

## B03.环境工程材料

分会主席：张增志、翁端、聂祚仁

### B03-01

#### 金属-有机骨架材料在水处理中的潜在应用：光控吸附、抗菌及臭味控制

王崇臣

北京建筑大学

Recently, some MOFs were used as adsorbents to conduct efficient removal of different hazardous pollutants like heavy metals, organic pollutants, due to their striking characteristics of cavities with regular size and shape, well-defined channels, surface charges, along with their rich active sites. Some MOFs were even used to conduct light controlled adsorption of organic pollutants including PPCPs and organic dyes. Furthermore, considering that some MOFs could act as reservoirs to slowly release metal ions like  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}/Cu^+$ , which could be easily diffused into the bacterial membrane and even destroy the cell membrane proteins, they exhibited excellent antibacterial performance with long durability. Encouraged by our previous researches, along with the urgent need to treat black-odour water, we also used MOFs to achieve remarkable alga-inhibiting (odour control) activity along with high adsorption performance toward organic pollutants including PPCPs and antimicrobial property inhibiting *E. Coli* and more than ten algae.

### B03-02

#### 安定性良好的高活性钢渣的制备及其性能研究

王巧玲, 许莹, 胡晨光, 张孜孜

华北理工大学

由于钢渣体积安定性差、胶凝活性低等缺点使得钢渣无法得到大规模应用, 故此实验采用钢铁企业排放的固体废弃物粉煤灰、生石灰、矿渣及  $CaF_2$  作为调质组分, 调节重构钢渣的 C/S 和 S/A, 完成钢渣高温重构实验, 以提高钢渣的胶凝活性和体积安定性。通过抗压强度、电镜扫描、X 射线衍射、矿相、安定性等测试, 探究 C/S (2.50~3.14)、S/A (4.5~17.81)、 $CaF_2$  掺量对重构钢渣胶凝活性和体积安定性的影响规律, 研究表明: 在 C/S 较高或 S/A 较低下随  $CaF_2$  掺量的增加, 重构钢渣的胶凝活性和体积安定性提高, 得到最佳的工艺参数是 C/S 为 2.70、S/A 为 5.78、 $CaF_2$  掺量为 4%。

### B03-03

#### 污染物去除性能与碳纳米管表面物理化学特性的影响机理研究

于飞

上海海洋大学

目前, 重金属和有机物污染日益严重, 为了实现污染物高效去除, 针对吸附富集技术系统开展吸附材料与污染物间作用机理研究。碳纳米材料具有高比表面积、丰富的孔隙结构、可修饰的表面化学特性等优异的物化特性和突出的吸附特性, 本文以碳纳米管作为模型吸附材料, 采用碱活化和次氯酸钠温和氧化法, 通过精准控制活化剂和氧化剂浓度及比例关系有效控制其制备工艺和流程, 构建具有不同含氧量、官能团、比表面积等的模型吸附剂, 对苯系物、抗生素、重金属三大类典型污染物进行吸附规律研究, 研究发现随着碳纳米管表面含氧量从 2.0% 增加到 5.9%, 其对三类污染物 (甲苯、乙苯、邻间对二甲苯、四环素、环丙沙星、铅共 8 种污染物) 吸附特性均呈现先增加后降低的相似变化趋势。通过多元素相关性拟合分析表明, 活化碳纳米管的比表面积、介孔孔容、表面含氧量和羟基官能团均是影响活化碳纳米管吸附苯系物的重要因素, 介孔填充是活化碳纳米管吸附苯系物的主要吸附机理。随着碳纳米管表面含氧量增加, 碳纳米管在水相中亲水性和分散性得到提高, 但增加到一定程度会形成水膜而发生抑制污染物吸附作用, 提出水膜的抑制作用机制, 从而确定分散作用和水膜作用在碳纳米材料吸附机制中起主要作用, 吸附性能是由分散作用的促进机制和水膜的抑制机制二者共同作用所致, 吸附性能高低取决于两种作用机制的贡献率, 对于不同污染物自身结构特性不同, 二者作用机制的贡献率各有不同, 因而表现出最高吸附点出现在不同位置。

### B03-04

#### 石英砂负载羟基磷灰石制备及对铅镉吸附研究

覃海富<sup>1,2</sup>, 张卫民<sup>1,2</sup>, 钱程<sup>2</sup>, 咎金晶<sup>2</sup>, 杨天梓<sup>2</sup>, 莫京倚<sup>2</sup>

1. 东华理工大学
2. 东华理工大学水资源与环境工程学院

随着社会经济不断发展,人类工业化有了飞跃式的前进。工业“三废”大量排放、城市生活垃圾的不合理填埋等引起的水体重金属污染问题日益严峻。本文以溶胶凝胶法制备羟基磷灰石/石英砂复合材料,根据 EDS 分析结果可知复合材料中钙、磷的原子百分比为 1.67:1,说明羟基磷灰石成功包覆于石英砂上。将其投入配制的模拟混合液中,分别研究在不同 pH、反应时间及反应温度条件下对 Pb、Cd 的去除效果。结果表明,复合材料能有效去除混合溶液中的 Pb、Cd。pH=5 时 Pb 去除率最大值 94.5%,而碱性条件下对 Cd 去除效果更为明显,这与其吸附机理有关,铅的去除以溶解-沉淀为主,而除镉以表面络合和表面电位吸附为主。反应前 30min,二者去除率均随时间增加而迅速递增,随后逐渐缓慢;复合材料随时间吸附 Pb、Cd 过程更符合准二级动力学模型;利用吸附过程的吉布斯自由能变、反应焓、反应熵法则进行热力学分析,说明其吸附过程为自发反应;复合材料吸附  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  过程为吸热反应,高温有利于复合材料对金属离子的吸附。

### B03-05

#### 微波改性沸石膜的制备及其对氨氮废水的净化

马玉聪<sup>1</sup>, 樊保民<sup>1</sup>, 郝华<sup>2</sup>, 杨彪<sup>1</sup>

1. 北京工商大学
2. 中国科学院化学研究所

氨氮废水占我国工业废水量的 30% 以上,对其妥善处理并回用利于实现工业生产的节能减排。天然沸石是一种片层状堆叠架构的硅铝酸盐矿物,常用作吸附剂,通过对目标污染物吸附的形式对废水进行处理;然而,通过微波辐照对天然沸石改性并制备分离膜以处理氨氮废水的研究尚未见报道。本研究采用微波(2.5 GPa)辐照对浸入 NaCl 溶液中的天然沸石粉体进行改性,并将改性后的沸石经固态粒子烧结法于  $Al_2O_3$  基体表面制成活性膜层,形成非对称结构的分离膜(MZM)。根据不同辐照时间、NaCl 浸入液浓度对 MZM 孔隙率的影响,以及不同烧结温度对膜层与基体粘附力的影响,确定最佳制备条件。结果表明,当辐照时间 20 min,NaCl 浸入液浓度为 1.2mol/L,烧结温度为 800°C 时,所制得 MZM 的性能较好:孔隙率为 36.87%,膜层与基体粘附力达到三级,膜层厚度约 60  $\mu m$ 。经分析可知,MZM 的孔径分布集中在 10-25 nm 范围,纯水渗透性为 1396.28  $L/(m^2 \cdot h \cdot MPa)$ ;结合  $\zeta$  电位分析可知,MZM 兼具吸附与截留双重效应,可有效去除废水中氨氮,去除率可达 91.26%;膜污染分析显示,处理氨氮废水后,可忽略 MZM 的不可逆污染,经过简单反洗即可消除其可逆污染并恢复性能。

### B03-06

#### 铈独居石陶瓷固溶模拟次锕系核素铯的研究

赵晓锋, 李玉香, 滕元成, 吴浪  
西南科技大学

本研究采用铈系元素 Eu 模拟次锕系 Am,以  $Eu_2O_3$ 、 $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 、和  $NH_4H_2PO_4$  为原料,通过常压和热压烧结技术制备掺铈铈独居石( $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$ )陶瓷固化体,研究常压和热压烧结制备  $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$  陶瓷固化体的较佳工艺,以及固化体显微结构、物相组成、致密度。采用 MCC-1 浸出法,用水热反应釜来模拟深地质环境,借助电感耦合等离子体发射光谱-质谱(ICP-MS)、XRD、FESEM、EDS、拉曼光谱(IR)等测试手段,研究固化体在“热-水-力-化学”(THMC)耦合作用下(pH=3-11, T=90-200°C, P=0.101-1.554 MPa)的化学稳定性,以及烧结方式对固化体化学稳定性的影响,探讨固化体在不同 pH 浸出液中的浸出机制。结果表明,采用常压烧结制备  $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$  陶瓷固化体的较佳烧结工艺为 1450°C 保温 4 h,其固化体的相对密度达到 95.11%。热压烧结可在较低温度下(1150°C)制备出更致密(98.40%)的单相  $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$  陶瓷固化体。热压烧结  $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$  陶瓷固化体在“热-水-力-化学”耦合作用下(pH=5-11, T=90°C-200°C, P=0.70-1.554 MPa)具有良好的化学稳定性,浸出 42d,固化体中 Ce 和 Eu 的归一化浸出率在  $10^{-6}$ - $10^{-5} g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  数量级;在 90°C、pH 为 3 的浸出液中,热压烧结固化体的化学稳定性较差,42d,Ce 和 Eu 的归一化浸出率在  $10^{-4}$ - $10^{-3} g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  数量级;热压和常压  $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$  陶瓷固化体在 90°C 下 pH=7、11 浸出液中均具有良好的抗浸出性能,说明烧结方式对固化体化学稳定性无显著影响;温度(90-200°C, pH=7)对热压烧结  $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$  陶瓷固化体的抗浸出性能影响较小,固化体中元素的浸出率随着温度的升高逐渐增大;pH(pH=3-11, 90°C)对热压烧结  $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$  陶瓷固化体的抗浸出性能影响较大,酸性水溶液中固化体的元素浸出率较高,中性及碱性水溶液中的元素浸出率较低;浸出溶液的 pH 值影响固化体中元素的浸出机制,在 pH $\leq$ 7 浸出液中,固化体中元素的浸出速率受扩散速率控制,pH>7 浸出液中,元素的浸出速率受新生沉淀( $Ca_xLn_{1-2x/3}PO_4 \cdot nH_2O$ )的影响。

### B03-07

#### Ce 改性铁硫酸盐基脱硝催化剂的性能研究

李凤祥, 谢峻林, 刘小青, 公丕军, 何峰

武汉理工大学

本实验以硫酸亚铁为活性物质前驱体制备了一系列 Ce 改性铁硫酸盐基脱硝催化剂。实验结果发现适量 Ce 的掺杂对催化剂的 SCR 活性提升较为明显, 且 TiO<sub>2</sub> 载体亦对催化剂活性有较大的促进作用。通过 XRD、SEM、BET、H<sub>2</sub>-TPR 和 NH<sub>3</sub>-TPD 分析发现, TiO<sub>2</sub> 载体可促进催化剂的分散, 有效提高催化剂的比表面积。另外, 催化剂的活性物质主要由 FeSO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 与 Fe(OH)SO<sub>4</sub> 组成, Ce 的掺杂会使催化剂中 Fe(OH)SO<sub>4</sub> 的含量升高, FeSO<sub>4</sub> 与 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 含量降低。适量的 Ce 掺杂能提高催化剂的还原能力与表面酸位数量, 尤其是 Lewis 酸位的数量。

### B03-08

#### 铁-碳纳米管复合材料的宏量制备及其环境中的应用

马杰<sup>1</sup>, 于飞<sup>2</sup>

1. 同济大学

2. 上海海洋大学

针对目前铁-碳纳米管复合吸附材料制备和应用中所存在的问题, 立足低成本, 高性能铁-碳纳米管复合材料的宏量研发需求, 采用化学气相沉积法合成多壁碳纳米管原始样品作为原材料, 利用碳管制备过程中产生的金属催化剂铁颗粒, 通过氧化、活化, 改性等多种物化处理手段制备 CNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CNTs/FeS、CNTs/Fe@C、CNT/C@Fe/Chitosan 和 CNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SH 等多种铁-碳纳米管复合材料, 所获得材料具有良好的吸附特性和催化特性等, 可用于水体中多种污染物(染料, 砷, 苯系物, 抗生素)吸附去除, 同时也可作为类芬顿试剂和锂离子电极材料, 在催化和能源中具有应用前景。上述铁-碳纳米管复合材料的制备方法避免了传统碳纳米管应用中, 基于化学气相沉积法合成的碳纳米管原始样品, 首先纯化去除金属催化剂铁颗粒, 然后再在纯化后的碳管表面负载氧化铁等颗粒的复杂过程。该方法成本低, 工艺简单, 更重要的是, 在碳管制备过程中金属催化剂外围包裹了一层石墨化程度较好的碳组织, 可有效保护内部金属颗粒, 使得所提出的新型铁-碳纳米管杂化材料可以在酸性等条件下稳定使用。

### B03-09

#### 纳米 HAP 复合型材料吸附水中镍离子性能

钱程, 张卫民

东华理工大学

镍是重要的工业金属, 广泛应用于不锈钢、电镀、镍镉电池等方面。然而, 在开采、应用以及废弃物填埋处理的过程中, 由于降雨渗滤、固体废物堆放、废水渗漏等因素均容易导致地下水镍污染的产生。羟基磷灰石(HAP)因具有较好的去除性能、适中的溶解性而常运用于水体重金属污染处理中, 但纳米 HAP 在处理污染物时容易发生团聚。对此, 纳米 HAP 复合型材料的运用不仅能解决团聚问题, 还能保证可渗透反应墙(PRB)具有良好的渗透性。

本实验以石英砂作为载体, 通过溶液-凝胶法制备纳米羟基磷灰石复合型材料, 利用静态批实验法探明投加量、pH 值、反应时间、粒径及初始浓度等对复合材料去除镍离子的影响。此外, 采用扫描电镜(SEM)对复合材料进行表征分析, 结合吸附等温模型与吸附动力学模型对复合材料吸附过程的分析, 了解复合介质对镍离子的吸附规律与吸附机制。实验结果表明, 复合介质在投加量为 5.2g, pH 值为 7, 反应时间为 180min 时对镍离子的去除吸附较好且最大去除率可达 92.98%, 最大吸附量达 0.0447mg/g; 复合介质对镍离子的吸附符合准二级吸附动力学模型与 Frenudlich 等温吸附模型。根据表征分析与吸附模型分析, 其吸附机制应为离子交换吸附等化学吸附。

### B03-10

#### 水稳定的多钼酸化合物用于高灵敏度荧光检测及高效吸附重金属 Pb<sup>2+</sup>

宋晓旭, 王崇臣

北京建筑大学

Two polyoxomolybdate based compounds, [β-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>](L)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (BUC-76) and [δ-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>](L)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (BUC-77), was synthesized via hydrothermal method. The different isomers led to the difference in fluorescence properties. Both highly stable

**BUC-76** and **BUC-77** were used as adsorbent for uptake of  $Pb^{2+}$  in water, furthermore, **BUC-77** exhibited excellent selectivity fluorescent toward  $Pb^{2+}$  in aqueous environment. A good linearity was observed between the fluorescence quenching percentage and the dose of  $Pb^{2+}$  and the detection limit was found to be 6.91 ppb. Additionally, The **BUC-77** exhibited excellent adsorption performance towards heavy metal ions  $Pb^{2+}$  and it can be easily regenerated when decreased pH. These results indicate that **BUC-77** has potential applications for detection and removal of  $Pb^{2+}$  in wastewater.

### B03-11

#### 吸附-催化一体化的静电纺纳米纤维的制备及其对水中有机污染物的高效去除研究

邵再东, 吴小琼, 陈一萍, 郑煜铭

中国科学院城市环境研究所

废水中低浓度有机污染物的高效去除受到日益重视。目前,吸附和催化是常用的两种处理水中低浓度有机污染物的方法,具有操作简单和适用性广的特点,但也存在各自的局限。本研究采用高压静电纺丝的方法制备了二维纳米纤维膜或三维的蓬松块体材料,通过纳米纤维结构、表面官能团和成型工艺的调控,得到具有优异多孔性质和机械性能的吸附-催化一体化纳米纤维;该纳米纤维展现出同时具备优异吸附性能和光/电催化效果,可实现低浓度有机污染物在材料表面的快速、高效富集和快速降解,具有处理效率高、易分离和再生,无二次污染的优点。

### B03-12

#### 腐植酸在土壤改良和污染治理中的应用研究

黄占斌, 张博伦, 门姝慧

中国矿业大学(北京)

土壤修复包括土壤改良和土壤污染治理。土壤改良主要针对土壤盐碱化、酸化和荒漠化等退化土壤改良,土壤污染治理主要指化肥面源污染、重金属污染和有机物污染土壤的治理。腐植酸是动植物残体经过微生物分解和转化,以及地球化学一系列过程形成和积累起来的一类天然高分子有机质,按存在领域分为土壤腐植酸、煤炭煤腐植酸、水体腐植酸和霉菌腐植酸等;其中煤炭腐植酸主要来源风化煤、泥炭、草炭和褐煤,我国资源有 2100 亿吨,占土壤和水圈生态体系总有机质 50%~80%。本文在总结土壤修复的物理、化学和生物技术及其综合应用技术的基础上,对腐植酸在土壤修复中应用原理和技术方法进行系统分析,并指出其发展方向。研究表明,腐植酸具有酸-碱两性及亲水-疏水两性,具有物理、化学和生物性质的吸附、螯合和氧化还原等特性,在改良土壤结构、调节土壤酸碱度、吸附和转化重金属及化肥和有机污染物,以及促进土壤生物活性等方面有综合效应。藉此,本文总结提出腐植酸在盐碱地和废弃地等退化土壤改良中应用技术、重金属污染和有机物污染及面源污染等污染土壤治理中应用技术,为腐植酸在土壤修复治理应用提供技术指导。

### B03-13

#### 氮化碳骨架调控分离层微结构的渗透汽化膜制备及其应用

王杰<sup>1,2</sup>, 李梅生<sup>1,2</sup>, 张艳<sup>1,2</sup>, 周守勇<sup>1,2</sup>, 赵宜江<sup>1,2</sup>

1. 淮阴师范学院

2. 江苏省环境功能材料工程实验室

本文以三聚氰胺为前驱体,通过高温煅烧和热氧化刻蚀等手段合成了氮化碳( $g-C_3N_4$ )纳米片。进一步通过双氧水水热合成出改性氮化碳( $O-g-C_3N_4$ )和多巴胺聚合形成聚多巴胺(PDA)原位改性  $O-g-C_3N_4$  制备出  $PDA@O-g-C_3N_4$  纳米片。将  $g-C_3N_4$ 、 $O-g-C_3N_4$  和  $PDA@O-g-C_3N_4$  添加到聚乙烯醇(PVA)基质中,并以琥珀酸为交联剂,制备出性能优异的、含有氢键、刚性和柔性化学键的不同键合能力的渗透汽化杂化膜。在 75 °C、以 90 wt.%的乙醇/水为分离体系,考察杂化膜的渗透汽化性能。结果表明,随着聚合物/无机界面之间的可控相互作用力的增强,从氢键( $CPVA-g-C_3N_4$ )、刚性化学键( $CPVA-O-g-C_3N_4$ )到柔性化学键( $CPVA-PDA@O-g-C_3N_4$ ),杂化膜的总通量从 4634  $g/(m^2h)$ 降到 2328  $g/(m^2h)$ ,分离因子从 32.4 提高到 57.9。与纯交联的 PVA ( $CPVA$ ) (渗透通量和分离因子分别为 2325  $g/(m^2h)$ 和 18.7)膜相比,  $g-C_3N_4$ 、 $O-g-C_3N_4$  和  $PDA@O-g-C_3N_4$  的加入,可以使  $CPVA$  膜表面亲水性和弯曲度增大,有利于水分子快速选择性渗透通过的孔道数目明显增多,从而使得杂化膜的分离性能得到了很大的提高。对  $CPVA-PDA@O-g-C_3N_4/PAN$  杂化膜进行长达 120 h 的稳定性操作考察,膜仍然具有初始的渗透通量和分离因子,并且渗透侧的水含量一直维持在 76.5 wt.%以上。最后,采用 MD 模拟预测  $PVA/g-C_3N_4$  杂化膜的结构与性能。界面间的相互作用会降低结晶度,  $g-C_3N_4$  的成核效应会提高结晶度;  $g-C_3N_4$  与 PVA 及琥珀酸之间只存在弱氢键相互作用,界面间相互作用不强。

### B03-14

#### VOCs 催化降解材料的制备及性能评测

贾宏鹏, 李娟娟, 陈金

中国科学院城市环境研究所

挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)是大气环境污染物的重要组成部分, 直接影响经济社会可持续发展和人类健康, 因此必须严格控制。目前常见的控制手段包括回收和销毁技术。热催化氧化法和光催化法是常见的销毁手段, 热催化法是利用催化剂在较低温度下将 VOCs 彻底转化为无害的二氧化碳和水, 而光催化法则是利用清洁能源光能实现对 VOCs 的降解, 然而两者的核心都是高效降解材料的研发。如 Mn 基金属氧化物 (MnOx) 被认为是 VOCs 热催化降解的重要非贵金属材料, 具有与贵金属材料相当的催化活性, 它的开发利用引起人们的广泛关注。研究表明第二金属添加往往有助于改善单金属 MnOx 所面临的稳定性和 VOCs 矿化率较低等问题。目前, 可供选择的双金属氧化物合成方法主要有共沉淀法、机械混合法、燃烧法等, 考虑到不同金属前驱盐的沉淀和分解的速度不同, 这些方法所合成的双金属催化剂常常面临组分分布不均的问题。为了提高不同金属的分散度, 增加不同金属间的相互作用, 我们提出水解驱动氧化还原法共沉淀制备 Mn-Fe、Mn-Ce 等双金属氧化物, 实现双金属的均匀共沉淀。通过表征手段证明了该方法可实现双金属的高度混合, 同时, 金属高度混合所带来的催化剂结构变化和氧化还原性的提高有助于增强其催化氧化 VOCs 的能力。VOCs 的光催化降解研究, 基于半导体催化材料的多相光催化反应具有室温条件反应、深度矿化净化、可直接利用太阳光作为光源来活化催化剂并驱动氧化还原反应等独特性能, 成为一种理想的环境污染治理技术。如何将紫外、可见和近红外光都高效利用, 实现太阳光全波段驱动光催化反应, 是光催化研究的关键科学问题。近年来的研究表明, 缺陷对光生电荷的产生、分离、迁移以及捕获过程都具有重要的影响。引入缺陷之后, 半导体材料的电子结构发生变化, 其能带结构中可能出现杂质能级或发生轨道杂化, 从而引起半导体材料中载流子的传输路径和速率的改变, 最终改变材料的光学性质。如缺陷型  $\text{TiO}_2/\text{WO}_{3-x}$  的研究揭示缺陷态与全太阳光谱驱动催化剂净化 VOCs 的外在关系。结果显示, 当  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  催化剂进行不同程度的还原时, 表面非化学计量  $\text{TiO}_2/\text{WO}_{3-x}(0 \leq x < 1)$  的存在, 拓宽和增强全太阳光谱吸收, 高效催化降解甲苯。这也阐明缺陷态在光催化反应中的本质作用, 为高效全太阳光谱驱动催化剂的研究和开发提供科学依据。

### B03-15

#### 水中有机污染物的导电膜过滤研究

杨晴, 黄海鸥

北京师范大学

为了强化低压膜去除水中小分子污染物能力, 本研究提出一种将电化学氧化与吸附膜过滤相结合的过滤工艺, 并为此开发了以聚四氟乙烯为基膜, 以多壁碳纳米管为导电基质的新型导电过滤膜材料, 用于水中污染物的降解去除。初步实验以罗丹明 B (RhB) 作为目标污染物, 对比分析 PTFE 膜过滤、复合膜吸附过滤、不锈钢网/钛网电化学氧化过滤、复合膜/钛网电化学氧化吸附过滤等条件下, 罗丹明 B 去除效果。结果表明, 碳纳米管复合膜电极在外加电压 1V 条件下, 连续过滤两小时, 去除率仍可达 90% 以上, 远高于其他几种过滤条件。此外, 出水 TOC 测试结果表明, 被去除的罗丹明 B 矿化度高达 99.8%。通过对比分析几种过滤条件下污染物去除情况, 推测电化学膜过滤的作用机制可能包括复合膜电极对污染物的物理吸附和静电吸附作用, 以及进一步的电化学降解作用。本研究的初步结果表明过滤型膜电极是一种高效、制备简单, 且具有一定应用前景的水处理新材料。

### B03-16

#### 金属有机骨架作为低温 SCR 脱硝催化剂

黄磊, 秦毅红, 杨志辉, 柴立元, 王海鹰

中南大学

双金属有机骨架 Cu-BTC/A (A=Sr, La, Ce, Al) 通过水热的方法成功制备出来, 并且使用作为氮氧化物治理, 作为脱硝催化剂 (CO-SCR)。同时双金属位点通过表征具有较好的分散性, 于此同时以此为模板制备碳基双金属氧化物  $\text{AO}_x/\text{CuO}_y/\text{C}$  (A=Sr, La, Ce, Al), 研究发现其具有很好的催化脱硝性能。双金属有机骨架和碳基双金属氧化物都能够达到百分之百的脱硝率 100%, 而碳基双金属氧化物具有在 100-200 之间的低温脱硝特性, 其中通过计算以及红外、拉曼、XPS 等多种表征讨论得到其双金属催化符合 Langmuir-Hinshelwood 吸附机理。这种材料在脱硝的应用提供了很好的双功能催化剂的模板, 脱硝催化剂提供了新的研究方向。

### B03-17

#### 固相烧结碳化硅膜支撑体的微结构与性能

李娅婕, 吴海波, 黄政仁

上海硅酸盐研究所

碳化硅陶瓷膜具有优异的耐高温与耐腐蚀特性, 是高温烟气的理想过滤材料, 由除尘净化的微滤膜层与为微滤膜层提供强度的碳化硅支撑体组成。固相烧结碳化硅膜支撑体相比于目前常规的氧化物结合碳化硅支撑体, 在耐高温与耐腐蚀性能方面更具优势, 其关键性能(力学性能、渗透性能与耐腐蚀性能)受其孔结构直接影响。我们以  $\alpha$ -SiC 粉、 $B_4C$ 、碳黑和酚醛树脂为主要原料, 采用干压-常压烧结工艺制备固相烧结碳化硅膜支撑体, 并改变粉体粒径调控孔结构, 综合评价膜支撑体的性能, 探讨孔结构对性能影响规律。所制备的固相烧结碳化硅陶瓷膜支撑体孔隙率为 30-40%, 且孔隙分布均匀, 孔径在 1.9-3.0  $\mu\text{m}$  之间, 并随着粉体粒径的增加而增大。同时, 固相烧结碳化硅支撑体具备优异的性能, 其通量高达  $1936 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$ , 常温抗弯强度可达 134 MPa, 高温 (1000 $^\circ\text{C}$ ) 抗弯强度可达 89 MPa; 随着支撑体的孔径增大, 通量增加, 抗弯强度减小。固相烧结碳化硅的抗弯强度与耐腐蚀性显著优于自制的二氧化硅结合碳化硅与氧化铝结合碳化硅支撑体。

### B03-18

#### 锰基复合金属氧化物的制备及 VOCs 催化氧化

郭利民, 王钰

华中科技大学环境科学与工程学院

催化氧化法去除挥发性有机物 (VOCs) 是近年来的研究热点之一, 金属氧化物催化剂如 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Ce 和 V 等, 由于具有较好的催化性能受到了广泛关注。目前普遍的研究结果表明, VOCs 在金属氧化物上的催化氧化遵循 Mars and van Krevelen 机理。根据该机理, VOCs 被催化剂表面的活性氧或晶格氧物种氧化, 被还原的催化剂则与空气中的氧气反应, 恢复到氧化态。基于以上理解, 表面具有大量高活性氧物种的氧化锰基催化剂被大量研究, 前期研究表明, 单一组分的氧化锰催化剂便具有较好的催化氧化 VOCs 性能。此外, 研究发现当氧化锰掺入第二金属元素如 Cr、V、Ni 等时, 会影响催化剂的氧化态、氧缺陷密度以及氧化还原性, 从而影响催化活性。基于以上理解, 研究者们开发了多种制备方法, 如共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法等制备锰基双金属氧化物催化剂。然而, 采用上述方法制备得到的二元复合材料通常没有均一的形貌和尺寸, 且由于第二元素与锰的溶度积不同, 在材料制备过程中不利于形成高度均匀的双金属氧化物, 从而不利于复合材料催化活性的提升。致力于解决上述困境, 我们研究出一种全新的制备方法, 即“水热-氧化还原”沉淀法, 提供了一种用于制备高度均匀稳定的锰基双金属复合材料的新方法。并成功制备出了钴锰、铈锰、铁锰和铜锰复合双金属氧化物催化剂。反应过程中, 通过二价钴和二价锰前驱体与七价锰前驱体之间电子的快速传递, 发生氧化还原反应, 同时生成四氧化三钴和二氧化锰沉淀, 从而达到均匀沉淀钴锰双金属氧化物的目的。此外, 通过调节实验过程中不同元素的比例, 反应时间和反应温度等条件, 可以获得不同组分和不同微观结构的钴锰双金属氧化物。所制备的催化剂具有较强的氧化还原性、极高的表面活性氧物种含量及独特的层状结构。此外, 通过 TEM-mapping 表征, 我们在铁锰催化剂上观察到 Fe 与 Mn 元素是高度均匀的。正是这种高度均匀分布, 使得二元材料的结构优势得以最大化的体现。从而最大化提升了催化剂的催化性能, 通过计算催化剂的本征活性, 我们发现通过该方法制备的锰基催化剂可以与负载型贵金属催化剂 (如 Au、Pd 和 Ru) 相提并论。该制备方法简单, 原料价格低廉, 制备能耗低, 重复性好, 且在 VOCs 的催化氧化反应中体现了极佳的性能, 具有良好的应用前景。

### B03-19

#### 新型磁性碳纳米管材料 CNTs/Fe@C 的高效制备及其在双染料污水中的吸附应用

马垚<sup>1</sup>, 马杰<sup>1</sup>, 于飞<sup>2</sup>

1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室

2. 海海洋大学生态与环境学院

磁性碳纳米管作为一种功能多样, 性能出众的纳米材料, 在能源、制造、环境等众多领域都有着广泛的应用。目前传统的制备工艺存在着成本高、二次污染大、产量低等缺陷。为解决上述问题, 我们基于化学气相沉积法 (CVD), 以乙醇和二茂铁作为合成基质, 选用噻吩作为催化剂, 在 1100 $^\circ\text{C}$  条件下制备了新型碳包铁型的磁性碳纳米管 CNTs/Fe@C, 并利用 NaClO 进行改性。相比于传统工艺, 我们的方法具有以下优势: 1、原料廉价易得、合成步骤少, 大大降低了制备的难度和成本 2、无需对原始碳管材料进行化学预处理, 减少了二次污染的可能性 3、制备方法稳定, 磁性碳纳米管产量较大。4、负载的铁

表面存在碳层的保护, 减少了其被氧化的可能性, 延长了材料的寿命。CNTs/Fe@C 具有较大的比表面积  $186.3 \text{ m}^2/\text{g}$  和孔隙率  $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 红外 FTIR 和 XPS 测试表明, 其表面具有丰富的含氧官能团, 热重 TGA 测试表明, CNTs/Fe@C 具有很好的热稳定性, 在  $400^\circ\text{C}$  以下, 未发生明显的分解。常温磁滞回线的测试表明, 其饱和磁化强度为  $3.64 \text{ emu/g}$  (磁场:  $\pm 10 \text{ kOe}$ ), 其较低的矫顽力值为其在转换器, 录音, 磁屏蔽等领域应用提供了可能性。将 CNTs/Fe@C 作为一种新型的吸附剂, 应用于含有不同种类双重染料污染物水溶液的处理和研究。实验结果表明, CNTs/Fe@C 对污染具有出色的吸附性能, 对模型染料亚甲基蓝 (MB), 中性红 (NR) 和甲基橙 (MO) 的最大吸附容量分别达到了  $197.24, 98.81$  和  $40.32 \text{ mg/g}$ 。研究结果还表明, 异电荷染料 MB (+) 和 MO (-) 存在协同吸附, 吸附容量分别增加了 30 和 35%, 吸附时间也得以缩短。相反, 同电荷染料 MB (+) 和 NR (+) 存在竞争吸附, 吸附容量分别减少了 20 和 33%, 吸附时间相应增加。吸附后材料的 Zeta 电位、红外和拉曼光谱等分析表明,  $\pi-\pi$  堆叠和静电作用是双染料吸附的主要机理。本制备方法有效克服了传统磁性碳管制备的部分缺陷, 具有简单, 污染少, 产量高等特点。研究中合成的新型磁性碳纳米管 CNTs/Fe@C, 性能出众, 性质稳定, 可以作为一种新型吸附剂, 高效处理水中的污染物, 其在其它的众多领域也具有出色的应用潜力。

### B03-20

#### 肉桂醛超分子缓蚀剂对冷凝水中铁离子的抑制机理

马玉聪<sup>1</sup>, 樊保民<sup>1</sup>, 郝华<sup>2</sup>, 冯云皓<sup>3</sup>, 杨彪<sup>1</sup>

- 1.北京工商大学
- 2.中国科学院化学研究所
- 3.北京化工大学

工业蒸汽冷凝水会因凝汽器渗漏、环境中  $\text{CO}_2$  与  $\text{O}_2$  溶解与热用户回水污染等因素对输运管线钢造成侵蚀, 相应腐蚀产物进入水体使铁离子浓度严重超标。本研究通过反相溶液萃取法成功构筑基于网络状  $\beta$ -环糊精聚合物 ( $\beta$ -CDP) 与反式肉桂醛 ( $t$ -CA) 的具有主、客体结构的超分子缓蚀剂 (CDPC)。质子核磁共振谱 ( $^1\text{H NMR}$ ) 与傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 的结果显示,  $\beta$ -CDP 与  $t$ -CA 通过氢键 (贡献率:  $86.6\%$ ) 形成超分子体系; 相溶解度结果显示, 主体与客体按化学计量比 1:1 相互组装; 以主体包纳率与产率为标准, 考察温度、原料投放比等因素对主、客体组装过程的影响, 结果表明, 以正己烷为溶剂,  $60^\circ\text{C}$  下主、客体投放物质量比 1:1 时, 主体包纳率 ( $81.2\%$ ) 与产率 ( $78.3\%$ ) 均最高。分别在实验室与现场环境下考察 CDPC 对工业锅炉蒸汽冷凝水中铁离子的抑制效应; 结果表明, CDPC 可有效抑制铁离子含量的上升, 现场监测显示投放 CDPC 后, 总铁浓度维持在  $60\text{-}70 \mu\text{g/L}$ , 符合工业锅炉回水标准。研究中通过动态重量法、电化学与表面分析技术探讨 CDPC 对冷凝水管线钢的保护机理。动态失重结果表明, CDPC 可有效减缓管线钢在冷凝水中的腐蚀, 随添加浓度的升高, 腐蚀速率下降, 缓蚀率上升; 当添加  $80 \text{ mg/L}$  CDPC, 浸泡 72 h 后, 缓蚀率达到  $93.28\%$ ; 同时, 在同一添加浓度下 ( $80 \text{ mg/L}$ ) 浸泡约 60 h 后, 缓蚀率开始趋于平稳。动电位扫描研究表明, CDPC 可同时抑制管线钢在冷凝水中腐蚀反应的阳极与阴极过程并减小腐蚀电流密度, 且随添加浓度增加, 抑制作用增强, 属于阳极抑制为主的混合型缓蚀剂。电化学阻抗谱研究表明, 管线钢在冷凝水中的腐蚀仅受电荷转移控制, 加入 CDPC 不改变腐蚀机理, 但可显著增大极化电阻以阻滞腐蚀产物侵入水体。表面形貌分析显示, 加入 CDPC 后, 管线钢试样表面未发现明显腐蚀迹象, 且粗糙度接近新打磨试样。同时, 经 CDPC 处理后的管线钢试样表面呈现疏水特征且未检测到主体化合物 ( $\beta$ -CDP) 的相关价键信息, 说明仅有客体分子  $t$ -CA 在碳钢表面进行组装。使用量子化学 (密度泛函理论) 与分子动力学模拟 CDPC 在管线钢表面的组装过程, 所获结果与上述实验结论相互对应。

综上, 经 CDPC 处理后的冷凝水与部分软化水混合后可用作锅炉补水, 实现冷凝水无需精制直接含能回用, 利于工业生产的节能减排。

### B03-21

#### 石墨烯中的水增强作用在电容去离子领域的应用

王雷<sup>1</sup>, 马杰<sup>1</sup>, 于飞<sup>2</sup>

- 1.同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室
- 2.上海海洋大学海洋生态与环境学院

石墨烯凝胶 (graphene gel) 因具有三维宏观结构、高比表面积、无需添加粘结剂等优势, 成为了电容去离子 (capacitive deionization CDI) 领域中的热门材料。目前的研究主要集中于新型石墨烯凝胶材料的设计与合成, 但还未有关于石墨烯水凝胶以及石墨烯气凝胶-两种基础凝胶材料的对比。本文采用化学还原的方法制备了石墨烯水凝胶与气凝胶, 并通过一系列的表征手段对两种材料的微观结构进行了分析。实验结果表明, 石墨烯水凝胶的比表面积为  $517 \text{ m}^2/\text{g}$ , 远高于石墨烯气凝胶 ( $193$

m<sup>2</sup>/g);此外在亲水性以及导电性方面,水凝胶的性能均优于气凝胶。在脱盐性能方面,在2.0V电压,初始NaCl浓度500mg/L的条件下,石墨烯水凝胶的脱盐能力为49.34mg/L,优于石墨烯气凝胶的脱盐能力(45.88mg/L)。根据石墨烯水汽凝胶的不同物理性质,本文提出了水增强作用模型(包括传输作用与支撑作用)来阐明两种材料脱盐性能的差异。

### B03-22

#### 镧/粉煤灰复合材料对直接大红4BE的吸附性能研究

李北罡,林小红

内蒙古师范大学

将粉煤灰(FA)用酸改性后,获得酸化粉煤灰(MFA),再通过溶液反应法掺杂少量的稀土元素镧,制备了一种新型的镧/粉煤灰复合吸附剂(La/MFA),直接用于对直接大红4BE(Direct Scarlet 4BE, DS 4BE)染料的吸附,并对吸附动力学、等温吸附和吸附热力学进行了研究。结果表明:(1)La/MFA复合材料对直接大红4BE的吸附速度很快,30min即可达基本动态吸附平衡,且在不同温度(298K、313K、328K)下的吸附动力学分别用拟一级和拟二级吸附速率方程进行拟合后发现,其吸附过程可用拟二级吸附速率方程精确描述,吸附表观活化能为16.16kJ·mol<sup>-1</sup>。(2)将La/MFA分别在不同温度(298K、313K、328K)下对DS 4BE的等温吸附数据分别用Langmuir和Freundlich模型进行拟合,结果说明等温吸附行为符合Langmuir模型,相应的饱和吸附量分别为714.29mg/g,666.67mg/g和625mg/g。(3)La/MFA对DS 4BE的吸附热力学参数即吸附自由能变(ΔG)值和吸附焓变(ΔH)在不同温度下均为负值,吸附熵变(ΔS)为正值说明该吸附具有固-液界面混乱度趋增的自发放热性质。(4)由SEM可知,未经处理的粉煤灰大部分是由规则的大小不一的玻璃球体组成,具有一定的分散性,而La/MFA的形貌发生了很大变化,玻璃球体的表面被盐酸改性后颗粒表面明显变得更加粗糙;由粒径分析可知La/MFA相比于FA粒径变得更加细小,比表面积显著增大,利于La/MFA吸附性能的提升。所得低值高效的新型La/MFA复合材料对高浓度DS 4BE有很好的吸附能力,具有潜在的开发应用价值。

### B03-23

#### 功能性羟基磷灰石超长纳米线耐火纸

熊志超,路丙强,朱英杰

中国科学院上海硅酸盐研究所

纸是人类日常工作和生活离不开的多用途产品,传统纸通常是采用树木或草等植物纤维为原料制备而成。由纸浆制成的传统纸含有较高比例的木质素,一些书籍和报纸在长期保存一段时间后容易变黄。传统植物纤维素纸的另一个致命弱点是易燃性,书籍和纸质文件在火灾中会被烧毁。传统植物纤维纸既不防水、也不耐火,这限制了传统纸的应用。基于传统纸所面临的突出问题,探索基于无机材料的新型耐火纸成为一个重要的研究课题。本研究团队发展了油酸钙前驱体溶剂热法,成功地制备出羟基磷灰石超长纳米线,并以其作为构建材料成功地制备出新型无机耐火纸。该纸具有高柔韧性,可以任意卷曲,不燃烧,耐高温,并且可以书写打印。新型无机耐火纸可以应用于需要长久安全保存的重要文件及档案等,此外它还具有多种其它用途,具有良好的应用前景。采用经表面修饰的羟基磷灰石超长纳米线为原料制备出具有层状结构的新型防水耐火纸。该防水耐火纸具有稳定地超疏水性能,不仅对水具有优良的超疏水性能,对多种商业饮料也具有优良的超疏水性能。该防水耐火纸具有良好的自清洁功能,落在耐火纸上的水滴可轻易带走灰尘等污物而实现自清洁。另外,防水耐火纸可应用于油和水的快速高效分离。防水耐火纸还具有优良的隔热耐火性能,可应用于保护易燃物品免于火灾焚毁。将新型无机耐火纸和氧化石墨烯温敏传感器复合研制出新型火灾自动报警耐火壁纸。氧化石墨烯在室温下不导电,但遇到火灾时火焰产生的高温可将氧化石墨烯由不导电状态转变为导电状态,在发生火灾的第一时间自动发出火灾警报。进一步通过采用聚多巴胺对氧化石墨烯进行表面修饰,可显著提高氧化石墨烯温敏传感器的灵敏度和阻燃性能,使传感器具有低的热响应温度(126.9℃)、快速响应时间(2秒)和较长的持续报警时间(5分钟以上)。温敏传感器尺寸小,可以放置在耐火纸表面的任何位置如其背面,在火灾中耐火纸对传感器起到保护作用,而且不影响美观。

### B03-24

#### Preparation of Permeable pavement materials with copper tailings

Yang Hang<sup>1,2</sup>, Li weiguang<sup>1,2</sup>, Shen Shifu<sup>1,2</sup>, Liu Haiying<sup>1,2</sup>, Ye Lijia<sup>1,2</sup>, Luo Youfa<sup>1,2</sup>, Wang jingling<sup>1,2</sup>, Zhu Yangge<sup>1,2</sup>

1.Beijing General Reaserch Institute of Minging & Metallurgy

2.State Key Laboratory of Mineral Processing

Copper tailings and waste clay were used as the main raw material to prepare the permeable sintered paving brick which was characterized by powder granulation and piled into connected holes, at the same time, coated a layer of inorganic binder. Only a single sintering process was needed which solved the difficult problem of hole making by powder material accumulation because of the lack of granular aggregate. Firstly, copper tailings and auxiliary raw materials were analyzed on the basis of chemical composition, XRD analysis and TG-DSC thermal analysis. And then the tile formula, the particle size, pellet forming pressure and firing system and the relationship between the performance of water permeable brick were analyzed. The results show that the optimized powder particles after molding should be made up of 81% copper tailings and, 19% waste clay. After the granulation is finished, then mixed with 20% AJHJ and 0.3%BJHJ on the surface of particles. Appropriate icing ball of surface diameter was 0.5~1.5mm and the bottom material was 3.0~5.0mm. Appropriate molding pressure is 1.0~2.0Mpa. The formed brick should be Sintered at 1145℃ for 1.0h. The splitting tensile strength of permeable sintered brick was 5.4Mpa and the flexural strength is 5.1Mpa. The permeability coefficient is 3.54cm/s and the frost resistance of D35 strength loss rate is less than 3%. All the performance index is higher than the requirement of GB/T 25993-2010.

### B03-25

#### 基于低品位凹凸棒石黏土的陶瓷膜支撑体制备

范兆如<sup>1,2</sup>, 周守勇<sup>1</sup>, 李梅生<sup>1</sup>, 赵宜江<sup>1</sup>, 邢卫红<sup>2</sup>

- 1.淮阴师范学院
- 2.南京工业大学

多孔陶瓷膜支撑体是陶瓷膜制备与应用的基础,是起支撑膜层的关键因素,为陶瓷膜提供一定的机械强度和耐腐蚀性能。由于支撑体材质单一,原料不易烧结且造价成本高等原因,各国学者开始寻找一些新的、更廉价的原料(如硅藻土、粘土、高岭土、粉煤灰等)来代替氧化铝等原料作为制备支撑体的原材料,并取得了一定的进展。凹凸棒石黏土是一种含水富镁铝硅酸盐粘土矿物,广泛用于机械、化工、食品等领域,有着“万土之王”、“千用之土”的美誉。目前,凹凸棒石黏土产业利用的矿石主要是凹凸棒石黏土和蒙脱石-凹凸棒石黏土,主要用于胶体系列和吸附系列产品,研究者众多。但是,白云石-凹凸棒石黏土和蛋白石-凹凸棒石黏土,由于凹凸棒石含量低,白云石、蒙脱石、蛋白石等杂质矿物含量较高、白度低、矿层变化大、分离困难,难以满足应用要求被大量弃用,仅在江苏省盱眙县每年开采凹凸棒石黏土 100 万吨以上,弃用的达 80 万吨左右,这不仅造成资源的极大浪费,而且严重制约着产业的可持续发展。因此,如何利用低品位凹凸棒石黏土资源开发高附加值产品,已经成为凹凸棒石黏土产业绿色发展的迫切需要。本文采用低品位凹凸棒石黏土制备多孔陶瓷膜支撑体,系统研究了原料配比、成型压力、烧结温度和添加剂对支撑体性能的影响。结果表明:支撑体孔隙率随造孔剂添加量增加而增大,机械强度随造孔剂添加量增加而降低。支撑体的机械强度随成型压力增加而变大,孔隙率随成型压力增加而减少。支撑体的机械强度随烧结温度的升高而增大,当烧结温度超过 750℃时,凹土结构开始坍塌,支撑体开始形成致密化,孔隙率显著降低。当凹土含量为 63%,氧化铝含量为 29%,造孔剂含量为 6%时,干压压力为 10Mpa,烧结温度 700℃时支撑体性能最优,平均机械强度为 18.11±1.83Mpa,孔隙率为 45.94±0.49%。

### B03-26

#### 纤维状水凝胶的制备及其对重金属离子吸附性能的研究

郭健, 郭林强, 孔春才, 杨志懋  
西安交通大学

随着现代工业的快速发展,人类对重金属的使用日益增多,导致大量重金属离子残留在自然环境中,但是重金属离子很难被自然降解,从而给人类的身体健康和生存环境带来了严重的威胁,因此对污水中重金属离子的治理迫在眉睫。吸附法由于其成本低、操作简单、无二次污染且吸附材料种类多等优点,被广泛应用于重金属污水的处理中。本课题旨在制备一种生产成本低、制备简单、对多种重金属离子有良好的吸附性能、同时具有处理有机染料潜力的环境友好型吸附材料。本着不造成二次污染和易于回收的原则,本课题以海藻酸钠为原料,通过  $\text{Ca}^{2+}$  交联,并通过与纳米四氧化三铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 复合,合成纤维状磁性海藻酸钠水凝胶,利用 SEM、XRD、TGA 等仪器表征了水凝胶的结构和性能,研究了溶液 pH 值、温度、干扰离子、重金属离子初始浓度、吸附时间、竞争吸附等对水凝胶吸附重金属离子性能的影响,通过吸附动力学和吸附等温线的研究,探讨了水凝胶对重金属离子的吸附机理,并从技术路线和经济性方面对水凝胶处理重金属污水的应用进行了分析,具体结论如下: 1. 成功合成不同含量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的水凝胶,分别为:  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA-1$   $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA-2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA-3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA-4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA-5$ 。复合水凝胶中存在部分孔道与内部相通,在 25℃下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA-2$  的溶胀比最高,为 295.9g/g,含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

的磁性水凝胶的热稳定性略优于不含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的水凝胶,对重金属离子进行吸附后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA-1}$  在高温阶段的热稳定性优于未吸附的水凝胶。2.当溶液的 pH 值为 3~5 之间时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA-1}$  对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能最好,重金属离子的竞争吸附研究表明这三种重金属离子对水凝胶的竞争能力大小为:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。3.磁性水凝胶对重金属离子吸附性能的研究结果表明:在不同溶液 pH 值和温度的条件下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA-3}$  对重金属离子的平衡吸附量略优于其他水凝胶。4.从技术路线与经济性方面,研究了利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA-1}$  处理污水中重金属离子的可行性,研究表明:当处理低浓度(小于 500mg/L)重金属离子污水时,对于  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ,可分别构建五级、四级、三级梯度吸附路线,且利用该水凝胶吸附去除污水中  $\text{Pb}^{2+}$  所需的成本最低。

### B03-27

#### 氢气处理制备高温稳定型 $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

王泽轩<sup>1</sup>, 张林<sup>1</sup>, 蔡婷<sup>1,2</sup>, 肖蓓<sup>1</sup>, 赵昆峰<sup>2</sup>, 何丹农<sup>1,2</sup>

- 1.上海交通大学材料科学与工程学院
- 2.纳米技术及应用国家工程研究中心

$\text{Co}_3\text{O}_4$  是烷烃催化燃烧的良好催化剂,搭载在高比表面积的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上可以稳定活性组分,增强高温稳定性。但过高的温度会使催化剂结构发生变化,造成催化剂失活。为研究其高温失活机制,本文将材料焙烧温度提高至 800℃,并根据活性组分与载体之间的相互作用,认为在高温条件下,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  并未完全和载体反应,部分  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应生成铝酸钴薄膜包覆住其活性组分从而使催化剂失活,因此采用  $\text{H}_2$  还原的方法对催化剂进行还原处理使铝酸钴薄膜破裂,暴露活性组分。实验结果表明 800℃下,纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒发生烧结行为,活性降低,而  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  全部失活。进行氢气还原处理后,纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  因 CoO 晶相增加而活性优异,负载型催化剂中铝酸钴破裂不仅暴露了活性组分,同时加强了活性组分的分散和稳定,活性也得到提升。此研究对钴基催化剂的高温抗烧结性能的研究有重要的借鉴意义。

### B03-28

#### 高压静电纺丝纳米纤维污染防治材料

郑煜铭, 钟鹭斌, 吴仁香, 刘晴, 闵伶俐, 潘淑芳, 吴小琼  
中国科学院城市环境研究所

静电纺丝是指带电高分子溶液(或熔体)在高压静电场作用下,被激发形成射流,射流劈裂后经溶剂蒸发或熔体冷却而固化得到纤维毡或膜的一种方法。静电纺丝技术能构建多种材料(如聚合物、无机物、聚合物/无机物复合物等)纳米纤维,可对纤维的微观形貌(粗糙结构、纤维直径、表面形貌、堆积密度、比表面积、连通性等)进行精细调控。静电纺丝纳米纤维膜具有纤维直径小(直径可达纳米级别)、比表面积大、孔隙率高和相互贯通孔结构等特征,是理想的吸附、膜分离和催化剂载体材料,在空气颗粒物过滤、污染物的吸附、油水分离、膜分离和催化转化等具有潜在应用前景。静电纺丝纳米纤维技术正逐步走向产业化,对所应用领域产品升级将产生不可估量的影响。

### B03-29

#### 基于羟基磷灰石超长纳米线的超疏水磁性耐火纸及其应用研究

杨日龙<sup>1,2</sup>, 朱英杰<sup>1,2</sup>, 熊志超<sup>1</sup>

- 1.中国科学院上海硅酸盐研究所
- 2.中国科学院大学

原油泄漏和工业含油污水的排放对于海洋生态系统及人类健康产生严重的影响。因此,研发高性能高效的油吸附材料具有重要的意义。以环境友好的羟基磷灰石超长纳米线为骨架材料,在其表面修饰磁性纳米粒子并包覆聚二甲基硅氧烷,制备了一种可循环利用的超疏水磁性耐火纸。羟基磷灰石超长纳米线骨架赋予该材料良好的柔韧性、多孔结构及优异的热稳定性,将其作为油水分离过滤纸时,超疏水磁性耐火纸表现出优异的过滤选择性(> 99.0%),高渗透通量(2685.6-2924.3  $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )及良好的可回收性。该超疏水磁性耐火纸还能用于构建油污收集装置,以实现原位的油污分离与收集,可在外加磁场操纵下到达油污污染区域,实现选择性的油污收集和运输,表现出良好的油水分离效率(> 99.2%)和重复利用性,有望应用于含油污水的处理及油污收集等领域。

### B03-30

#### 钴锰整体式催化剂的准原位法制备及其对苯的催化燃烧性能研究

刘喆<sup>1</sup>, 张晓岚<sup>1</sup>, 蔡婷<sup>1,2</sup>, 袁静<sup>2</sup>, 赵昆峰<sup>2</sup>, 何丹农<sup>1,2</sup>

1.上海交通大学材料科学与工程学院

2.纳米技术及应用国家工程研究中心

将实验室制备的粉末状催化剂转化为整体式催化剂应用于实际工况中是环境领域的热点问题,但如何低损失地进行这一制备工艺一直是技术难点。本文采用准原位法制备堇青石负载  $\text{Co}_2\text{Mn}_1$  整体式催化剂,以拟薄水铝石为粘结剂将钴锰活性组分涂覆于蜂窝状堇青石的孔道内部,可充分保留粉末材料的原有物化性质。经 SEM 和脱落率测试发现,涂层中活性组分高度分散于孔道内,且与载体形成了“扎钉式”的强相互作用,附着效果较好,脱落率小于 3%。经焙烧后对苯的催化燃烧测试发现,在 1000ppm 苯和空速为 120,000 ml/g·h 的条件下,该催化剂具有较高的催化活性和良好的稳定性,在 300℃ 下实现了对苯的完全转化,并在 280℃ 下连续反应 36h 保持活性不变,与粉体材料相比活性相差小于 10%,这均与准原位法的制备工艺密切相关。本研究对于 VOC 治理方面提供了一个普适性的方法,对未来整体式催化剂的开发有一定的启示作用。

### B03-31

#### 煤矸石基 NaX 型沸石的制备及其对水中金属离子的吸附研究

石栋奇, 张萌萌, 卢新卫

陕西师范大学地理科学与旅游学院

煤矸石是煤炭开采、洗选过程所产生的固体废物,其大量堆积会对生态环境产生危害,因  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  为其主要化学成分,可作为合成沸石分子筛原料。本文以陕西省白水煤矿的煤矸石为原料,采用改进的碱熔水热合成法制备 NaX 型沸石。结果表明,煤矸石经过破碎、粉磨、洗涤和干燥后,在煤矸石和氢氧化钠质量比为 1:1.2、碱熔活化温度为 650℃ 下焙烧 3h、室温陈化 6h、晶化温度为 110℃ 和晶化时间为 12h 的条件下得到表面形貌完整的 NaX 型沸石分子筛。以所制备的 NaX 型沸石为吸附剂,研究其对水中单一  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  重金属离子、及 2 种和 3 种重金属离子的去除效果、影响因素及机理。单一重金属离子吸附实验结果表明,煤矸石基 NaX 型沸石对水中  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  吸附的最佳初始 pH 值为 4; 50 mL 离子浓度为 100 mg/L 的废水处理效果最佳时,沸石添加量为 0.15 g; 在废水体积、pH 值和沸石添加量一定时,随着废水中金属离子初始浓度的增加,沸石对三种重金属离子的单位吸附量均有不同程度的增加,而去除率则逐渐减少。NaX 型沸石对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附无论在水中  $\text{Cr}^{3+}$  单一污染,还是  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$  多种重金属污染情况下,均在 60 min 后达到吸附平衡; 而对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附在  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  单一污染,以及  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  复合污染情况下都可在 5~10 分钟后达到吸附平衡。等温吸附实验及动力学吸附实验结果表明,煤矸石基 NaX 型沸石对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  3 种单一重金属离子的吸附过程均符合 Langmuir 等温吸附模型和伪二级动力学吸附模型,而在 3 种重金属离子两两共存或者三者共存情况下,合成 NaX 型沸石对三种重金属离子的等温吸附则符合扩展的 Langmuir 模型。

### B03-32

#### 用于荒漠化地区生态恢复的反重力引水材料

陈振

中国矿业大学(北京)生态功能材料研究所

荒漠化是全球面临的严重生态问题之一,解决这一难题的关键所在是提高沙生植物的存活率促进植被恢复,植被恢复的根本是水的问题。沙漠中反重力引水的主要思路是充分利用距地表 0.3~0.5m 以下的潮沙层中所含的水分,将絮凝材料结合沙漠土壤生成具有亲水成分和最优导水结构的沙柱,沙柱是连接潮沙层和植物根部的水分通道,利用基质势完成水分传输,供植物生存所需,实现沙漠无外来水式的植被恢复。首先,借鉴上水石的表界面反重力引水机理,找到其反重力引水的主要材料成分和最优表界面引水结构,以便在沙漠中就地取材利用沙漠土壤添加合适的絮凝材料生成亲水物质和引水结构。其次,设计完善的沙柱形成过程,尺寸合理的沙柱不仅具备优良导水性能且耗费较少的絮凝材料节省开支。在实验室结合达西定律探究絮凝剂在沙层中的渗流规律,设计絮凝剂的注入方式和注入位置使其能够渗流成近似圆柱体。并利用水分入渗模型对入渗过程进行分析。最后,完成沙漠现场植物成活率的对比实验,通过对比不同沙生植物在是否运用反重力引水材料情况下的成活率,证明反重力引水材料的实际作用,并对反重力引水法的应用前景和沙漠水科学材料发展趋势进行展望。

### B03-33

#### A density functional theory (DFT) Study on the Adsorption Performance of Porous Boron Nitride

Qiaoling Li, Lanlan Li, Jing Lin, Yang Huang

Hebei University of Technology

Hexagonal boron nitride (h-BN), a dielectric material with striking structural similarities with graphite, has attracted increasing interest owing to its unique properties such as corrosion resistance, chemical inertness, and high mechanical strength. When crystallized in the porous structure, p-BN exhibits fascinating physical properties such as high surface area per unit mass, superior total pore volume, elevated ultramicro-porosity, and numerous structural defects.<sup>[1-3]</sup> In addition, an extra dipole moment induced by the ionic B-N binding can increase its adsorption energy for gas, metals, and ions.<sup>[4]</sup> These features have indeed made p-BN materials excellent candidates for applications in various fields, especially those related to adsorption like gaseous uptake, pollutant adsorption removal, catalyst and catalyst support even under harsh environmental conditions. In our work, first-principle calculations based on density functional theory (DFT) were used to model the adsorption capacities of Cr(III)/Cr(VI) ions and Dibenzothiophene (DBT) sulfur-containing organic matter on the porous boron nitride (p-BN). Our results suggest that both nitrogen ( $V_N$ ) and boron ( $V_B$ ) vacancies contribute to the adsorption of ions and organic matter on the p-BN. These findings should provide useful guidance for the design and fabrication of porous BN sorbent useful for removal of harm metal ions and organic pollutants.

### B03-34

#### 生物炭在治理重金属污染中的应用研究

徐建玲, 王汉席, 张崑

东北师范大学环境学院

生物炭作为一种有前景的环境修复和固定土壤污染物的功能材料越来越受到关注,它是由生物质在完全或部分缺氧的情况下经热解炭化产生的一类高度芳香化难溶性固态物质。通过文献综述研究表明生物炭可以修复水、土壤中的重金属污染,特别是生物炭对水及土壤中的重金属离子如 Cu(II)、Pb(II)等具有较好的吸附去除效果。关于生物炭在重金属污染应用方面的研究主要集中对其吸附和去除的机理研究及对土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn、As 等及复合污染的修复效果研究。不同生物炭对重金属的吸附特性及生物炭吸附重金属后,如何再利用,用化学手段对生物炭进行化学修饰,以提高其吸附的有效性和针对性被广泛关注。未来生物炭在修复治理重金属污染方面有着巨大的潜力和广泛的应用前景。

### B03-35

#### 聚乙烯导电复合电极的环境电化学应用研究

毛旭辉, 吕博学

武汉大学资源与环境科学学院

聚乙烯与碳材料经热熔形成导电复合电极,可以作为价格昂贵的金属电极的替代品。本文通过线性伏安法(LSV)研究了复合电极的析氢析氧性能,并与铂、金刚石进行对比。加速寿命测试研究了复合电极分别作为阳极和阴极的稳定性,通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、热重分析(TG)等表征方法对电极失效机理进行探究。实验结果表明,复合电极的析氢析氧性能与金刚石电极类似;复合电极可在低电流密度下进行长时间电解,特别是作阴极时,在  $2 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下工作 200 h 后仍保持稳定;电极的失效机理主要为电解水产生气体的压迫作用使得复合电极表面的导电颗粒脱落。此外,本文还研究了复合电极应用于河道清淤底泥电动脱水的性能和阴极氧还原产过氧化氢降解水体污染物的能力,拓展了聚乙烯导电复合电极在环境电化学领域的应用。

### B03-36

#### 多孔 BN 负载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米晶体的控制合成及其对水中重金属离子吸附性能研究

郁超, 林靖, 黄阳

河北工业大学材料科学工程学院

工业废水中含有大量的重金属离子以及有机污染物,严重危害生态环境和人体健康。通过高温热解前驱体法合成的多孔氮化硼(BN),不仅具有六方 BN 的高耐热性、耐酸碱腐蚀性等优点,还具有多孔 BN 独特的高比表面积、丰富的孔道结构、高表面吸附活性等优点,对水中有机染料和金属离子等污染物展示出优良的吸附性能。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒不仅具有独特的磁学性能,而且毒性低、化学稳定性高。更重要的是,具有高表面活性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体对重金属离子也表现出较高的吸附能力。因此,我们以多孔 BN 作为基底,采用醇热法成功地将粒径为 7 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒均匀的负载在其表面,负载厚度约为 90 nm。制得的复合材料具有超顺磁性,在吸附结束后可以通过外加磁场实现与水溶液的分离。该复合材料表面具有亲水性,解决了在吸附过程由于纯多孔 BN 的表面疏水性而难以在水中分散的问题。此外,该复合材料对 Pb(II) 有着较好的吸附性能,最大吸附量高达 249.5 mg/g。即使在 Pb(II) 浓度低于 20 mg/L 的溶液中,仍然可以达到 92% 的去除率,展示了该复合

材料在处理含低浓度 Pb(II) 废水领域的应用潜力。循环性能测试结果显示, 回收后重复利用不会降低复合物的吸附性能。因此, 多孔 BN 负载 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶体材料是一种有前景的污水处理材料。

### B03-37

#### 海藻酸钙凝胶球的制备及其对染料的吸附性能

李北罡, 尹海洋  
内蒙古师范大学

以天然高分子化合物海藻酸钠 (NaAlg) 为原料, 氯化钙为交联剂, 采用溶胶-凝胶法制备了海藻酸钙 (CaAlg) 凝胶球吸附剂。通过静态吸附实验详细探讨了重要的制备条件和吸附条件对 CaAlg 凝胶球吸附酸性橙 II 性能的影响, 研究了吸附过程动力学, 并通过 SEM 和 EDS 分析对材料进行了表征。实验结果表明, 当室温下 NaAlg 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液的质量浓度分别为 2 g/100 mL 和 5 g/100 mL, 反应时间为 2 h 时, 所得 CaAlg 凝胶球对酸性橙 II 染料有较好的吸附效果; 当吸附剂投加量为 4 g/L, 染料初始浓度为 1000 mg/L (自然 pH=7.8), 25℃ 下吸附 8h 时, CaAlg 凝胶球对酸性橙 II 的吸附量可达 226 mg/g, 去除率在 90% 以上。吸附全过程可用拟二级吸附动力学模型精确描述。SEM-EDS 分析结果表明, NaAlg 粉末是由各种不规则状颗粒组成, 而所得 CaAlg 凝胶微球均呈不规整球状, 其表面凹凸不平, 存在许多褶皱、层状结构和各种不规则沟纹; Ca<sup>2+</sup> 与 NaAlg 中大部分的 Na<sup>+</sup> 进行了离子交换, 所得 CaAlg 凝胶球性能更加稳定, 且具有独特的网络结构和丰富的官能团, 对废水中的酸性橙 II 染料具有良好的吸附性能, 吸附染料后液固分离方便。原料来源广泛易得, 吸附剂制备方法简单、绿色环保、无毒副作用, 有一定的开发潜力和应用前景。

### B03-38

#### 磁控溅射镀铜的碳纳米管复合膜对饮用水中三价砷的高效去除及机理研究

栾红艳, 黄海鸥  
北京师范大学

功能化的碳纳米管已逐渐成为一种新型的膜制备材料, 然而现有的改性方法通常需要采用严苛的化学条件, 由此产生的有害废物会对环境和人体健康造成威胁。因此, 本研究将磁控溅射技术应用于碳纳米管复合膜的改性, 在不使用化学试剂的条件下将单质铜溅射到碳纳米管复合膜表面, 形成稳定的纳米铜-碳纳米管复合膜, 并用于水中三价砷污染物的去除。比较未镀铜的基底混合纤维素膜 (MCE), 镀铜的混合纤维素膜 (Cu/MCE), 未镀铜的碳纳米管复合膜 (CNT/MCE) 以及镀铜的碳纳米管复合膜 (Cu/CNT) 发现, Cu/CNT 复合膜具有与 MCE 膜相近的透水率, 且对水中三价砷的去除率达到 90% 以上, 远远高于 MCE 膜和 CNT/MCE 膜 (去除率低于 10%), 以及 Cu/MCE 膜 (去除率达 75%)。进一步对滤液中及膜表面砷形态的分析发现, 水中三价砷在过滤到复合膜表面后的主要形态为五价砷。因此, 本研究推测 Cu/CNT 复合膜的除砷机理可能是先通过 Cu 的催化氧化作用把三价砷转化成五价砷, 然后通过膜的吸附过滤作用把五价砷吸附到膜表面, 从而实现三价砷的去除。总之, 本研究的结果表明磁控溅射技术是一项简便、绿色、高效的物理改性方法, 可用于碳纳米管复合膜的改性, 且在膜法水处理中具有良好的应用前景。

### B03-39

#### 具光敏性的 UiO-66-NH<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 金属有机骨架-纳米颗粒复合材料对磺胺甲基噁唑的吸附-脱附性能研究

徐雪艳<sup>1,2</sup>, 王崇臣<sup>1,2</sup>

1. 北京建筑大学
2. 建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室

Light-responsive materials are attracting increasing amount of attention and have great potential in many research fields in environmental chemistry, materials science, biology, and nanotechnology. In this work, UiO-66-NH<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (UAP-X) MOF-nanoparticle composites were facilely prepared from aqueous solution by an in-situ ion-exchange precipitation method. By the combination the well-dispersed Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> NPs on the UiO-66-NH<sub>2</sub> platform, the resulting composites can achieve good adsorption and desorption performance for SMX. The SMX release performance of UAP-X can be tuned by the size of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> NPs distributed on the UiO-66-NH<sub>2</sub>. The light triggered desorption provides new possibility to achieve pollution-free and low-cost recyclability of adsorbents.

### B03-40

#### 电催化还原 CO<sub>2</sub> 为能源的金属催化剂设计与调控

王志江  
哈尔滨工业大学

以 CO<sub>2</sub> 为资源, 利用电化学法将其还原为碳基能源材料的方式, 既提供了能源, 又降低了 CO<sub>2</sub> 在大气中的含量, 是解决当前日益恶化的能源和环境问题的一种极具前景的途径。但是这一途径的实现依赖于高性能电催化还原 CO<sub>2</sub> 阴极材料的开发。Au、Ag、Cu 等金属在电还原 CO<sub>2</sub> 方面呈现了优异的性能, 尤其是通过合金化、缺陷化和纳米化后催化性能大幅提升。但是因为缺乏从更深层次的电子态本质方面认识结构与性能的构效关系, 使得催化剂设计盲目化。基于此, 我们利用 DFT 计算模拟、电化学-红外在线分析光谱、X 射线吸收谱等理论与实验相结合的方式, 从晶格、轨道和电荷状态等电子态方面建立电催化还原 CO<sub>2</sub> 性能与微观结构的构效关系, 并成功开发了 Au-Fe 多孔 Ag 和 Cu-Bi 等多种性能优异的电催化材料。

### B03-41

#### 赤泥去除水中铜铬(III)的机理研究及实际应用

石琦

同济大学

赤泥是拜耳法炼铝工艺中产生的高碱性固体废弃物。已有研究表明赤泥对水中铜、铬等重金属有良好的去除效果, 但由于其复杂的组分结构, 去除机理需要进一步探究。本文利用 XRD、XRF、连续浸提和 Visual MINTEQ 模拟等方法, 探究了赤泥对铜、铬(III)的去除机理, 分析其有效作用成分, 并将赤泥进行造粒用于处理实际废水。结果表明, 赤泥对铜和铬(III)表现出良好的去除效果, 吸附容量分别高达 140mg/g 和 33.38mg/g。方解石、赤铁矿和硫化物是赤泥去除铜的主要组分, 其中, 硫化物与铜的反应在 5min 内完成, 生成 CuFeS<sub>2</sub>、CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>; 碳酸盐与铜反应在 1h 内完成, 生成 CuO、Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cu<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>12</sub>·2H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Cu<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>6</sub>·48H<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O; 铁氧化物与铜的反应时间大于 2h, 生成 CuFeO<sub>2</sub>。赤泥中去除铬(III)的主要组分为铁氧化物和铝氧化物, 铁氧化物与铬(III)的反应产物主要为 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、FeCr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、MgCr<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.904</sub>、MgCr<sub>0.4</sub>Fe<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>、CrFe<sub>4</sub>; 铝氧化物与铬(III)的反应产物主要为 Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub>、AlCr<sub>2</sub>、(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。赤泥造粒后对实际废水的柱模拟吸附实验结果显示, 赤泥处理后的出水可满足上海市《污水综合排放标准》(DB31/199-2009) 中的 A 级标准, 且对吸附后赤泥进行 LEAF 浸出性实验, 浸出液中 As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 含量可以满足上海市《污水综合排放标准》(DB31/199-2009), 远低于国家“危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别”(GB 5085.3-2007) 标准。本文对赤泥吸附重金属机理的探究, 为提高赤泥对重金属吸附能力提供理论依据, 为提高赤泥吸附重金属后的安全性提供了新思路。

### B03-42

#### 多孔材料传热传质数学模型和数值计算的研究进展

张通千

中国矿业大学(北京) 生态功能材料研究所

多孔材料的传热传质是自然界普遍存在的现象。木材、谷物、混凝土都是典型的多孔材料, 其干燥过程中相变传热传质行为会直接影响产品质量和安全, 与此相关的建材、干燥等行业亦属于高耗能工业, 因此深入理解和优化多孔材料传热传质过程对我国节能减排有重要意义。本文以时间顺序回顾了多孔材料传热传质模型基本理论的发展背景, 介绍了常用的 Luikov 唯象理论和 Whitaker 体积平均理论并指出这两类理论的不足, 梳理了当前对多孔材料传热传质数学模型的研究及其应用所取得的进展, 简述了利用分形理论构建多孔材料内部结构和多孔材料热质传递参数方面所取得的成果, 指出 Whitaker 体积平均理论以及对多孔材料真实属性的近似仍然是描述传热传质过程的常用手段。在模型的数值计算求解方面, 介绍了有限差分法求解多孔材料传热传质行为的过程, 总结了目前研究人员在显、隐式迭代、确定时间、空间步长与保持计算稳定性方面采用的算法及算法所取得的效果。

### B03-43

#### 中低放核废液水泥固化体中无机盐的赋存状态研究

郑召, 李玉香, 马雪

西南科技大学材料学院

采用水泥固化法对模拟核废液(主要核素为 <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, 主要含钠盐(质量分数>15%))进行固化并在普通硅酸盐水泥中掺入矿渣、粉煤灰等矿物掺合料, 以观察掺合料对固化体中无机盐赋存状态的影响。采用 SEM, XRD 及 FT-IR 对核废物固化

基材的微观结构、物相及产物组成进行了表征与分析。结果表明：引入矿物掺合料能降低水泥固化体中无机盐的浸出率，尤其掺入矿粉使无机盐的浸出率降至 82.5%；粉煤灰的掺入降低了固化体的水化放热，延缓了水化进程；核废液中无机盐浓度越高，固化体的水化也越缓慢，抑制水化产物的生成；废液中大部分无机盐以沉淀形式存在于硬化水泥石的孔隙中或停留在水泥水化产物中；矿物掺合料引入大量  $\text{SiO}_2$ ，使得水泥石中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  相基本消失，C-S-H 凝胶的含量大幅度提高， $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率降低，并且部分  $\text{Na}^+$  进入 C-S-H 凝胶的层间位置从而提高盐的包容量。核废液中  $\text{Na}^+$  的浓度会影响固化体中  $\text{Ca}^{2+}$  的浸出，从而影响固化体的长期稳定性。

## 墙展

### B03-P01

#### 铬掺杂钛酸锶的高效超声催化性能

朱留洋，傅正平

中国科学技术大学

由于声波在液体中有更好的穿透性，所以相对于传统的催化降解技术，超声催化在实际应用中具有更好的前景，然而单纯的超声作用并不能达到很好的降解效果。在本次工作中我们用水热法制备出铬掺杂钛酸锶纳米催化剂，在催化剂与超声联用时对一些有机污染物表现出高效的降解作用。在实验中我们通过改变铬元素的掺杂量来改变催化剂的带隙结构和表面形貌，随着铬掺杂量的提高，材料的超声催化性能呈现出明显的提升。对有机染料罗丹明 B，甲基橙和甲基蓝的降解测试表明了铬掺杂钛酸锶对降解有机污染物的普遍适用性。研究表明降解作用主要是由超声过程中的空化作用与催化剂相互作用产生的活性自由基来完成，牺牲剂实验也验证了超氧自由基，羟基自由基和空穴三种活性自由基对实验效果的影响，不同反应气氛和催化剂表面 XPS 测试进一步证明了超氧自由基作为最主要活性自由基的作用机制。本次工作进一步探讨了超声催化机理，并提供了一种潜在的，高效的、可大规模生产的声催化剂。

### B03-P02

#### 方解石晶体结构与水分子吸附作用的第一性原理的研究

李敬花，吴苗苗，马向东

中国矿业大学（北京）

方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 是分布最广的矿物之一，在碳酸盐岩成岩过程中起充填胶结作用，也是一种非常重要的环境矿物，并且水分子在固体表面上的吸附一直以来是实验和理论研究者所关注的焦点之一，在多相催化、环境保护、腐蚀和电化学等方面有着重要的应用。本文采用第一性原理方法研究方解石的晶体结构以及水分子在方解石 (104) 和 (214) 切面的吸附作用。结果表明，水分子在方解石的 (214) 切面的 O 位点吸附能最大，其次，水分子在方解石不同位点吸附时，水分子构型都发生了变化，在 O 位点变化最大。

### B03-P03

#### 铀酰离子荧光检测的研究进展

胡家宁，林娜，高博，罗文华

中国工程物理研究院材料研究所

随着人们对核能的不断开发利用，放射性核素对环境 and 人类健康的影响越来越受到研究者的关注，特别是核燃料铀<sup>[1,2]</sup>。在水溶液中铀的主要存在形式是铀酰离子 ( $\text{UO}_2^{2+}$ )，世界卫生组织建议饮用水中的铀酰离子浓度应低于  $30 \mu\text{g/L}$ <sup>[3]</sup>。因此，对水体中微量铀酰离子的检测必须有灵敏可靠的方法，荧光检测法是目前常用的方法之一。由于溶液体系中的多组分会使铀酰离子发生荧光猝灭，研究者们发展了通过添加荧光增强剂或荧光探针来增强荧光的方法，按其性质主要分为无机、有机和生物三大类。无机探针主要是无机酸根与铀酰离子络合以增强体系的荧光强度，具有易获取、可以达到较低检测限等优点；有机探针主要是与铀酰离子配位反应使电子结构发生变化而引起体系荧光光谱的改变，具有合成简单、量子产率高、灵敏度高、便于实际应用等优点，可以通过结构修饰实现对探针选择性、检测限、检测范围的优化调控。生物探针主要是利用生物分子与铀酰离子选择性识别后，释放出探针分子上的荧光基团，使荧光信号得以恢复，具有灵敏度高、检测限低、选择性好等优点。与其他方法相比，荧光检测法在仪器设备、实验操作、灵敏度和选择性等方面具有极大的优势，荧光探针的深入研究对铀酰离子荧光检测具有重要推动作用。随着铀酰离子检测要求的提高，未来荧光探针的设计将向着灵敏度更高、检测

范围更广、选择性更好、抗干扰性能更强的方向发展。

### B03-P04

#### 静电纺丝纳米纤维微滤膜的制备与性能研究

刘振艳<sup>1</sup>, 卫志美<sup>2</sup>, 张刚<sup>2</sup>, 龙盛如<sup>2</sup>, 王孝军<sup>2</sup>, 杨杰<sup>2,3</sup>

1. 四川大学高分子科学与工程学院
2. 四川大学分析测试中心材料科学技术研究所
3. 四川大学高分子材料工程国家重点实验室

随着现代工业的迅速发展, 水体污染问题日趋严重, 其中微滤膜可以有效的去除水中大小介于 0.1 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$  的颗粒物、净化水质。为了获得能够高效处理污水中亚微米级颗粒的分离膜, 本文采用静电纺丝方法制备了低压、高通量的聚醚砜(PES)纳米纤维微滤膜。并通过简单的冷压方法调控膜的厚度和孔隙率, 从而探讨其对膜微滤性能的影响。研究表明: 在相同的冷压压力处理下, 当纤维膜厚度由 55 $\mu\text{m}$  增加至 90 $\mu\text{m}$  时, 微滤膜的孔隙率由 88.85%降低至 45.44%, 在 0.1MPa 下的纯水通量由 3314 L $\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  降低至 1953 L $\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , 但仍可保持较高的通量; 且其对 0.5 $\mu\text{m}$  聚苯乙烯微球的截留率可达 95.6%, 而对 0.2 $\mu\text{m}$  聚苯乙烯微球的截留率较小、只能达 35.9%。实验结果表明本文所制备的纳米纤维微滤膜可用作预过滤膜对污水中的亚微米颗粒进行处理。

### B03-P05

#### 活性炭负载纳米 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化过硫酸盐复合材料的制备及应用

阳锋, 魏子斐, 王莉淋  
四川农业大学环境学院

为得到高效且廉价的复合催化材料, 通过改变制备过程中原材料的用量配比及反应温度, 分别采用溶剂热法和水热法共制备得到 18 种活性炭纤维负载纳米四氧化三钴 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACF) 催化材料, 对它们催化过一硫酸盐 (PMS) 产生硫酸根自由基降解有机染料橙黄 II 的效果进行了研究, 并利用 X 射线衍射仪和扫描电镜对材料表面晶体结构和形貌进行了表征。研究发现溶剂热法中, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒在活性炭纤维表面易发生团聚 (颗粒粒径约 180 nm), 而水热法制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACF 催化材料表面 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒较小 (几纳米到几十纳米) 且均匀分散。当橙黄 II 浓度、PMS 和复合催化材料用量 (依次为 100 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 、5.7 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.4 g $\cdot\text{L}^{-1}$ ) 不变, 两种制备方法中原材料的用量配比对复合材料催化效果影响不显著, 但制备温度的影响较大。溶剂热法中, 140 $^{\circ}\text{C}$  条件下制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACF 催化效果较好, 6 min 内橙黄 II 可完全降解; 而水热法中, 320 $^{\circ}\text{C}$  条件下煅烧得到的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACF 催化效果较好, 3 min 内可完全降解。通过四因素三水平正交实验对影响橙黄 II 降解反应的因素进行了优化, 结果显示各因素对橙黄 II 降解效果影响程度为: 降解时间>PMS 浓度>橙黄 II 浓度>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACF 用量; 当 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACF 用量为 0.4 g $\cdot\text{L}^{-1}$ , PMS 浓度为 5.7 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ , 橙黄 II 浓度为 50 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ , 5 min 可完全降解。催化材料循环利用实验表明水热法制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACF 的可重复使用性更好, 在循环利用四次后, 28 min 内对橙黄 II 催化降解效率仍可达 99%。

## 仅发表论文

### B03-PO-01

#### 还原氧化石墨烯改性三聚氰胺海绵的制备与性能研究

王佳伟<sup>1,2</sup>, 李文博<sup>1,2</sup>, 王旭东<sup>1,2</sup>

1. 北京航空材料研究院
2. 北京石墨烯技术研究院

有机污染物和原油泄漏对全球生态形成了严重挑战, 长期威胁生物生存安全。通过绿色、经济的方法高效地制备亲油憎水材料用于油水分离具有重要意义。在该工作中我们以三聚氰胺海绵为基体, 通过浸涂氧化石墨烯及水热还原反应的方法, 制备了还原氧化石墨烯/三聚氰胺海绵。在反应中通过引入抗坏血酸作为还原剂以及硼酸钠作为增强剂, 从而使石墨烯在海绵基体上的负载保持良好的附着牢度。在反应后通过常温常压的干燥条件即可得到结构稳定的石墨烯海绵材料, 相比冷冻干燥法具有经济、高效的优势。探究了不同氧化石墨烯负载量对材料结构的影响, 通过 SEM、BET、接触角对其结构进行了表征。探究了材料对不同有机溶剂的吸附性能和循环性能。结果显示, 还原氧化石墨烯均匀地负载在三聚氰胺海绵表面, 材料具有较强的亲油性。其对不同有机溶剂的吸附量达到 80-162g/g, 经过脱附可多次循环利用, 在环境净化、油水分离中展现出优异的应用前景。

### B03-PO-02

#### Bi-SnO<sub>2</sub>/炭膜制备及对水中大肠杆菌去除性能的实验研究

王鹏飞<sup>1,2</sup>, 朱孟府<sup>1</sup>, 邓橙<sup>1</sup>, 邓宇<sup>2</sup>

1.军事科学院系统工程研究院卫勤保障技术研究所

2.天津科技大学化工与材料学院

为解决传统水中微生物去除方法存在的高能耗和产生有毒有害副产物等问题,本文以炭膜为基膜,通过电催化水热氧化法制备了载有纳米 Bi 掺杂 SnO<sub>2</sub> 的电催化膜,并用来处理水中大肠杆菌 (E.coli)。在电场作用下将 Bi-SnO<sub>2</sub> 沉积吸附在炭膜上,经过水热氧化后制备 Bi-SnO<sub>2</sub>/炭膜。通过 XRD、TEM、XPS 等手段对 Bi-SnO<sub>2</sub>/炭膜进行的结构表征发现,镀层通过化学键与炭膜结合在一起,分布比较均匀且稳定,在处理水中微生物后仍然和炭膜紧密结合在一起。经过 LSV、EIS 等电化学分析发现,Bi-SnO<sub>2</sub> 修饰后炭膜的电化阻抗比炭膜基膜增加了 0.1Ω,析氧电势提高了 0.3eV,Bi-SnO<sub>2</sub>/炭膜的抗腐蚀性也提高了 23.6h,这样有利于 Bi-SnO<sub>2</sub>/炭膜长时间大量产生羟基自由基强氧化性基团,可极大地提高对大肠杆菌的去除效果。Bi-SnO<sub>2</sub>/炭膜对水中大肠杆菌去除效果实验显示,在低电压和低流速的情况下,大肠杆菌去除率大于 99.9%,这主要是因为 Bi-SnO<sub>2</sub>/炭膜电催化膜在电场作用下产生的氧化基团可以对大肠杆菌细胞膜造成不可逆的损害,使细胞失活。初步实验证明,经过 Bi-SnO<sub>2</sub> 修饰后炭膜电催化膜在去除及灭活水中的微生物方面有很好的应用前景。

### B03-PO-03

#### 共模板剂法制备介孔 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其负载 NSR 催化剂

李仲博<sup>1</sup>, 任贵娟<sup>2</sup>

1.北京航空材料研究院

2.中国科学院过程工程研究所

采用非离子型表面活性剂 OP (聚乙二醇辛基苯基醚) 和阳离子型表面活性剂 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵) 作为共模板剂,将柠檬酸络合与模板剂分解相耦合制备出了介孔 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其负载型 NSR 催化剂 Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。BET 结果表明,采用共模板剂法制备的 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体比表面积高达 309 m<sup>2</sup>/g,而使用单一模板剂 CTAB 或传统共沉淀法制备的载体其比表面积分别只有 275 m<sup>2</sup>/g 和 250 m<sup>2</sup>/g。H<sub>2</sub>-chemisorption、XRD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 等表征结果显示,共模板剂法制备的载体负载的 NSR 催化剂中,Pt 的分散性最好,TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸最小,载体的表面总酸量也最大。NO<sub>x</sub> 储存与抗硫实验结果表明,共模板剂法制得的 Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有最大的 NO<sub>x</sub> 储存量(比传统共沉淀法制备的样品提高了 11.8%),以及最佳的硫化再生性能(硫化再生效率达到 94%)。未来随着燃油中硫含量的不断下降,采用共模板剂法制备的介孔 NSR 催化剂 Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将具有更广泛的应用前景。

### B03-PO-04

#### 长链内壁改性碳纳米管/聚酰胺复合膜高通量和高脱盐率的介电谱解析

李清<sup>1</sup>, 赵孔双<sup>1</sup>, 刘清芝<sup>2</sup>, 王建花<sup>2</sup>

1.北京师范大学

2.青岛农业大学

碳纳米管由于其光学,电子,热和机械等方面的优异性能而得到广泛的关注。研究表明,水分子可以几乎无摩擦的在狭窄的碳纳米管内自由的通过,并且几乎与碳纳米管长度无关。刘课题组用分子动力学模拟方法研究发现,一定数量和类型的官能团(-COOH, -CONH<sub>2</sub> 和-NH<sub>2</sub>)添加在碳纳米管(10,10) (1.356 nm)或(13, 13) (1.763 nm)内壁和端口可以获得 100%的盐排斥反应和高水通量(传统的 13 倍)反渗透膜)。鉴于此,刘课题组对多壁碳纳米管 (4.9nm) 在端口和内壁的长链接枝改性及其纳米复合反渗透膜的制备,制备了含有 MWCNT-C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub> 的聚酰胺复合膜用于脱盐。结果发现相比较于 PA 膜,含 MWCNT-C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub> 的复合膜水通量提高了 21.7%,脱盐率提高 5.07%。本文采用介电弛豫谱方法对刘课题组制备的内壁改性碳纳米管/聚酰胺混合基质反渗透膜与 NaCl 溶液体系进行了介电测量,测量结果显示改性碳纳米管/聚酰胺复合膜的含水量 f<sub>w</sub>, 钠离子和氯离子的溶剂化能垒和 NaCl 盐的反射系数高于聚酰胺膜。结果显示添加长链改性碳纳米管的聚酰胺混合渗透膜的含水率 f<sub>w</sub> 大于纯聚酰胺反渗透膜。为了进一步说明水通量的提高的机理,本文利用 Takashima 推导引入分布系数 β 和极化项后改进的公式求得了膜孔径和膜孔介电参数。结果显示添加长链改性后碳纳米管的混合膜的孔径为 0.452nm,相对于聚酰胺膜孔径 (0.4nm) 增加了 13%。复合膜膜孔介电参数为 16.7 大于聚酰胺膜膜孔的介电参数 (12.6) 因而进入孔径的水分子数增多。综合以上参数可以解释复合膜的水通量的增加。另外计算得到了复合膜为 6.18\*10<sup>12</sup>,相较聚酰胺膜(5.3\*10<sup>12</sup>)

增加 16%。复合膜膜体密度为 0.343 大于聚酰胺膜膜体密度 0.3044, 因而复合膜的电荷含量较高, 与离子之间的相互作用较大有利于提高膜的脱盐作用。进一步利用 G.Hagmeyer 考虑膜电解质引起诱导能量改进后的 bowen-welfoot 溶剂化能垒计算公式计算离子的溶剂化能垒, 结果显示氯离子的溶剂化能大于钠离子, 离子在复合膜中的溶剂化能大于聚酰胺膜。反射系数 ( $\sigma$ ) 是表征膜最大截留率的参数, 根据 TMS 模型求得两种膜的反射系数, 结果显示在低浓度时, 两种膜对 NaCl 溶液的截留率都为 100%, 高浓度时, 混合膜的截留率大于聚酰胺膜。这与刘课题组膜的脱盐率检测结果相同。

### B03-PO-05

#### 铁改性生物炭对啤酒废水厌氧消化产甲烷的促进作用研究

叶俊沛<sup>1,2</sup>, 张盼月<sup>2</sup>, 仙光<sup>3</sup>, 张光明<sup>3</sup>

- 1.中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室
- 2.北京林业大学环境科学与工程学院
- 3.中国人民大学环境学院

每生产 1 t 啤酒产生 4-35 m<sup>3</sup> 高 COD 废水, 大量的高浓度废水必需经过有效处理, 达到标准后才能排放或二次循环利用。本研究以固体废弃物杨木木屑作为原料, 经过载铁改性后, 在 550 °C 条件下热解, 制备了铁改性生物炭 (Fe/C) 和未改性生物炭 (BC) 两种生物炭, 对啤酒废水厌氧消化产甲烷的影响进行研究。实验结果表明, BC 和 Fe/C 能够明显缩短 33% 的产甲烷迟滞期。BC 和 Fe/C 的产甲烷对数期分别为 40 h 和 14 h, 虽然 BC 产气对数期高于 Fe/C, 但是 Fe/C 在对数期的产甲烷速率则明显高于 BC, 最终 Fe/C 的甲烷产量明显高于 BC 的甲烷产量。经过 48 小时厌氧消化后, 对比空白组, Fe/C 和 BC 的最大产气量分别提高了 82.74% 和 74.11%, Fe/C 和 BC 能够明显促进啤酒废水的产甲烷作用。傅里叶红外转换光谱 (FT-IR) 表明, BC 和 Fe/C 中脂肪烃官能团在厌氧消化前后发生明显偏移, 同时生物炭对微生物具有吸附作用。XRD 图谱中, 厌氧消化前后 BC 中无机相对应峰位的减弱, 说明厌氧消化过程中生物炭中灰分溶出, 可能是 BC 促进作用的原因。Fe/C 中铁氧化物等无机组份的存在, 促进了厌氧消化过程。

### B03-PO-06

#### 通过硝酸/退火改性的多壁碳纳米管通过非自由基过程增强对过硫酸根的活化

杨卫春

中南大学冶环院

碳纳米管 (CNT) 将能过硫酸盐活化成能够氧化水中的酚类化合物和某些药物的反应性物质。本研究的目的是开发基于多壁碳纳米管改性的苯酚降解的过硫酸盐 (PS) 活化的有效方法。其中硝酸/退火改性碳纳米管 (CNTs) 通过浓硝酸氧化 CNT 然后在各种高温 (400-1000 °C) 下退火获得。并对催化剂的形貌和化学状态进行了表征, 并考察了其对于苯酚的催化降解性能。结果表明, 与原始碳纳米管相比, 改性碳纳米管可以明显提高苯酚去除率。其中浓硝酸改性可提高催化活性, 并且受退火温度的影响显著。提出了改性碳纳米管促进 PS 活化的机制, 在修饰后的碳纳米管中, 认为硝酸改性导致更多的缺陷边缘和含氧基团, 随后在高温下退火促进了 sp<sup>3</sup> 向 sp<sup>2</sup> 碳的转化, C = O 基团和 sp<sup>2</sup> 杂化碳的活性位点在缺陷边缘增强, 进而促进了 PS 活化的催化活性。另外, 在自由基淬灭试验的结果中表明 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 可能是由 PS 修饰的碳纳米管在苯酚活化中产生的活性物质, 这证实了苯酚降解是非自由基过程。

### B03-PO-07

#### 环糊精基复合吸附剂的制备及对水中有机污染物去除的研究进展

于飞<sup>1,2</sup>, 陈德贤<sup>2</sup>, 马杰<sup>3</sup>

- 1.上海海洋大学
- 2.上海应用技术大学
- 3.同济大学

目前水环境中有机物污染问题日趋严重, 在诸多水处理技术中, 吸附法具有成本低、效率高、简单易操作等优点, 而研发高效吸附剂是决定高效能吸附处理过程的关键因素。环糊精因价格低廉、无毒、环境友好等优势而具有广阔的应用前景。环糊精具有外部亲水、内部疏水的圆台状独特结构, 可利用内腔与众多具有合适尺寸和极性分子形成主-客体包含物, 其外部结构中存在着大量的羟基, 呈现出良好的亲水性和优异的化学反应特性, 能够实现对溶液中污染物的高效去除, 并可实现多种化学修饰及复合, 达到环糊精吸附剂的功能性拓展。本文综述了环糊精基复合材料的分离及制备方法, 并重点综述了其对于水体中有机污染物高效吸附去除的应用研究, 探讨环糊精基复合材料的研究趋势和研究热点, 并对其未来研究方向进行展望。

### B03-PO-08

#### CaO 结构表面性质的第一性原理研究

吴苗苗, 李洛阳, 马向东

中国矿业大学(北京)

具有 NaCl 晶体结构的碱土金属氧化物 (MgO, CaO, BaO, SrO 等), 具有良好的高温稳定性, 目前广泛应用于制药、多相催化以及微电子等领域。本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统研究了碱金属氧化物 CaO 结构(100)面、(110)面、(111)面的表面性质, 分析了不同表面的表面能、态密度、功函数、电荷密度分布以及表面原子成键情况。研究表明, CaO 结构(100)面的 Ca-O 电子云相互重叠程度高, 存在强烈的杂化作用, 为最稳定的表面, 研究结果为深入了解 CaO 表面性质以及吸附 CO<sub>2</sub> 等小分子的吸附机理提供了理论指导。

### B03-PO-09

#### 微波法合成菱形六面体氧化铈材料及其脱汞性能研究

李超芳, 李星瑶, 杨卫春

中南大学

汞(Hg)是环境中毒性最强的重金属元素之一, 近年来受到了极大的关注。从现有的脱汞技术来看, 催化氧化脱汞技术因催化剂用量少、成本低、脱汞效果显著而被广泛应用。其中, 氧化铈(CeO<sub>2</sub>)因其优越的催化性能被认为是脱汞领域极具应用前景的催化剂, 其优越的储氧能力也有利于对单质汞的氧化, 已有研究表明其对单质汞的高效脱除具有一定的效果。但目前大部分单一的氧化铈材料的脱汞效率及稳定性仍需要提高, 同时寻找低成本氧化铈催化剂、拓宽反应温度窗口、在低氯或无氯环境下即实现对单质汞的高效脱除是目前氧化铈材料脱汞研究的发展趋势。本文采用微波法合成氧化铈材料, 通过 XRD、SEM、TEM、BET 等对材料形貌及结构进行表征, 同时考察其对 Hg<sup>0</sup> 的脱除效果, 初步探讨 Hg<sup>0</sup> 氧化脱除反应机制。结果表明, 微波法合成的材料为表面光滑的菱形六面体, 通过调控微波反应功率可提升其分散性, 得到形貌较为规则的材料, 煅烧后 XRD 图谱表明材料为萤石结构的氧化铈。考察其催化性能, 发现 CeO<sub>2</sub> 材料在气态单质汞脱除中效果显著, 处理 240 μg m<sup>-3</sup> 的气态 Hg<sup>0</sup>, 在纯氮气作为气氛, 温度为 100 °C 的条件下, 脱汞效果基本可达 100%。升高温度至 300 °C, 其催化性能未受到明显影响, 说明其在无氧及无氯条件下具有优越的催化性能。Raman 和 H<sub>2</sub>-TPR 结果表明 Hg<sup>0</sup> 的脱除与材料本身所含氧空位和活性氧浓度有关, 由此认为其符合 Mars-Maessen 反应机理, 即活性氧直接与吸附态 Hg<sup>0</sup> 反应在催化剂表面生成 HgO, 脱附后实现对 Hg<sup>0</sup> 的去除。综上所述, 我们可以通过微波法合成表面光滑的菱形六面体氧化铈材料, 其在无氧气及无氯条件下即具有优越的催化性能, 在低温条件和一定的反应温度窗口下脱汞性能良好。本研究对于氧化铈材料在脱汞领域的应用提供了更多的可能性。

### B03-PO-10

#### 聚间苯二胺纳米粒子的可控合成、组装及硫酸根吸附性能

王钟任, 石岩

中南大学

聚间苯二胺分子结构中含有大量氨基, 具有优异的水体污染物吸附性能, 应用前景广阔。然而, 目前聚芳香胺合成研究仍然存在单体转化率普遍较低, 分子结构及微观形貌缺乏有效调控等问题。此外, 作为吸附材料, 聚合物粒子与污染物分离困难, 且难以通过组装形成稳定的水处理器件, 极大限制了聚芳香胺类纳米材料产业化应用, 为此本研究提出聚间苯二胺合成新方法。通过催化氧化, 实现聚间苯二胺纳米粒子高效合成及微形貌的调控, 同时结合微生物菌体的定向培养加工, 探索了聚间苯二胺的自组装构造行为, 考察了聚间苯二胺粒子及其组装体对水体中硫酸根离子的吸附性能。结果表明, 铜离子诱导制备的聚间苯二胺纳米粒子具有较高的硫酸根离子吸附性能。研究发现, 酸性条件有利于吸附; 聚间苯二胺纳米粒子的硫酸根离子吸附容量可超过 350 mg g<sup>-1</sup>; 吸附 30 s 内即达到饱和。吸附-解吸循环实验表明, 每次吸附率维持在 80% 以上, 解吸率维持在 70% 以上。红外和 XPS 光谱分析表明, 聚间苯二胺的醌式亚胺经质子化后通过静电吸附硫酸根离子。进一步考察了菌组装体对水体中硫酸根离子的柱吸附性能。基于菌组装体的柱吸附性能稳定, 表现为多次吸附-解吸效率稳定, 每次吸附的吸附量可超过 100 mg g<sup>-1</sup>, 解吸率在 90% 以上。

### B03-PO-11

#### 介孔-微孔复合 ZSM-5 分子筛的制备及其水热稳定性的研究

白云, 魏晓晓, 刘伟丽

1.北京市理化分析测试中心

- 2.有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室
- 3.北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室
- 4.北京市食品安全分析测试工程技术研究中心

通过使用四丙基氢氧化铵(TPAOH)作模板剂,添加非离子表面活性剂三嵌段共聚物 P123 作为形成介孔孔道的添加物,采用水蒸气辅助晶化的方法制备介孔-微孔复合 ZSM-5 分子筛。其优点是:大大减少了模板剂的使用量,省去了产品与母液分离的繁琐步骤,无大量废液产生,对环境友好。通过考察合成条件,确定了介孔-微孔复合 ZSM-5 分子筛的最优合成方法。采用 X 射线衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附比表面分析(BET)、扫描电镜 (SEM)、高倍透射电镜 (TEM)系列表征方法对介孔-微孔复合 ZSM-5 分子筛进行表征,以期建立介孔-微孔复合 ZSM-5 分子筛组装的理论基础。合成的分子筛在 800℃高温下进行 5h, 10h, 15h 的水热实验,考察其水热稳定性能,利用 XRD、FT-IR、TEM 表征了水热后分子筛的骨架结构、形貌和孔结构。实验结果表明:合成的介孔-微孔复合 ZSM-5 分子筛具有明显的介孔结构和良好的水热稳定性。

### **B03-PO-12**

#### **用于混凝土表面放射性污染清除的剥离型膜材料研究**

王静<sup>1,2</sup>, 李坚<sup>1,2</sup>, 李浪涛<sup>3</sup>, 贺锋<sup>3</sup>

- 1.军事科学院国防工程研究院
- 2.特种防护材料河南省重点实验室
3. 92351 部队

为了制备适用于混凝土表面放射性污染清除的剥离型膜材料,从常见的成膜乳液中筛选了水性纯丙乳液、水性醋丙乳液和水性橡胶乳液三种基础乳液进行复配实验,得出三种乳液的最佳复配质量比为 5:3:2,此时复配乳液对放射性铀尘的去污率为 81.68%。在此配方的基础上,研究了表面活性剂 SDBS 和络合剂 EDTA-2Na 的掺杂量对材料去污性能的影响规律。结果表明:表面活性剂 SDBS 能通过降低表面张力、增溶等作用提高材料的去污率,当 SDBS 的质量分数控制在 5%时去污率最高达到 87.25%,相比于基础配方单次去污率增幅 6.8%;适量的 EDTA-2Na 能通过与核素形成金属螯合物的作用增加去污率,EDTA-2Na 的质量分数控制在 0.5~1.0%时材料的去污率最优,达到 91.98~92.23%。