



不同晶型二氧化锰去除孔雀石绿的研究

肖 勇¹, 郝慧茹^{2,3}, 李 军¹, 乐 进¹, 钟 敏³, 张 倩³

(1. 中交第二公路勘察设计研究院有限公司, 湖北武汉 430056;

2. 武昌首义学院城市建设学院, 湖北武汉 430064;

3. 武汉理工大学土木工程与建筑学院, 湖北武汉 430070)

[摘要] 采用水热合成法, 通过控制 K^+ 浓度得到 3 种不同晶型的二氧化锰(α - MnO_2 、 β - MnO_2 和 δ - MnO_2)。从微观结构来看, α - MnO_2 为线状结构, β - MnO_2 呈丝状结构, δ - MnO_2 呈二维层状花椰菜状, 表面粗糙, 比表面积较大。XRD 晶型分析表明, β - MnO_2 显示出许多尖锐的窄峰, 结晶度较好; α - MnO_2 的 XRD 谱图特征峰变宽变矮, 表明存在较小的微晶; δ - MnO_2 的峰型宽化, 结晶度较差, 晶粒最小且晶面间距大, 有利于催化反应的发生。3 种晶型二氧化锰对孔雀石绿(MG)的去除率由高到低依次为 δ - MnO_2 > β - MnO_2 > α - MnO_2 , 表明 δ - MnO_2 的形貌结构与晶型特征最有利于反应的进行。探究了 δ - MnO_2 体系中 pH 及污染物初始质量浓度对 MG 去除效果的影响, 结果表明, MG 的去除率随 pH 的增加而增大, 随 MG 初始质量浓度的提高而呈下降趋势。此外, δ - MnO_2 对孔雀石绿的吸附行为符合 Langmuir 模型和伪二级动力学模型, 属于单层吸附, 表面吸附位点分布均匀, 吸附速度受化学吸附控制, 理论吸附量为 40.55 mg/g。

[关键词] 二氧化锰; 晶型; 孔雀石绿; 吸附

[中图分类号] X703; O647.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)08-0142-07

Study on the removal of malachite green by manganese dioxide with different crystalline forms

XIAO Yong¹, HAO Huiru^{2,3}, LI Jun¹, YUE Jin¹, ZHONG Min³, ZHANG Qian³

(1. CCCC Second Highway Survey and Design Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430056, China; 2. School of Urban Construction, Wuchang Shouyi University, Wuhan 430064, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Three different crystalline forms of manganese dioxide (α - MnO_2 , β - MnO_2 and δ - MnO_2) were prepared through hydrothermal synthesis method by controlling K^+ concentration. It could be observed that α - MnO_2 had a linear structure, β - MnO_2 had a filamentous structure, and δ - MnO_2 had a two-dimensional layered cauliflower shape with rougher morphology and a large specific surface area. XRD analysis showed that β - MnO_2 showed many sharp and narrow peaks with good crystallinity. The characteristic peaks of XRD spectra of α - MnO_2 became wider and shorter, indicating the presence of smaller crystallites. The peaks of δ - MnO_2 was broaden and had poor crystallinity, with the smallest grains and large interplanar spacing, which was favorable to the catalytic reaction. The removal rates of malachite green(MG) by the three manganese dioxide were δ - MnO_2 > β - MnO_2 > α - MnO_2 in descending order, indicating that the morphological structure and characteristics of δ - MnO_2 were most favorable to removal of MG. The effects of pH and the initial mass concentration of pollutants in δ - MnO_2 system on the MG removal were investigated, and the results showed that the removal rate of MG increased with the increase of pH and decreased with the increase of initial mass concentration of MG. In addition, the adsorption behavior of δ - MnO_2 on MG was in accordance with the Langmuir model and pseudo-secondary kinetic model, which belonged to monomolecular adsorption. The surface adsorption sites were uniformly distributed, and the adsorption rate was controlled by chemisorption with a theoretical adsorption capacity of 40.55 mg/g.

Key words: manganese dioxide; crystal structure; malachite green; adsorption

三苯甲烷类染料具有稳定性强、不易褪色等特点,广泛用于印染、造纸、食品、化妆品等行业^[1]。孔雀石绿(MG)是此类染料的代表。但MG在一定程度上会导致生物染色体断裂,有“三致”风险,对生态环境造成破坏,同时威胁人类健康^[2]。锰及其氧化物在地壳中的含量丰富,且成本低、毒性小,应用前景广阔^[3]。 MnO_2 具有 α 、 β 、 γ 、 ρ 、 δ 等多个晶型,这些晶型有开放的通道结构,便于化合物迁移,还可诱导氧化还原反应的发生^[4]。鉴于 MnO_2 具有上述特性且对环境友好,许多研究团队采用 MnO_2 高效催化材料对废水进行净化处理^[5]。

材料的结构形貌与其物理化学性质相关^[6],晶型不同时对污染物的去除能力也有所差异。研究不同晶型二氧化锰对污染物的处理效果差异具有重要意义。笔者采用水热合成法制备了不同晶型的二氧化锰(α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 δ - MnO_2)并进行表征,评价了3种晶型二氧化锰对MG的去除效果,探讨初始pH、MG浓度对MG去除率的影响,通过吸附等温线和吸附动力学探究 δ - MnO_2 对MG的吸附行为。

1 实验部分

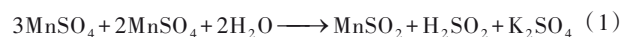
1.1 材料与仪器

高锰酸钾、硫酸锰、碳酸钾、氢氧化钾、盐酸、氢氧化钠,分析纯,国药化学试剂有限公司。孔雀石绿,分析纯,麦克林生化科技有限公司。

UV-1000紫外可见分光光度计,翱艺仪器(上海)有限公司;JSM-IT300扫描电子显微镜,日本电子株式会社;D8 Advance X射线衍射仪,德国Bruker公司;ST3100-H精密pH计、AR224CN电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司;85-2控温磁力搅拌器,江苏金怡仪器科技有限公司;SHZ-82A水浴恒温摇床,常州国华电器有限公司。

1.2 二氧化锰的制备

按照文献[7]方法,用水热法制得3种晶型的 MnO_2 (α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 δ - MnO_2),反应式见式(1)。



α - MnO_2 的制备:取0.02 mol MnSO_4 、0.03 mol KMnO_4 溶于60 mL去离子水中,添加1.5 g K_2CO_3 。将溶液置于磁力搅拌器搅拌30 min,充分混合均匀。

β - MnO_2 的制备:取0.02 mol MnSO_4 、0.03 mol KMnO_4 溶于60 mL去离子水中,将溶液置于磁力搅

拌器搅拌30 min,充分混合均匀。

δ - MnO_2 的制备:取0.02 mol MnSO_4 、0.03 mol KMnO_4 溶于60 mL去离子水中,添加1.5 g K_2CO_3 、5 g KOH 。将溶液置于磁力搅拌器搅拌30 min,充分混合均匀。

将上述搅拌均匀的溶液转移至高压釜,置于干燥箱内,180 °C恒温下水热反应48 h,所得沉淀物冷却至室温,反复过滤、洗涤,60 °C下干燥12 h,即得到相应晶型的 MnO_2 。

α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 δ - MnO_2 晶型如图1所示。

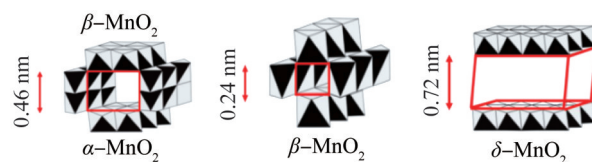


图1 3种二氧化锰的晶型

Fig. 1 Three crystal types of manganese dioxide

1.3 去除实验

配制200 mg/L孔雀石绿溶液,取100 mL置于150 mL玻璃锥形瓶中,加入0.02 g制备的 MnO_2 ,使初始反应体系的溶液总体积为100 mL、 MnO_2 投加量为0.2 g/L, MG质量浓度为200 mg/L,初始pH为5。将锥形瓶置于水浴恒温振荡器内,维持温度在35.0 °C,反应240 min后取少许反应液,用0.20 μm PTFE滤膜过滤,用分光光度计测定吸光度。以MG去除率为评价指标设置平行试验,取2次结果平均值进行数据分析。

1.4 分析方法

采用分光光度法测定孔雀石绿的浓度,测定波长为617 nm;采用扫描电子显微镜(SEM)观察 MnO_2 的表面形态和微观结构;用X射线衍射仪(XRD)确定晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果

α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 δ - MnO_2 的SEM照片如图2(a)~(c)所示。

不同晶型的 MnO_2 均由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体基本单元构成。当基本单元的连接方式不同,形成的通道尺寸不同,结构也就不同,理化性质存在差异。由图2(b)可见, β - MnO_2 呈丝状结构,交错复杂。 β - MnO_2

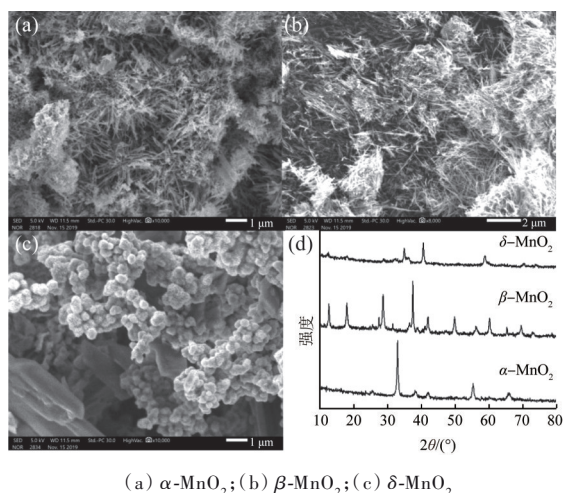


图2 MnO_2 的SEM照片(a~c)及XRD谱图(d)

Fig. 2 SEM images (a~c) and XRD spectra (d) of MnO_2

由 $[\text{MnO}_6]$ 基本单元通过共用棱的连接方式先形成单链状,再不断延伸最终形成 1×1 隧道结构。 1×1 隧道结构的直径过小,不利于 H^+ 、 Na^+ 等电解质阳离子的移动,催化性能较差。图2(a)为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的线状结构, $\alpha\text{-MnO}_2$ 的 $[\text{MnO}_6]$ 基本单元沿公共棱连接,形成单链和部分双链,最终形成 1×1 和 2×2 的隧道结构。 1×1 隧道结构的直径小,一些常规离子无法通过;但在 K^+ 作用下形成的 2×2 隧道结构的直径比 1×1 结构的大,可容纳各种阳离子(这种情况下为 K^+)、 H_2O 或 OH^- 。形成 2×2 隧道结构的原因在于, K^+ 的半径与 2×2 隧道结构的直径相差不大,向体系中加入 K^+ 后,随着反应的进行, K^+ 进入 $\beta\text{-MnO}_2$ 的 1×1 隧道孔隙中,将原本 1×1 丝状结构撑起形成线状并团聚起来。有研究指出,若 K^+ 数量足够还可形成二维层状结构。因此,向制备体系中进一步添加 KOH ,以提供更多的 K^+ ,得到图2(c)所示的花椰菜状二维层状结构的 $\delta\text{-MnO}_2$ 。添加足量的 K^+ 后生成的 MnO_2 均为 2×2 隧道结构,更利于各种离子的移动和反应进行^[8]。

用XRD测定 MnO_2 的晶型结构和结晶度情况,见图2(d)。 $\beta\text{-MnO}_2$ 的XRD谱图中出现许多尖锐的窄峰,峰越尖锐,说明结晶度越好。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 是在 $\beta\text{-MnO}_2$ 的制备基础上加入 K_2CO_3 得到, K^+ 引导晶型发生转变,由 $\beta\text{-MnO}_2$ 转化为 $\alpha\text{-MnO}_2$,其XRD谱图的特征峰变宽变矮,表明 $\alpha\text{-MnO}_2$ 中存在较小的微晶。进一步提高 K^+ 的浓度时,晶型由 $\alpha\text{-MnO}_2$ 转化为 $\delta\text{-MnO}_2$,XRD谱图中的峰较 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的峰稍宽,强度也

有所下降。从晶型强度来看,3种晶型中以 $\beta\text{-MnO}_2$ 的衍射峰最强, $\delta\text{-MnO}_2$ 的衍射峰最弱、峰型宽化,表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结晶度最差,即该晶体相存在缺陷,即电子空穴(活性位点),一定程度上可增强材料的催化活性^[9]。

晶粒大小会影响材料的稳定性,晶粒越小越稳定^[10]。根据3种晶型 MnO_2 的XRD谱图,将半峰宽代入Scherrer公式,估算晶粒尺寸和晶面间距。计算得到 $\delta\text{-MnO}_2$ 的晶体平均尺寸为17.3 nm, $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 分别为24.4、36.1 nm, $\delta\text{-MnO}_2$ 的晶体平均尺寸最小。此外,从图2(d)也可看出,相比其他2种晶型, $\delta\text{-MnO}_2$ 的峰型比较宽化,反映出样品的粒径较小。以上两点均说明 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有较好的稳定性^[11]。

计算得到 $\beta\text{-MnO}_2$ 的晶面间距为0.24 nm,即 $\beta\text{-MnO}_2$ 具有一系列 1×1 尺寸为0.24 nm $\times$ 0.24 nm的通道; $\alpha\text{-MnO}_2$ 的晶面间距为0.22 nm $\times$ 0.46 nm,即 $\alpha\text{-MnO}_2$ 由一系列具有 1×2 隧道的一维通道组成; $\delta\text{-MnO}_2$ 的晶面间距为0.72 nm,即 $\delta\text{-MnO}_2$ 的水合物层间距约为0.72 nm,这种层状结构有利于离子、质子、电子从中自由迁移,对吸附性能、离子交换与氧化还原反应的进行有促进作用,在催化、吸附及电化学领域受到较多关注。

2.2 不同晶型二氧化锰去除MG的效果

按1.3方法考察3种晶型二氧化锰对MG的去除性能,如图3所示。

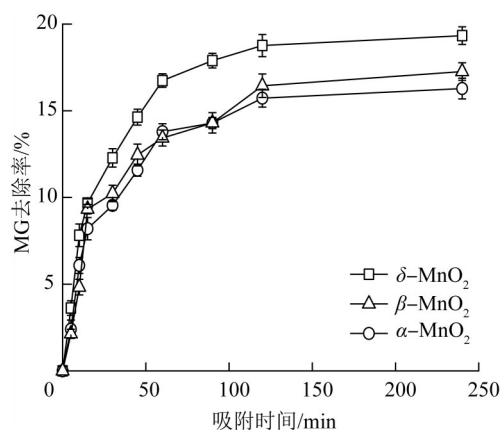


图3 不同晶型 MnO_2 对MG的去除率

Fig. 3 Removal rates of MG by different crystalline MnO_2

从图3可以看出,3种晶型的 MnO_2 对200 mg/L MG有较好的去除能力,其去除率由大到小依次为 $\delta\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2$,对应的去除率为19.33%、

17.26%、16.28%。虽然3种MnO₂的基本构成单元都是[MnO₆]八面体,但结构不同、形貌不同导致材料性能存在差异。由图2可知δ-MnO₂为二维层状结构,比表面积最大,结晶度差,催化活性高,有利于污染物的去除。综合去除效果和表征结果,选择δ-MnO₂用于后续研究。

2.3 初始pH对MG去除率的影响

溶液初始pH是影响吸附过程的重要因素之一,设置不同初始pH探究对其吸附过程的影响。有文献指出pH会影响孔雀石绿的颜色:酸性和中性条件下孔雀石绿溶液呈蓝绿色,碱性条件下,随着pH的增加,孔雀石绿最终变为无色的叔醇基孔雀石绿,对于吸光度的测量及最终结果有较大影响^[12-13]。为避免碱性条件对孔雀石绿颜色的影响,选取初始pH为3、4、5、6、7,考察MG的去除情况,结果如图4所示。

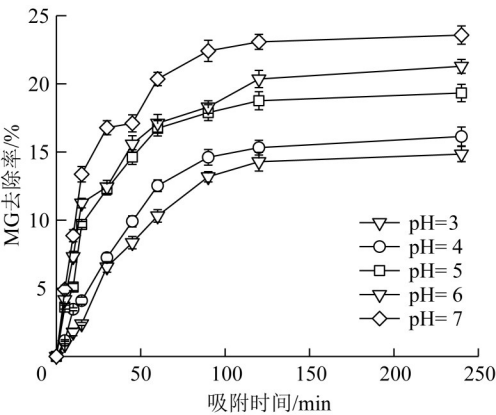


图4 不同pH下MG的去除率

Fig. 4 Removal rates of MG at different pH

由图4可见,MG的去除率随pH的增加而增大。溶液pH为3、4时,MG去除率为14.85%、16.14%。偏酸性条件下去除率不高,是由于MG为阳离子染料带有正电荷,而酸性条件下溶液中存在大量H⁺,与MG竞争δ-MnO₂上的活性位点,不利于MG的吸附。当溶液pH为5、6、7时,MG去除率有所增大,分别为19.33%、21.28%、23.58%,均优于酸性条件。随着溶液pH的逐渐增加,H⁺浓度降低,δ-MnO₂表面去质子化形成Mn-O⁻,与带正电的MG发生静电吸引,实现对污染物的去除^[14]。

2.4 MG初始质量浓度的影响

设置MG初始质量浓度分别为10、20、50、100、

150、200、300 mg/L,考察其对MG去除率的影响,结果见表1。

表1 不同初始质量浓度下MG的去除率

初始质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	10	20	50	100	150	200	250	300
吸附量/(mg·L ⁻¹)	8.81	17.42	29.09	34.79	37.05	38.66	39.75	40.24
去除率/%	96.38	92.62	77.43	43.82	29.47	19.33	18.12	17.58

由表1可见,随着MG初始质量浓度的提高,MG去除率呈下降趋势。MG初始质量浓度从10 mg/L升高到150 mg/L时,去除率逐渐由96.38%降至29.47%。污染物浓度较低时,δ-MnO₂的吸附位点充足,表现出较高的去除率。当MG升至200、300 mg/L时,去除率维持在18%左右基本没有变化。可见δ-MnO₂的吸附位点有限,当吸附量达到或接近吸附容量时,MG去除率不再发生变化。

2.5 吸附等温线

MG初始质量浓度为0~300 mg/L时δ-MnO₂对MG的吸附情况如图5(a)所示。

由图5(a)可见,MG初始质量浓度<100 mg/L时,δ-MnO₂的吸附平衡容量随MG质量浓度的增加而明显增大;随着MG初始质量浓度的进一步增加,δ-MnO₂的吸附平衡容量增加缓慢,逐渐趋于饱和。MG初始质量浓度为300 mg/L时,吸附容量达到最大值,为40.24 mg/g。

为描述吸附材料与去除对象之间的吸附机理,研究者提出了多种吸附等温方程,这些等温方程有各自假设和适用范围。在广泛使用的Langmuir、Freundlich等温方程中,若吸附过程符合Langmuir等温模型,该吸附过程属于单层吸附,吸附位点均匀分布;若吸附过程符合Freundlich等温模型,则认为该吸附过程为多层吸附,吸附位点分布不均匀^[15]。

分别用Langmuir、Freundlich等温模型对实验数据进行拟合,如图5(b)、(c)所示,拟合参数见表2。

从表2可知:δ-MnO₂对MG的理论吸附量为40.55 mg/g,δ-MnO₂吸附MG过程与Langmuir模型拟合后相关系数为0.998 5,经Freundlich模型拟合后相关系数为0.908 8。δ-MnO₂对MG的吸附热力学行为更符合Langmuir吸附等温模型,即该吸附过程属于单层吸附,δ-MnO₂表面的吸附位点分布均匀^[16]。

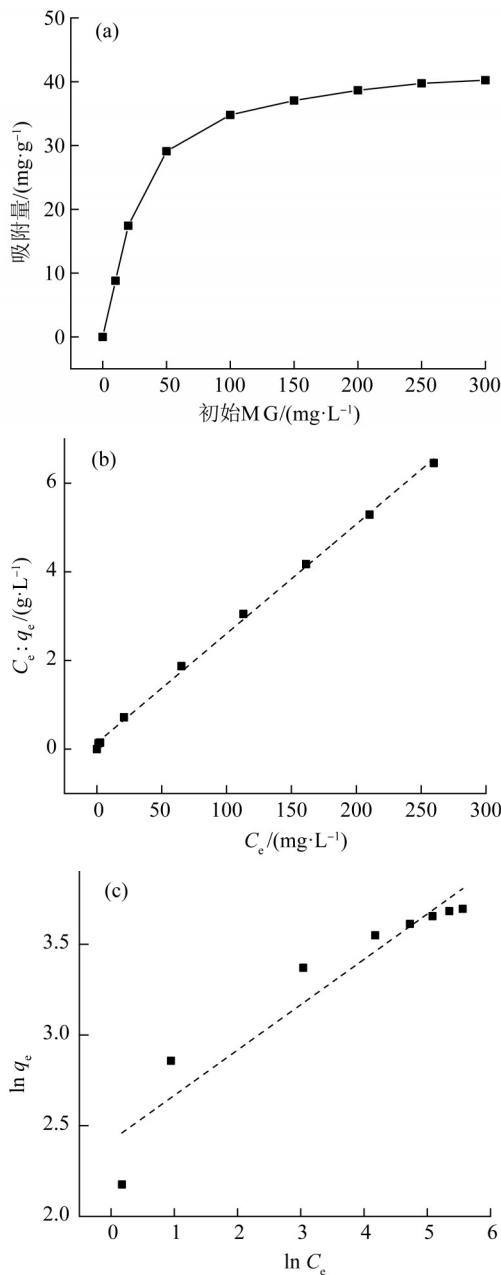


图5 不同初始质量浓度下 δ -MnO₂对MG的吸附情况及等温模型

Fig. 5 Adsorption of δ -MnO₂ on MG at different initial mass concentrations and isothermal model

表2 Langmuir与Freundlich等温模型参数

Table 2 Langmuir and Freundlich isothermal model parameters

项目	Langmuir等温模型			Freundlich等温模型		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1} \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n})$	$1/n$	R^2
数值	40.55	0.174 8	0.998 5	11.21	0.249 9	0.908 8

2.6 吸附动力学

吸附动力学可衡量反应快慢,推测吸附行为及

机理^[17]。 δ -MnO₂对MG的动力学吸附曲线如图6(a)所示。

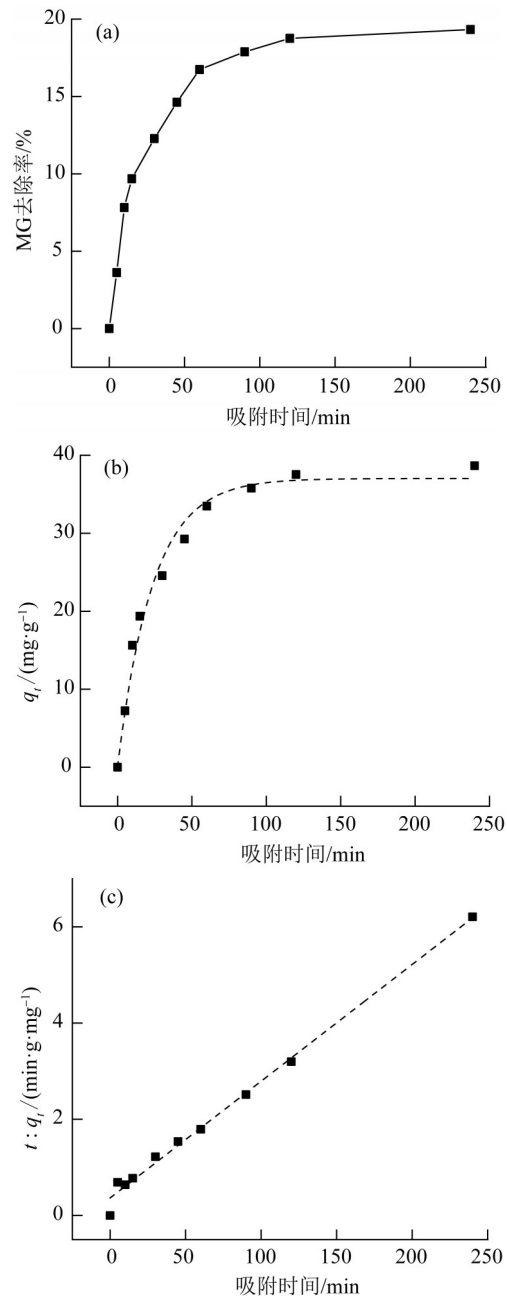


图6 δ -MnO₂吸附MG的动力学曲线(a)及拟合曲线(b、c)

Fig. 6 Kinetic curves (a) and fitted curves (b, c) of MG adsorption by δ -MnO₂

由图6(a)可知MG去除率随时间的延长而提升:在反应初始阶段(0~60 min),MnO₂存在大量吸附位点,去除率升高;反应60~120 min阶段,去除率逐渐平缓,可能是吸附剂的活性位置减少或表面吸附引起的;反应时间为240 min时,吸附量不再上升,

对应的去除率基本不变化。此时 δ -MnO₂表面的吸附位点近乎饱和,达到吸附平衡。

采用准一级和准二级动力学模型对 δ -MnO₂吸附MG过程进行拟合,结果如图6(b)、(c)所示,拟合参数见表3。

表3 动力学拟合参数

项目	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_{e,cal(1)}$ (mg·g ⁻¹)	K_1 /min ⁻¹	R^2	$q_{e,cal(2)}$ (mg·g ⁻¹)	K_2 /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
数值	37.02	0.042 3	0.984 3	41.22	1.609×10 ⁻³	0.992 8

由表3可知,采用准一级动力学模型对 δ -MnO₂的吸附过程进行拟合,相关系数为0.984 3,准二级动力学模型拟合的相关系数为0.992 8,可见 δ -MnO₂吸附过程更符合准二级动力学模型。准一级动力学模型拟合的平衡吸附量为37.02 mg/g,而准二级吸附动力学模型拟合的平衡吸附量为41.22 mg/g,更接近理论吸附量(40.55 mg/g)。综上, δ -MnO₂对MG的吸附行为更符合准二级动力学模型,即吸附速率受化学吸附机理的控制^[18]。

3 结论

(1)采用水热法制备了3种晶型的二氧化锰(α -MnO₂、 β -MnO₂、 δ -MnO₂)。SEM表征结果表明 α -MnO₂、 β -MnO₂呈丝状、棒状结构, δ -MnO₂为花椰菜层状形貌,比表面积最大。XRD结果表明 δ -MnO₂的结晶效果最差,对于吸附过程有利;计算得到 δ -MnO₂的晶面间距最大,对于吸附性能、离子交换与氧化还原反应的进行有积极作用。

(2)选择 δ -MnO₂用于后续吸附实验,结果表明,MG去除率随溶液pH的升高而增大,随MG初始质量浓度的增加而降低。

(3) δ -MnO₂对MG的吸附过程符合Langmuir模型,即该过程属于单层吸附, δ -MnO₂表面的吸附位点分布均匀。 δ -MnO₂吸附MG的行为符合准二级动力学模型,吸附过程受化学吸附机理控制。

参考文献

[1] RAJABI H R, KHANI O, SHAMSIPUR M, et al. High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250/251: 370-378.

[2] SRIVASTAVA S, SINHA R, ROY D. Toxicological effects of malachite green[J]. Aquatic Toxicology, 2004, 66(3): 319-329.

[3] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN Hongqi, et al. Different crystallographic one-dimensional MnO₂ nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5882-5887.

[4] CHEN Ying, MA Kefeng, WANG Jiaxin, et al. Catalytic activities of two different morphological nano-MnO₂ on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 101: 56-60.

[5] CHAI Chaojing, LIU Aifeng, WANG Yao, et al. A MoS₂-templated oxidation-etching strategy to synthesize hollow δ -MnO₂ nanospheres as a high-performance electrode for supercapacitor [J]. Ceramics International, 2018, 44(14): 16923-16930.

[6] MUSTAFA S, ZAMAN M I, KHAN S. Temperature effect on the mechanism of phosphate anions sorption by β -MnO₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 141(1/2/3): 51-57.

[7] LI Qianqian, HUANG Xinchun, SU Guijin, et al. The regular/persistent free radicals and associated reaction mechanism for the degradation of 1, 2, 4-trichlorobenzene over different MnO₂ polymorphs [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(22): 13351-13360.

[8] 王歌, 赵晓昱, 张瑾, 等. 不同晶型二氧化锰的可控制备条件研究 [J]. 无机盐工业, 2017, 49(8): 14-18.

WANG Ge, ZHAO Xiaoyu, ZHANG Jin, et al. Controllable hydrothermal crystallization of MnO₂ with different crystal forms [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(8): 14-18.

[9] JAIN N, ROY A. Phase & morphology engineered surface reducibility of MnO₂ nano-heterostructures: Implications on catalytic activity towards CO oxidation [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 121: 110615.

[10] 张素红, 张变玲, 高志贤, 等. 晶粒大小对ZSM-5分子筛甲醇制低碳烯烃催化性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2010, 38(4): 483-489.

ZHANG Suhong, ZHANG Bianling, GAO Zhixian, et al. Effect of zeolite crystal size on the catalytic performance of HZSM-5 in the reaction of methanol to light olefins [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(4): 483-489.

[11] 龙宇. 不同晶型二氧化锰催化氧化氯苯的反应机制与毒副产物生成评价 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.

LONG Yu. Reaction mechanism of catalytic oxidation of chlorobenzene with different crystalline manganese dioxide and evaluation of toxic by-products [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.

[12] MOHAMMADI A, DAEMI H, BARIKANI M. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69: 447-455.

[13] TEHRANI M S, ZARE-DORABEI R. Competitive removal of hazardous dyes from aqueous solution by MIL-68 (Al): Derivative spectrophotometric method and response surface methodology approach [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biom-

- lecular Spectroscopy, 2016, 160: 8-18.
- [14] 赵颖, 王仁国, 曾武, 等. 纳米二氧化锰的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(3): 112-116.
ZHAO Ying, WANG Renguo, ZENG Wu, et al. Preparation of nano- MnO_2 and adsorption of Cd^{2+} [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(3): 112-116.
- [15] 李姜无忌, 朱巧影, 陈立芳, 等. 氧缺陷位 MoO_{3-x} 的制备及其吸附性能研究[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 3956-3966.
LI Jiangwuji, ZHU Qiaoying, CHEN Lifang, et al. Preparation of oxygen defect vacancies MoO_{3-x} and its adsorption properties [J]. CIESC Journal, 2019, 70(10): 3956-3966.
- [16] 李晶瑞. N, N-二辛基二甘酰胺酸键合固相材料制备及分离稀土性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
LI Jingrui. Preparation of N, N-dioctyl diglycidic acid grafted solid phase material and the study on its separation properties for rare earth element ions [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [17] 张文莉, 燕云, 吕红艳, 等. Br 掺杂纳米多孔 TiO_2 的制备及其吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3439-3445.
ZHANG Wenli, YAN Yun, LÜ Hongyan, et al. Preparation and adsorption property of Br-doped nano porous TiO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3439-3445.
- [18] 姚利娜. 锰系氧化物对三价砷吸附行为初探[D]. 西宁: 中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所), 2018.
YAO Lina. Arsenic adsorption performance of manganese oxide nanoparticles [D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2018.
-
- [作者简介] 肖勇(1982—), 高级工程师, 硕士, E-mail: 48759662@qq.com。通讯作者: 郝慧茹, 助教, 硕士, E-mail: 1094290146@qq.com。
- [收稿日期] 2022-07-16(修改稿)
-
- *****
- (上接第 66 页)
- [27] LI Liya, FENG Jingwei, ZHANG Liu, et al. Enhanced nitrogen and phosphorus removal by natural pyrite-based constructed wetland with intermittent aeration [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(48): 69012-69028.
- [28] GHORI F A, CHEN Hong, YU Xin, et al. Nitrogen removal performance of continuous anoxic/oxic system using activated sludge and sludge biofilms [J]. Journal of Donghua University (English Edition), 2021, 38(4): 351-358.
- [29] 张兰河, 郑晶, 田蕊, 等. Na^+ 和 K^+ 共存对 A^2/O 工艺脱氮除磷效果及污泥性质的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(11): 206-213.
ZHANG Lanhe, ZHENG Jing, TIAN Rui, et al. Effect of coexistence of Na^+ and K^+ on sludge properties and microbial community structure in A^2/O process [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(11): 206-213.
- [30] JI Bixiao, ZHANG Huining, ZHOU Lun, et al. Effect of the rapid increase of salinity on anoxic-oxic biofilm reactor for treatment of high-salt and high-ammonia-nitrogen wastewater [J]. Bioresource Technology, 2021, 337: 125363.
- [31] 聂毅磊, 贾伟, 曾艳兵, 等. 两株好氧反硝化聚磷菌的筛选、鉴定及水质净化研究[J]. 生物技术通报, 2017, 33(3): 116-121.
NIE Yilei, JIA Wei, ZENG Yanbing, et al. Screening and identification of two aerobic denitrifying phosphorus accumulating strains, and denitrifying biological phosphorus removal [J]. Biotechnology Bulletin, 2017, 33(3): 116-121.
- [32] 赵娇, 谢慧君, 张建. 黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1449-1455.
ZHAO Jiao, XIE Huijun, ZHANG Jian. Microbial diversity and physicochemical properties of rhizosphere microenvironment in saline-alkali soils of the Yellow River Delta [J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1449-1455.
-
- [作者简介] 杨宗政(1974—), 博士, 教授, E-mail: yzztust@126.com。通讯作者: 武莉娅, 博士, 讲师, E-mail: wuliya@tust.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-07-12(修改稿)