基苯及 4-氯硝基苯的降解	杨 娟	黄华伟	任 源		(4607)
阴极负载不同催化剂对天然水体中沉积物微生物燃料电池运行特性的影响	付 飞	任月萍	李秀芬	华兆哲	潘丹云 赵亚楠 (4614)
容积负荷对 ANAMMOX 生物滤池脱氮效能的影响及其基质动力学	刘雪娇	田智勇	王思宇	宋永会	杨 宏 徐 浩 (4619)
膜生物反应器污泥内源消化及 SMP 变化	胡以松	王晓昌	陈 华	金鹏康	张永梅 (4625)
温度对活性污泥-生物膜复合工艺中红斑囊体虫爆发性繁殖影响	董 滨	王 瑜	沈丹妮	詹 咏	元 燕 杨 瑒 何群彪 (4631)
黄菖蒲和狭叶香蒲根系对氮磷的吸收动力学	陈国元	李国新	唐 凯		(4638)
复合赤泥在高浓度含磷废水处理中的应用	丁超峰	陈建平	盛彦清	曲瑛璇	孙启耀 (4643)
吸附-预沉淀 MBR 工艺处理生活污水及膜污染控制效果	周 岩	李 继	吕小梅	孙飞云	牛和新 (4648)
臭氧微气泡深度处理染料废水生化出水	冯 玥	王 璐	陈泉源		(4653)
骨炭对水中不同形态 Sb 吸附和解吸的影响	徐 峰	黄益宗	蔡立群	孙晓铧	刘崇敏 王 斐 李 季 (4659)
棉秆基活性炭的制备及其对 2,4-二硝基苯酚的吸附	贾佳祺	李坤权	张雨轩	张秀莲	(4666)
挥发性污染物苯在水气界面耦合扩散的浓度分布	徐 杰	吴慧芳	陈丽萍		(4673)
臭氧辅助 UV/Fenton 法处理电镀添加剂生产废水	何华良	刘国光	姚 坤	吕文英	李 鹏 (4678)
复配混凝剂理化特性及性能	蒋绍阶	盛贵尚	黄新丽	向 平	冯欣蕊 (4683)
不同生育期美人蕉-微生物修复富营养化水体	毛 昕	王丽红	张光生		(4689)
ASBBR 处理超高盐榨菜腌制废水	李晓品	魏姗姗	韩 懿	周 健	陈 涔 杨 志 (4697)
水位波动带氮素迁移转化规律	李 翔	席北斗	姜永海	袁志业	张进保 安 达 杨 昱 马志飞 (4703)
Fenton 氧化破解污水处理厂污泥	李小平	张 健	洗 萍	车锐媚	刘丽芳 (4709)
基于层次分析法的电解锰废水处理技术评价	汪启年	王 璠	于宏兵		(4714)
紫外催化湿式双氧水氧化处理化学镀铜废液	刘 鹏	李朝林	孔祥瀚	陆 钢	崔海波 张文方 (4719)
几种印染助剂对壳聚糖稳定纳米铁去除酸性品红的影响	金晓英	余 兵	杨 静	陈祖亮	(4724)
金霉素在活性污泥上的吸附行为	李 慧	王玉军	贵伟伟	强志民	(4729)
黄麻纤维活性炭对亚甲基蓝和甲基橙吸附动力学	何丽芬	刘其霞	季 涛	高 强	(4735)
改性蜂窝煤渣吸附 Cr(VI) 的动力学和热力学性能	余美琼	杨金杯	陈文韬	龚 轩	(4741)
响应面分析法优化稀土废水 MAP 沉淀法脱氮	王 浩	成官文	宋晓薇	徐子涵	蒙金结 董传强 (4748)
改进隔板絮凝池的数值模拟和实验	岳 兵	鄢碧鹏	叶 飞	蔡小虎	(4755)
CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的制备及其用于去除钴离子	翁秀兰	黄兰兰	钟燕华	林 深	陈祖亮 (4761)
基于三波长透率的水体色度检测标准	赵晓伟	沈为民	黄 杰	余 庆	楼 俊 (4766)
污泥负荷对 UASB 处理低浓度污水运行效果和污泥性质的影响	刘 尹	刘海宁	张凯松		(4773)
四环素高效降解酵母菌 <i>Trichosporon mycotoxinivorans</i> XPY-10 降解特性	冯福鑫	许旭萍	程群星	韩永和	(4779)
改性油页岩灰渣对水中 DNP 吸附去除效果	金兰淑	王建国	李 平	申 龙	(4786)
植物收割频率对水生植物滤床深度处理养猪废水的影响	廖德润	林国徐	王 振	刘玉洪	刘超翔 方 静 (4793)
臭氧-曝气生物滤池深度处理印染制革园区废水	余 彬	刘 锐	程家迪	范举红	李昌湖 冉 坤 曹国华 陈吕军 (4799)
电吸附对水中盐类、氨氮、COD 的去除效果分析	崔馨心	谢海燕	肖 乐	李雅梅	许 鹏 孙媛媛 (4805)
超声波对氢氧化镁混凝性能及絮体特性影响	焦秀梅	郭晓玉	赵建海	刘诗雨	封 娜 (4811)
复合人工湿地对水源地库区水质净化效果分析	赵 晶	赵和平	许良峰	曾 峥	丁哲利 赖春宇 赵凤亮 杨肖娥 (4816)
电化学氧化法深度处理垃圾焚烧发电厂沥滤液生化出水	谭怀琴	全学军	陈 波	程治良	(4823)

粉煤灰沸石负载 $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化降解水中的菲和蒽	朱 满	湛建宇	李小明	骆其金	杨 麒(4829)
漆酶对活性黑 KN-B 和直接大红染料的脱色性能		杨 波	杜 丹	孙 也	汪旭明(4835)
磷酸根和硫离子在纳米铁表面的竞争吸附		茹春云	孟凡生	王业耀	杨 琦(4841)
铁炭微电解法降解 TAIC 废水	荣少鹏	孙亚兵	赵泽华	张 艳	陆素洁
SBR 处理高浓度养猪废水工艺条件	赵君楠	孟昭福	孟祥至	朱 军	闫晓艺
臭氧-BAF 组合工艺对石化行业废水深度处理的中试研究					任 爽(4854)
	杜白雨	付存库	徐继峥	李秀红	庄春锋
重金属杂质对磷酸铵镁结晶法处理制药废水的影响		王国文	王 栋	王明明	徐晓晨
3 种药剂对普通小球藻的抑制作用	高 磊	张鸿涛	范 婧	周北海	王玉双
丙烯酸改性壳聚糖磁性颗粒处理模拟废水中氨氮					田欣欣
负载 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 掺炭纤维脱除烟气中 Hg^0		王龙杰	刁永发	范红兵	王琳琳(4881)

大 气 污 染 防 治

铜-胺改性 ZSM-5 吸附剂的制备及其对 NO_x 的净化机理	张 惠	王喜芹	栾志强	宋怀河	叶平伟	李 凯(4887)
气液两相旋流喷嘴雾化特性			袁文博	向晓东	石 零	吴高明(4891)
河北廊坊地区大气污染物变化特征与来源追踪	田 谧	吉东生	王跃思	胡 波	凌 红	徐仲均(4895)
锰铜复合催化剂常温催化氧化 NO			张豪杰	王发根	刘 爽	何丹农(4904)
亚铁离子生物氧化-还原法连续脱除硫化氢			吴莉莉	刘宗瑜	秦松岩	程龙军(4909)
Mn 的氧化价态对 $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化臭氧氧化气相低浓度甲苯的影响			曾小岚	高 倩	曹彦荣	朱天乐(4915)
以焦炭为填料的生物滴滤塔处理含挥发性脂肪酸臭气	邓志华	宁 平	李嘉艳	陈 渝	张 健	周 成(4921)
间歇运行式生物滴滤池处理油漆废气中试研究	陈子平	李建军	安太成	孙端方	许玫英	孙国萍(4929)
臭氧氧化苯乙烯有机气体性能及机制			何觉聪	黄倩茹	叶杞宏	罗雨薇
碱式硫酸铝溶液吸收二氧化硫					王巧玉	邓先和(4940)
密相半干法低温同时脱硫脱硝影响因素			赵荣志	梁宝瑞	宋存义	冷廷双(4945)

固 体 废 物 处 置

矿区炼金废渣的固化/稳定化处理	赵述华	张太平	陈志良	潘伟斌(4951)
城市生活垃圾在机械炉排炉内焚烧过程研究及数值模拟		朱新才	胡桂川	林顺洪(4958)
好氧堆肥反应器对人类便堆肥中温降解的中试研究	胡 涛	王晓昌	李 倩	时红蕾
高炉渣调质作为矿渣纤维原料	李 杰	张玉柱	刘卫星	邢宏伟
水葫芦与厨余垃圾混合好氧堆肥中氮素变化及对腐熟度的影响		张 锐	李 兵	樊 星
pH 对污水污泥中污染物浸出的影响		李娟英	陈洁芸	曹宏宇
底泥煤渣帽封与药剂投加联用原位稳定化技术对上覆水体及底泥 pH-Eh-COD 的影响		章 萍	钱光人	王天琪
		陆 源	谢育红	郑育毅
不同热处理温度对污泥厌氧发酵产氢的影响				刘常青(4995)
水泥窑协同处置过程中 Pb、Cd 的挥发特性	崔敬轩	闫大海	李 丽	王祖光
长柄扁桃核壳活性炭的制备及表征			杨 丹	刘永军
				张 弛
				张应龙(5007)

土 壤 污 染 防 治

钙对李氏禾富集和耐受铬的调控作用	王文萍	张 慧	刘 杰	黄晓武	顾 晨(5012)
粉质粘土和粉质砂土对铬渣渗滤液中 Cr(VI) 吸附特性		李喜林	王来贵	郝 喆	刘 玲(5019)
上海市桃浦垃圾填埋场封场植被的重金属吸收和积累特征					
	陈志涛	覃仁娟	李子峰	茹广欣	姜灵敏
				张 琪	张冬梅(5025)

环 境 生 物 技 术

纳污水体中好氧脱氮菌的筛选与氨氮去除特性	于鲁冀	杨 强	李廷梅	吴小宁	郭东凡(5032)
基于 FPGA 的 SBR 呼吸速率的测量与应用		衷卫声	钟 铮	张 平	王文海(5037)
一株降解纤维素梭形芽胞杆菌的筛选与鉴定	吴 翔	甘炳成	彭卫红	贾定洪	谢丽源
附着生活型轮虫的悬浮固体去除特性					沈成媛
					万小娟(5047)

CONTENTS

Effect of nitrogen removal of river water treatment using BAF + SPD combined process at low temperature	Wu Weilong Yang Luhua Yang Feifei Zhao Lan Wu Weizhong(4597)
Influencing factors of binding of humic acid and cadmium ion in the water environment	Yang Yi Wang Xiaochang Jin Pengkang Lan Yaqiong(4603)
Degradation of nitrobenzene and 4-chloronitrobenzene by <i>Klebsiella oxytoca</i>	Yang Juan Huang Huawei Ren Yuan(4607)
Effect of various cathode modifications on operation performance of sediment microbial fuel cells in freshwater	Fu Fei Ren Yueping Li Xiufen Hua Zhaozhe Pan Danyun Zhao Yanan(4614)
Influence of volumetric loading on nitrogen removal of ANAMMOX filtration and its matrix dynamics	Liu Xuejiao Tian Zhiyong Wang Siyu Song Yonghui Yang Hong Xu Hao(4619)
SMP variation during endogenous digestion of activated sludge from a MBR process	Hu Yisong Wang Xiaochang Chen Hua Jin Pengkang Zhang Yongmei(4625)
Effect of temperature on explosive breeding of <i>Aeolosoma hemprichi</i> in activated sludge-biofilm hybrid system	Dong Bin Wang Yu Shen Danni Zhan Yong Qi Yan Yang Yang He Qunbiao(4631)
Kinetics of nitrogen and phosphorus uptake by root system of <i>Iris pseudacorus</i> L. and <i>Typha angustifolia</i> L.	Chen Guoyuan Li Guoxin Tang Kai(4638)
Application of composite red mud in treatment of high phosphate-containing wastewater	Ding Chaofeng Chen Jianping Sheng Yanqing Qu Yingxuan Sun Qiyao(4643)
Domestic wastewater treatment and membrane fouling control by an innovative MBR system combined with adsorption and rough-sedimentation	Zhou Yan Li Ji Lü Xiaomei Sun Feiyun Niu Hexin(4648)
Ozone microbubbles in tertiary purification of biological treatment effluent of dye-making wastewater	Feng Yue Wang Lu Chen Quanyuan(4653)
Effect of bone char on adsorption and desorption of Sb(Ⅲ) and Sb(Ⅴ) in solution	Xu Feng Huang Yizong Cai Liqun Sun Xiaohua Liu Chongmin Wang Fei Li Ji(4659)
Preparation of activated carbons from cotton stalk and their adsorption of 2,4-dinitrophenol	Jia Jiaqi Li Kunquan Zhang Yuxuan Zhang Xiulian(4666)
Distribution of concentration of volatile pollutant benzene in water-air interface coupled diffusion	Xu Jie Wu Huifang Chen Liping(4673)
Treatment of electroplating additive producing wastewater by O ₃ -assisted UV-Fenton	He Hualiang Liu Guoguang Yao Kun Lü Wenying Li Peng(4678)
Physico-chemical properties and performance of composite coagulants	Jiang Shaojie Sheng Guishang Huang Xinli Xiang Ping Feng Xinrui(4683)
Remediation of eutrophicated water by canna-microbial in different growing phases	Mao Xin Wang Lihong Zhang Guangsheng(4689)
Treatment of hypersaline mustard tuber wastewater by anaerobic sequencing batch biofilm reactor	Li Xiaopin Wei Shanshan Han Yi Zhou Jian Chen Li Yang Zhi(4697)
Nitrogen migration and transformation in fluctuation belt of water table	Li Xiang Xi Beidou Jiang Yonghai Yuan Zhiye Zhang Jinbao An Da Yang Yu Ma Zhifei(4703)
Sludge disintegration by Fenton reagent oxidation	Li Xiaoping Zhang Jian Xian Ping Che Ruimei Liu Lifang(4709)
Evaluation on electrolytic manganese wastewater treatment technologies based on analytic hierarchy process	Wang Qinian Wang Fan Yu Hongbing(4714)
Treatment of electroless copper plating waste liquid by UV-catalytic wet peroxide oxidation	Liu Peng Li Chaolin Kong Xianghan Lu Gang Cui Haiibo Zhang Wenfang(4719)
Influence of additives on degradation of acid fuchsine by chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron in water	Jin Xiaoying Yu Bing Yang Jing Chen Zuliang(4724)
Adsorption behavior of chlortetracycline on activated sludge	Li Hui Wang Yujun Ben Weiwei Qiang Zhimin(4729)
Adsorption kinetics of jute fiber-based activated carbon on methylene blue and methyl orange	He Lifen Liu Qixia Ji Tao Gao Qiang(4735)
Adsorption kinetics and thermodynamics of Cr(Ⅵ) on modified honeycomb-cinder	Yu Meiqiong Yang Jinbei Chen Wentao Gong Xuan(4741)
Optimization of ammonia nitrogen removal from rare-earth wastewater using MAP precipitation by response surface methodology	Wang Hao Cheng Guanwen Song Xiaowei Xu Zihan Meng Jinjie Dong Chuanqiang(4748)
Numerical simulation and experiments on improved baffled flocculation tank	Yue Bing Yan Bipeng Ye Fei Cai Xiaohu(4755)
Preparation of chitosan-stabilized Fe and Fe/Ni nanoparticles for removal of Co ²⁺ in water	Weng Xiulan Huang Lanlan Zhong Yanhua Lin Shen Chen Zuliang(4761)
Standard for water color determination based on three-wavelength luminous transmittance	Zhao Xiaowei Shen Weimin Huang Jie Yu Qing Lou Jun(4766)
Effect of sludge loading on process performance and sludge properties of UASB treating low-strength municipal wastewater	Liu Yin Liu Haining Zhang Kaisong(4773)
Degradation characteristics of tetracycline hydrochloride by <i>Trichosporon mycotoxinivorans</i> XPY-10	Feng Fuxin Xu Xuping Cheng Qunxing Han Yonghe(4779)
DNBP adsorption of modified oil shale ash	Jin Lanshu Wang Jianguo Li Ping Shen Long(4786)
Effect of cutting frequency on tertiary treatment of swine wastewater using aquatic plant filter bed system	Liao Derun Lin Guoxu Wang Zhen Liu Yuhong Liu Chaoxiang Fang Jing(4793)
Advanced treatment of dyeing and tannery park wastewater by O ₃ -BAF	Yu Bin Liu Rui Cheng Jiadi Fan Juhong Li Changhu Ran Kun Cao Guohua Chen Lüjun(4799)
Analysis of removal efficiencies of salt, ammonia-N and COD by electro-sorption technology	Cui Xinxin Xie Haiyan Xiao Le Li Yamei Xu Peng Sun Yuanyuan(4805)

Effects of ultrasonic on magnesium hydroxide coagulation performance and floc properties	Jiao Xiumei Guo Xiaoyu Zhao Jianhai Liu Shiyu Feng Na(4811)
Analysis of water purification efficiency of integrated constructed wetland in drinking water supply reservoir	Zhao Jing Zhao Heping Xu Liangfeng Zeng Zheng Ding Zheli Lai Chunyu Zhao Fengliang Yang Xiaoe(4816)
Electrochemical treatment of biologically treated leachate from municipal solid waste incinerator	Tan Huaqin Quan Xuejun Chen Bo Cheng Zhiliang(4823)
Photocatalytic degradation of phenanthrene and fluoranthene solution by Ce ³⁺ modified TiO ₂ loaded on zeolite from coal ash	Zhu Man Chen Jianyu Li Xiaoming Luo Qijin Yang Qi(4829)
Decolorization performance of Reactive Black KN-B and Direct Red dyes with laccase	Yang Bo Du Dan Sun Ye Wang Xuming(4835)
Competitive adsorption of phosphate and sulfide on nanoscale iron surface	Ru Chunyun Meng Fansheng Wang Yeyao Yang Qi(4841)
Degradation of TAIC by iron-carbon micro-electrolysis	Rong Shaopeng Sun Yabing Zhao Zehua Zhang Yan Lu Sujie Bian Lin(4847)
Technological conditions for treatment of high concentration swine manure by SBR	Zhao Junnan Meng Zhaofu Meng Xiangzhi Zhu Jun Yan Xiaoyi Ren Shuang(4854)
Pilot study on advanced treatment of petrochemical wastewater by combined process of ozone-BAF	Du Baiyu Fu Cunku Xu Jizheng Li Xiuhong Zhuang Chunfeng Dong Zhaoji Zhang Lin Tang Anzhong Liu Bin(4861)
Effect of heavy metal impurities on struvite precipitation for treatment of pharmaceutical wastewater	Wang Guowen Wang Dong Wang Mingming Xu Xiaochen Yang Fenglin(4866)
Inhibitional effect of 3 chemical substances on chlorella	Gao Lei Zhang Hongtao Fan Jing Zhou Beihai Wang Yushuang Wu Chunxu(4869)
Ammonia nitrogen removal from simulate wastewater by acrylic acid-modified magnetic chitosan particles	Tian Xinxin Huang Huili(4874)
Hg ⁰ removal effect of carbon-containing fiber loaded with V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ for coal-fired flue gases	Wang Longjie Diao Yongfa Fan Hongbing Wang Linlin(4881)
Adsorption mechanism of NO _x by ZSM-5 zeolite modified with copper and amine	Zhang Hui Wang Xiqin Luan Zhiqiang Song Huaihe Ye Pingwei Li Kai(4887)
Atomization characteristics of gas-liquid two phase rotation flow spray nozzle	Yuan Wenbo Xiang Xiaodong Shi Ling Wu Gaoming(4891)
Characteristics of atmospheric pollutants and their sources in Langfang of Hebei	Tian Mi Ji Dongsheng Wang Yuesi Hu Bo Ling Hong Xu Zhongjun(4895)
Catalytic oxidation of NO by Mn-Cu composite catalyst at room temperature	Zhang Haojie Wang Fagen Liu Shuang He Dannong(4904)
Hydrogen sulfide removal in reduction of ferric and bio-oxidation of ferrous iron system	Wu Lili Liu Zongyu Qin Songyan Cheng Longjun(4909)
Effects of Mn valence on catalytic oxidation of gas-phase low-concentration toluene by ozone over Mn/ γ -Al ₂ O ₃ catalyst	Zeng Xiaolan Gao Qian Cao Yanrong Zhu Tianle(4915)
Biological treatment of malodor-causing volatile fatty acids in waste gases using coke as a carrier of biotrickling filter	Deng Zhihua Ning Ping Li Jiayan Chen Yu Zhang Jian Zhou Cheng(4921)
Pilot-scale study of performance of a intermittent running-biotrickling filter on treatment of waste gas from paint manufacturing process	Chen Ziping Li Jianjun An Taicheng Sun Duanfang Xu Meiyiing Sun Guoping(4929)
Mechanism and performance of ozone oxidation of styrene in high concentration	He Juecong Huang Qianru Ye Qihong Luo Yuwei Wei Zaishan(4935)
Absorption of sulfur dioxide by alkali aluminum sulfate solution	Wang Qiaoyu Deng Xianhe(4940)
Influencing factors during simultaneous removal of NO _x and SO ₂ in semi-dry dense bed at low temperature	Zhao Rongzhi Liang Baorui Song Cunyi Leng Tingshuang(4945)
Solidification/stabilization treatment of gold mining waste residue	Zhao Shuhua Zhang Taiping Chen Zhiliang Pan Weibin(4951)
Combustion process study and numerical simulation of municipal solid waste in grate incinerator	Zhu Xinceai Hu Guichuan Lin Shunhong(4958)
A pilot scale study on a human feces composting in aerobic medium temperature composting reactor	Hu Tao Wang Xiaochang Li Qian Shi Honglei Bai Fan(4965)
Quenched and tempered blast furnace slag as slag fiber raw materials	Li Jie Zhang Yuzhu Liu Weixing Xing Hongwei Long Yue(4971)
Effects of maturity and N variation during hybrid aerobic composting of kitchen waste and water hyacinth	Zhang Rui Li Bing Fan Xing Chen Xueli(4978)
Influence of pH on leaching of pollutants from sewage sludge	Li Juanying Chen Jieyun Cao Hongyu He Peimin(4983)
Effects of chemical agents capped with cinder on overlying water and sediment during in-situ sediment treatment for organic pollutants	Zhang Ping Qian Guangren Wang Tianqi Zhou Wenbin(4990)
Effect of different heat treatment temperatures on anaerobic fermentation hydrogen production from municipal sludge	Lu Yuan Xie Yuhong Zheng Yuyi Liu Changqing(4995)
Volatilizing characteristic of lead and cadmium during co-processing in cement kiln	Cui Jingxuan Yan Dahai Li Li Wang Zuguang Yu Hongjin He Jie Wang Qi(5001)
Preparation and characterization of activated carbon from amygdalus shell	Yang Dan Liu Yongjun Zhang Chi Zhang Yinglong(5007)
Regulation of calcium on accumulation and tolerance of <i>Leersia hexandra</i> Swart under Cr ³⁺ stress	Wang Wenping Zhang Hui Liu Jie Huang Xiaowu Gu Chen(5012)
Absorption characteristics of Cr(VI) from leachate of chromium slag by silty clay and silty sand	Li Xilin Wang Laigui Hao Zhe Liu Ling(5019)
Absorption and accumulation characteristic of heavy metals by vegetation on the Taopu Landfill in Shanghai	Chen Zhitao Qin Renjuan Li Zifeng Ru Guangxin Jiang Lingmin Zhang Qi Zhang Dongmei(5025)
Screening of aerobic denitrobacteria from polluted water body and its characteristics of ammonium removal	Yu Luji Yang Qiang Li Tingmei Wu Xiaoning Guo Dongfan(5032)
Measurement and application of OUR in SBR based on FPGA	Zhong Weisheng Zhong Zheng Zhang Ping Wang Wenhai(5037)
Screening and identification of a cellulose-decomposing strain <i>Lysinibacillus fusiformis</i>	Wu Xiang Gan Bingcheng Peng Weihong Jia Dinghong Xie Liyuan Huang Zhongqian Gao Jian(5041)
Suspended particle removal characteristics of attached rotifers	Shen Chengyuan Wan Xiaojuan(5047)

CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的制备及其用于去除钴离子

翁秀兰^{1,2} 黄兰兰¹ 钟燕华¹ 林 深³ 陈祖亮^{1*}

(1. 福建师范大学环境科学与工程学院,福州 350007; 2. 福建师范大学材料科学与工程
工程学院福建省高分子材料重点实验室,福州 350007; 3. 福建师范大学化学与化工学院,福州 350007)

摘 要 以氯化铁为铁源,硼氢化钠为还原剂,壳聚糖为稳定剂,采用液相还原法制备壳聚糖稳定纳米铁(CS-Fe);并以氯化铁为铁源,硫酸镍为镍源,硼氢化钠为还原剂,壳聚糖为稳定剂,采用液相还原共沉淀法制备壳聚糖稳定纳米铁镍(CS-Fe/Ni)。通过 SEM、EDS、XRD、FT-IR 等表征手段,对所制备的 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的形貌及微观结构进行表征,并以 Co^{2+} 为目标去除物评价 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的反应活性。初步研究表明,制成的 CS-Fe 含有单质纳米铁,颗粒多数以 30~90 nm 球形颗粒为主;而 CS-Fe/Ni 材料中含有纳米铁镍,颗粒多数以 30~60 nm 球形颗粒为主;在相同的实验条件下,反应 60 min,CS-Fe/Ni 对 Co^{2+} 的去除率高达 100%,但是 CS-Fe 仅为 88%,即 CS-Fe/Ni 对 Co^{2+} 的去除率比 CS-Fe 高。

关键词 壳聚糖稳定纳米铁镍 去除率 还原剂

中图分类号 X522 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2013)12-4761-05

Preparation of chitosan-stabilized Fe and Fe/Ni nanoparticles for removal of Co^{2+} in water

Weng Xiulan^{1,2} Huang Lanlan¹ Zhong Yanhua¹ Lin Shen³ Chen Zuliang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract Chitosan-stabilized Fe nanoparticles (CS-Fe) was prepared by chemical reduction in aqueous solution starting from ferric chloride as the raw material, sodium borohydride as reducing agent and chitosan as stabilizing agent. Chitosan-stabilized Fe/Ni nanoparticles (CS-Fe/Ni) was prepared by chemical co-precipitation reduction in aqueous solution starting from ferric chloride and nickel sulfate as the raw materials, sodium borohydride as reducing agent and chitosan as stabilizing agent. In addition, SEM, EDS, XRD and FT-IR were employed to characterize CS-Fe and CS-Fe/Ni and the reaction activity of CS-Fe and CS-Fe/Ni was characterized using Co^{2+} as the model removal reaction. The results showed that most of the nano-iron in the CS-Fe is between 30 nm and 90 nm and most of the nano-iron and Ni in the CS-Fe/Ni is between 30 nm and 60 nm. 100% of Co^{2+} was removed using CS-Fe/Ni, while only 88% was removed by CS-Fe under the same experimental condition with 60 min. Therefore, the removal efficiency of Co^{2+} by CS-Fe/Ni was higher than that by CS-Fe.

Key words CS-Fe/Ni; removal rate; reducing agent

钴是一种战略性金属,是制造超硬耐热合金和磁性合金的重要原料;广泛用于航天航空、电器、机械制造等行业^[1,2];钴化物主要用于陶瓷、玻璃、颜料、电镀、油漆等行业^[3]。由于钴及钴化物的应用不断扩大,钴污染也日益增加,并且钴离子对动植物有毒性,从而威胁着人类健康,因而去除水环境中的钴离子已引起广大科研工作者的重视^[4]。目前,去除水体中钴离子的方法主要有:还原法、吸附法和离子交换树脂法等^[1-5]。这些方法在去除水体中钴离子起着重要作用。纳米铁用于修复水体中的污染物是近几年环境科学前沿研究的热点之

一^[6-16]。但是纳米铁粒子的比表面积大因而易团聚,且易被氧化并形成氧化层从而降低纳米铁的修复效率^[6-16]。为了减少纳米铁团聚和生成氧化层,最近几年,国内外发展双金属材料比如 Fe/Ni^[6,7]、Fe/Pd^[8,9]和 Fe/Cu^[10]等纳米材料;用高分子材料改

基金项目:福建师范大学闽江学者人才引进基金资助(200604);福建省教育厅资助项目(JB12007)

收稿日期:2013-01-22; **修订日期:**2013-03-08

作者简介:翁秀兰(1980~),女,博士研究生,助理研究员,主要从事水环境修复的研究。E-mail:wxl91415@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zlchen@fjnu.edu.cn

性或负载纳米铁^[11,12];在纳米铁制备过程中添加稳定剂如淀粉^[10]、羧甲基纤维素^[8]、壳聚糖等^[13,14]。He等^[8]发现,往金属纳米体系中投加低浓度的羧甲基纤维素当稳定剂时,制备的纤维素稳定 Fe-Pd 双金属纳米颗粒能有效地应用于 TCE 和 PCBs 的脱氯,并且具有很强的迁移性和活性,在 PRBs 的实际应用中具有更强的稳定性和有效性。Geng等^[13]发现,当往制备纳米铁的体系中投加低浓度的壳聚糖时,制备的壳聚糖稳定纳米铁能有效地应用于去除 Cr(VI),而且 60 d 后,壳聚糖稳定纳米铁对 Cr(VI) 的活性没有明显的减弱。基于这些原因,我们开展利用壳聚糖作为稳定剂,制备 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni,去除水中的 Co^{2+} ,这些研究尚鲜见报道。

本实验采用液相还原法合成 CS-Fe 和液相还原共沉淀法合成 CS-Fe/Ni,对其形貌进行表征,并用于去除水中的 Co^{2+} ,同时,探讨了不同材料对 Co^{2+} 的去除率。

1 实验部分

1.1 试剂

硼氢化钠(分析纯,科密欧试剂)、氯化铁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、硫酸镍(分析纯,汕头市西陇化工厂有限公司)、壳聚糖(生物试剂 BR,国药集团化学试剂有限公司)、氯化钴(分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司)、硝酸(分析纯,泉州东海试剂有限公司)、普氮(福建省半导体器件厂)。

1.2 仪器

THZ-320 台式恒温振荡器(上海精宏实验设备有限公司);JJ-4 六联电动搅拌器(国华电器有限公司);DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);KQ-250E 型超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司);BS-224S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);PHS-3C 酸度计(上海精密科学仪器有限公司);GZX-9070MBE 数显鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。

1.3 纳米材料的制备

1.3.1 CS-Fe/Ni 的制备

采用液相还原共沉淀法合成 CS-Fe/Ni 催化还原剂。将一定量的壳聚糖溶解在稀硝酸溶液中,将适量的三氯化铁和硫酸镍溶于一定量的蒸馏水中,超声波振荡,制得氯化铁和硫酸镍混合溶液;将上述混合液与壳聚糖溶液一起倒入三口烧瓶中,充分搅

拌;用适量的蒸馏水溶解硼氢化钠,将新配的硼氢化钠溶液逐滴加到上述混合液中,滴加完毕,再充分搅拌一定时间,制得 CS-Fe/Ni 混合物,整个过程是在充氮气的条件下完成。将该混合物过滤并洗涤至中性,快速抽滤后,置于 60℃ 真空干燥箱中干燥过夜,取出,过 110 目的筛,即得 CS-Fe/Ni。

1.3.2 CS-Fe 的制备

把 1.3.1 步骤中的硫酸镍去掉,其他的方法与步骤与 1.3.1 所表述的相同。

1.4 CS-Fe/Ni 的表征

扫描电子显微镜(SEM):采用日本 JEOL 公司的 JSM-7500 型扫描电子显微镜考察样品的表面形貌和微观形态。X 射线能量色散谱分析(EDS):采用英国 Oxford 公司的 INCA EDS 与扫描电子显微镜连接起来检测样品的表面微区成分元素种类。X 射线粉末衍射(XRD):采用荷兰 Philips 公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)对试样进行晶相分析,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 $15^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。傅里叶变换红外光谱(FTIR):采用美国 THERMO NICOLET 公司的 Thermo Nicolet 5700 红外光谱仪测定试样的 FTIR 谱图,KBr 压片,扫描范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.5 去除反应

去除反应是在 50 mL 的棕色的摇瓶中进行,摇床的振荡速度为 250 r/min,在 298 K 反应温度下,分别将 0.05 g 的壳聚糖、CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 与 25 mL 60 mg/L 的钴离子溶液加入到摇瓶中,反应液的初始 pH 为 6.0,充氮气,在摇床中振动 0、3、5、10、15、20、30、40 和 60 min 后,用微孔滤膜过滤,用 AAS 测定溶液钴离子吸光度的变化,以去除率来评价 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的活性。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

图 1 为所制备的 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的 SEM 图。由图 1(a)可知,采用液相还原法制得的纳米颗粒粒径多数为 30 ~ 90 nm,是零价纳米铁颗粒^[13],材料中包含的 Fe 颗粒外形以球形为主,在纳米铁周围形成了包覆层,为壳聚糖稳定材料^[13],但是粒子之间有少许团聚现象。这可能是随着纳米铁微粒粒径的减少,原子数目增加,比表面积增大。由图 1(b)可知,液相还原共沉淀法制备的纳米颗粒粒径多数为 30 ~ 60 nm,是纳米铁镍颗粒^[6,7],Fe/Ni 颗粒外形以球

形为主,在纳米铁镍周围形成了包覆层,是壳聚糖稳定材料^[6,7,13],与图 1(a)比较,纳米铁镍的粒径更小,表面更光滑,分散性更好,这是 CS-Fe/Ni 中的镍起到保护纳米铁的作用,减少纳米铁团聚和被氧化。

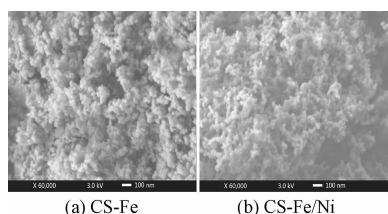


图 1 不同材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of different materials

2.2 EDS

图 2 为所制备的材料的 EDS 图。从图 2(a)可以看出,CS-Fe 样品中含有 87% 的铁,13% 的氧,这是由于 CS-Fe 中部分的纳米铁被氧化,所以 CS-Fe 在 EDS 检测中检测到氧,但少部分的氧来源于壳聚糖。从图 2(b)可以看出,CS-Fe/Ni 样品中含有 81% 的铁,9% 的镍,10% 的氧,这说明 CS-Fe/Ni 样品中含有铁和镍元素,而氧的含量比在 CS-Fe 中少,这是因为镍在 CS-Fe/Ni 中起到抑制纳米铁被氧化的作用。这与 SEM 的结果相呼应。

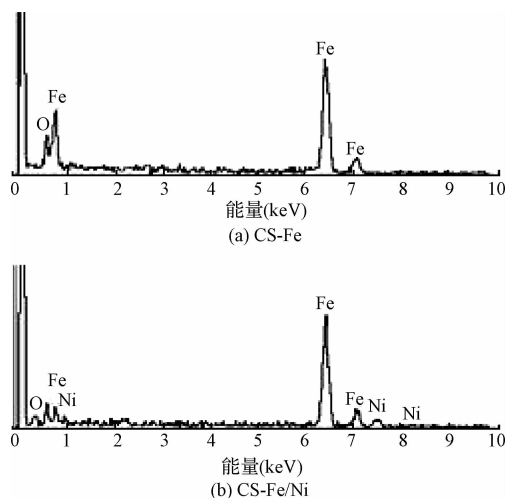


图 2 不同材料的 EDS 图

Fig. 2 EDS of different materials

2.3 X 射线粉末衍射 (XRD)

图 3 为所制备的材料的 XRD 谱图。图 3(a)显示,CS-Fe 的 XRD 谱图在 $2\theta = 44.8^\circ$ 出现强烈的衍射吸收峰,该峰是单质纳米铁的特征衍射吸收峰,表明所制备的 CS-Fe 材料中所含的铁为单质纳米铁^[9,13],在 $2\theta = 35.5^\circ$ 出现微弱的吸收峰,说明 CS-

Fe 在制备的过程中,部分的纳米铁被氧化,与 EDS 的结果一致。图 3(b)显示,CS-Fe/Ni 在 $2\theta = 44.8^\circ$ 也出现强烈的衍射吸收峰,表明所制备的 CS-Fe/Ni 材料中所含的铁为单质纳米铁^[9,13],但由于纳米镍的吸收峰在 $2\theta = 44.5^\circ$ ^[6,7],与纳米铁的吸收峰重合在一起,使 $2\theta = 44.8^\circ$ 的吸收峰比图 3(a)的强,与 EDS 结合,可推断所制备的 CS-Fe/Ni 含有纳米铁镍。但由于壳聚糖的含量很低,在 XRD 上未出现壳聚糖的特征吸收峰。

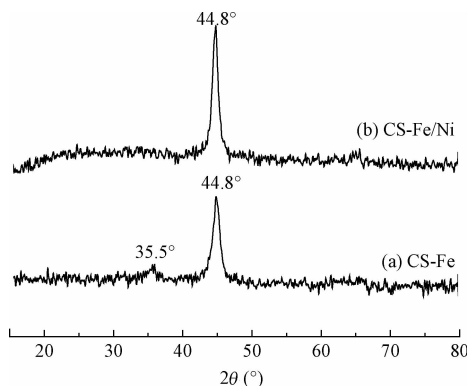


图 3 不同材料的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectra of different materials

2.4 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

图 4 为壳聚糖、CS-Fe、CS-Fe/Ni 的红外光谱图。在壳聚糖的红外光谱中,比较特征的有 3436 cm^{-1} 左右由 O—H 的伸缩振动吸收峰和 N—H 的伸缩振动吸收峰重叠而成的 1 个宽峰, 2924 cm^{-1} 附近有甲基或次甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1600 cm^{-1} 附近有氨基 ($-\text{NH}_2$) 的 N—H 变形振动吸收峰, 1422 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 左右有 C—CH₃ 的变形振动吸收峰, 1255 cm^{-1} 附近为酰胺Ⅲ的特征吸收峰, 1155 cm^{-1} 左右有 C—O—C 和 C—N 的伸缩振动吸收峰。此外在 1081 cm^{-1} 和 1033 cm^{-1} 附近有 C—OH 伸缩振动吸收峰^[15]。分别对比 CS-Fe 与壳聚糖、CS-Fe/Ni 与壳聚糖的红外数据,可以发现壳聚糖的特征吸收峰在 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 皆有体现但发生明显的位移。在 CS-Fe 中,原壳聚糖中 3436 cm^{-1} 左右的 O—H 的伸缩振动吸收峰、 1600 cm^{-1} 为 ($-\text{NH}_2$) 的 N—H 变形振动吸收峰和 1384 cm^{-1} 为 C—CH₃ 的变形振动吸收峰分别移至 3426 、 1632 和 1323 cm^{-1} 。而在 CS-Fe/Ni 中,原壳聚糖中特征吸收峰为 3436 、 1600 和 1384 cm^{-1} 分别移至 3418 、 1630 和 1314 cm^{-1} 。表明壳聚糖作为稳定

剂包覆住纳米铁或纳米铁镍,使纳米铁或纳米铁镍的稳定性增强。这与 XRD 和 SEM 的结果相一致。

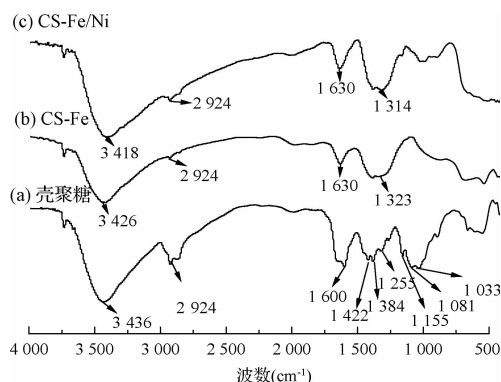


图4 试样的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of samples

2.5 不同材料对 Co^{2+} 去除的对比图

由图5可见,单独投加壳聚糖(即没有 Fe 或 Fe/Ni 作用)时,壳聚糖对 Co^{2+} 几乎无活性,壳聚糖对 Co^{2+} 去除率微乎其微。在投加 CS-Fe 时,CS-Fe 对 Co^{2+} 的去除率随反应时间的延长逐渐增大($k_{\text{obs}} = 0.059$),反应 60 min 时,溶液中 Co^{2+} 的去除率达到 88%,这是因为 CS-Fe 中的纳米铁对 Co^{2+} 有还原作用,但是 CS-Fe 中的纳米铁会被氧化,形成致密的氧化物层而导致使其表面部分钝化和反应活性位点减少从而降低活性^[9,10,16]。当投加 CS-Fe/Ni 后,溶液中 Co^{2+} 的去除率随反应时间的延长逐渐增大($k_{\text{obs}} = 0.10$),作用 60 min 时,溶液的去除率可达 100%,这是因为 CS-Fe/Ni 中的纳米铁对 Co^{2+} 起到还原作用,而镍起到催化作用,从而使 CS-Fe/Ni 对 Co^{2+} 的去除速率($k_{\text{obs}} = 0.10$)高于 CS-Fe 对 Co^{2+} 的去除速率($k_{\text{obs}} = 0.059$)。而在相同的实验条件下,壳聚糖对溶液中 Co^{2+} 几乎没有去除效果,说明 Co^{2+} 的去除不是由于壳聚糖的吸附或还原造成的,而是

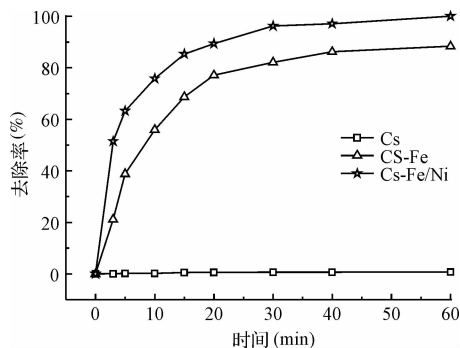


图5 不同材料对 Co^{2+} 的去除率

Fig. 5 Removal rate of Co^{2+} by different materials

由于纳米铁或纳米铁镍的作用,在反应过程中,壳聚糖对纳米铁或纳米铁镍仅起到稳定剂的作用。在相同的实验条件下,CS-Fe/Ni 对 Co^{2+} 的去除率及去除速率比 CS-Fe 高,这是在反应的过程中,镍起到催化的作用,使其去除率及去除速率增强^[6,7]。

3 结论

(1)采用液相还原法成功地合成 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni,通过 SEM、EDS、XRD、FT-IR 等表征手段,对所制备的 CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的形貌及微观结构进行表征,初步研究表明,制成的 CS-Fe 含有单质纳米铁,颗粒多数以 30 ~ 90 nm 球形颗粒为主;而 CS-Fe/Ni 材料中含有纳米铁镍,颗粒多数以 30 ~ 60 nm 球形颗粒为主。

(2)CS-Fe/Ni 比 CS-Fe 具有更高的反应活性,同时,壳聚糖仅作为分散剂和稳定剂,对 Co^{2+} 没有去除效果。

(3)CS-Fe/Ni 表现出良好的催化还原活性,其作用机理还有待于进一步深入研究。

参考文献

- [1] Park Y. J., Lee Y. C., Shin W. S., et al. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN). *Chem. Eng. J.*, **2010**, 162 (2): 685-695
- [2] Rengaraj S., Moon S. H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Res.*, **2002**, 36(7): 1783-1793
- [3] Ahmadpour A., Tahmasbi M., Bastami T. R., et al. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 166(2-3): 925-930
- [4] Kara M., Yuze H., Sabah E., et al. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Res.*, **2003**, 37 (1): 224-232
- [5] Uzum C., Shahwan T., Eroglu A. E., et al. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co^{2+} ions under various experimental conditions. *Chem. Eng. J.*, **2008**, 144(2): 213-220
- [6] Zhang Z., Naman C., Wo J. J., et al. Factors influencing the dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni-Fe nanoparticles in the presence of humic acid. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 165(1-3): 78-86
- [7] Lin Y. M., Chen Z. L., Megharaj M., et al. Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni

- nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 381 (1): 30-35
- [8] He E., Zhao D., Liu J., et al. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Chem. Rev.*, **2007**, 46(1): 29-34
- [9] Su J., Lin S., Chen Z. L., et al. Dechlorination of p-chlorophenol from aqueous solution using bentonite supported Fe/Pd nanoparticles; Synthesis, characterization and kinetics. *Desalination*, **2011**, 280(1-3): 167-173
- [10] Cao J., Xu R. F., Tang H., et al. Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe-Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene. *Sci. of the Total Environ.*, **2011**, 409(11): 2336-2341
- [11] 陈华, 任晓惠, 罗汉金, 等. 改性纳米零价铁的制备及其去除水中的四环素. *环境工程学报*, **2011**, 5(4): 767-771
- Chen Hua, Ren Xiaohui, Luo Hanjin, et al. Preparation of modified nanoscale zero-valent iron particles and its application in removal of tetracycline from wastewater. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2011**, 5(4): 767-771 (in Chinese)
- [12] Shu H. Y., Chang M. C., Chen C. C., et al. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 184(1-3): 499-505
- [13] Geng B., Jin Z. H., Li T. L., et al. Preparation of chitosan-stabilized Fe⁰ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water. *Sci. of the Total Environ.*, **2009**, 407(18): 4994-5000
- [14] Liu T. Y., Wang Z. L., Zhao L., et al. Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 189: 196-202
- [15] Wan Y., Wu H., Yu A., et al. Biodegradable polylactide/chitosan blend membranes. *Biomacromolecules*, **2006**, 7(4): 1362-1372
- [16] Shi L. N., Zhang X., Chen Z. L. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Res.*, **2011**, 45(2): 886-892