

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.020

聚醚砜/纳米零价铁复合膜制备及性能

武晓^{1,2}, 李剑¹, 邵会菊^{1,2}, 秦青青¹, 雷婷¹, 李科裕¹

(1. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014)

摘要:采用共混法、金属配位法和液相还原法等方法成功制备了聚醚砜/纳米零价铁(PESU/NZVI)复合膜材料,通过扫描电子显微镜、X射线衍射、X射线光电子能谱和傅立叶变换红外光谱对PESU/NZVI复合膜进行了分析表征,考察了NZVI含量对PESU/NZVI复合膜性能的影响。结果表明,PESU/NZVI复合膜表面主要元素为C、O和Fe,NZVI以球形颗粒形式较为均匀地分散在膜上。当NZVI质量分数为8%时,PESU/NZVI复合膜的综合性能最佳,此时,PESU/NZVI复合膜的水接触角由PESU基膜的82.37°降低至39.04°,纯水通量由PESU基膜的137.58 L/(m²·h)降至38.22 L/(m²·h),对1 g/L牛血清蛋白溶液的通量恢复率由PESU基膜的86.67%提升至97.43%,对100 mg/L六价铬溶液的截留率由PESU基膜的11.83%提高至92.13%。

关键词:纳米零价铁;聚醚砜;复合膜;六价铬

中图分类号: TQ326.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0113-05

Preparation and Properties of PESU/NZVI Composite Membranes

Wu Xiao^{1,2}, Li Jian¹, Shao Huiju^{1,2}, Qin Qingqing¹, Lei Ting¹, Li Keda¹

(1. Guizhou Material Industrial Technology Institute, Guiyang 550014, China;

2. Guizhou Material Technology Innovation Base, Guiyang 550014, China)

Abstract: Polyether sulfone / nanoscale zero-valent iron (PESU / NZVI) composite membranes were successfully prepared by blending, metal coordination and liquid reduction methods. The PESU / NZVI composite membrane were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, the influences of NZVI on the property of the PESU / NZVI composite membranes were investigated. The results show that the main elements in the surface of PESU / NZVI composite membrane are C, O and Fe, NZVI is uniformly dispersed in the membrane in the form of spherical particles. When the mass fraction of NZVI is 8%, the PESU / NZVI composite membrane has excellent comprehensive property, the surface contact angle of PESU / NZVI composite membrane is down from 82.37° of PESU base membrane to 39.04°, the pure water flux is reduced from 137.58 L / (m² · h) of PESU base membrane to 38.22 L / (m² · h), the flux recovery rate of 1 g / L bovine serum albumin solution raises from 86.67% of PESU base membrane to 97.43% and the retention rate of 100 mg / L hexavalent chromium increases from 11.83% of PESU base membrane to 92.13%, respectively.

Keywords: nanoscale zero-valent iron; polyether sulfone; composite membrane; hexavalent chromium

六价铬废水主要来源于染料、皮革、电镀等行业,是我国重点防治的五大重金属污染物之一,具有致畸、致癌、毒性大等特点,严重威胁着人类的生命健康和环境安全^[1]。纳米零价铁(NZVI)由于粒径小、还原性强、比表面积大等优点,是近年来国内外

六价铬废水处理领域研究的热点之一^[2-4]。但在实际使用过程中,NZVI由于粒径小,在水体中迁移时易进入生物体内,产生生物毒性;此外,由于尺寸效应其在水体中易团聚,造成比表面积低,处理效果差一定程度上限制了NZVI的直接使用^[5]。目前的研

基金项目: 贵州省科技基础研究计划项目(黔科合基础[2018]1089号),贵阳市白云区科技计划项目(白科合同[2020]32号),贵州省科技成果应用及产业化计划项目(黔科合成果[2020]3Y007)

通信作者: 李剑,硕士,助理研究员,主要从事聚合物膜材料的研发及产业化应用

收稿日期: 2021-04-10

引用格式: 武晓,李剑,邵会菊,等. 聚醚砜/纳米零价铁复合膜制备及性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(7): 113-117,131.

Wu Xiao, Li Jian, Shao Huiju, et al. Preparation and properties of PESU / NZVI composite membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 113-117, 131.

究热点是将 NZVI 负载在活性炭^[6-7]、碳酸钙^[8]、核桃壳^[9]、树脂^[10]、生物材料^[11]等载体上,而在膜上的应用研究较少,部分学者以聚丙烯腈膜为载体,研究了 NZVI 在膜材料上的应用潜力。Wang Xiangyu 等^[12]以聚丙烯腈膜为载体,研究了负载 NZVI 聚丙烯腈复合膜对水中甲硝唑的还原降解,结果表明,该复合材料对甲硝唑具有较高的反应性;Liu Peng 等^[13]以聚丙烯腈膜为载体,研究了聚丙烯腈/聚多巴胺/纳米零价铁膜对水中六价铬的降解,结果表明,该复合材料可将六价铬完全转化为三价铬,随后形成显性三价铬/三价铁的氢氧化物和 NZVI 反应位点的部分解吸。

聚醚砜(PESU)由于成膜性好、化学性质稳定、价格低廉等特点,被广泛应用于纳滤膜基膜领域。笔者以 PESU 为原料,采用共混法在基膜中引入两亲性共聚物苯乙烯马来酸酐(SMA),利用酸酐开环后产生的羧基进行金属配位^[14-15]和液相还原^[16-17],制备了 PESU/NZVI 复合膜,并通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)等方法对 PESU/NZVI 膜进行了系统地表征分析,考察了不同 NZVI 负载量复合膜亲水性、通量、抗污染性和截留率等性能,为 PESU/NZVI 复合膜在六价铬废水中的应用提供了丰富的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PESU: BASF3010, 德国巴斯夫公司;

磺化聚砜(PSPF): 磺化度为 25%, 天津硯津科技有限公司;

SMA: 酸酐含量为 50%, 自制;

N, N-二甲苯乙酰胺(DMAC): 工业级, 德国巴斯夫公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP): K30, 国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠(NaOH)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

硼氢化钠(NaBH_4): 分析纯, 北京谱析科技有限公司;

蒸馏水: 自制。

1.2 主要仪器及设备

SEM: KYKY-EM6000 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

XRD 仪: D8 Advance 型, 德国布鲁克公司;

XPS 仪: Thermo Scientific K-Alpha 型, 赛默飞世尔科技公司;

FTIR 仪: NEXUS670 型, 美国尼高力仪器公司;

接触角测量仪: DKSH 型, 德国 Kruss 公司;

紫外可见分光光度计: 721G-100 型, 上海仪电分析仪器有限公司;

可控温刮膜机、膜性能测量装置: 自制。

1.3 PESU 基膜的制备^[18]

PESU 基膜配方见表 1。由于 NZVI 主要通过 SMA 中酸酐基团的金属配位负载在膜上, 故通过基膜中 SMA 含量调节 NZVI 负载量。称取一定量的 DMAC 于三口烧瓶中, 依次加入一定质量的干燥 PESU, SPSF, SMA 和 PVP, 将以上物质混合后置于 70℃ 恒温水浴中充分搅拌 12 h, 形成均一、透明的铸膜液, 继续于 70℃ 下恒温静置脱泡 6 h, 将铸膜液倒在 70℃ 玻璃板上, 用可控温刮膜机匀速且快速地刮出一层约 200 nm 厚的薄膜, 放入 70℃ 烘箱中静置 120 s, 取出, 置于去离子水中, 制成 PESU 基膜。

表 1 PESU 基膜配方

编号	PESU	SPSF	PVP	SMA	DMAC
1 [#]	15	10	5	1	69
2 [#]	15	10	5	2	68
3 [#]	15	10	5	3	67
4 [#]	15	10	5	4	66
5 [#]	15	10	5	5	65
6 [#]	15	10	5	6	64
7 [#]	15	10	5	7	63
8 [#]	15	10	5	8	62

1.4 PESU/NZVI 复合膜的制备

将制备的 PESU 基膜置于 10 g/L NaOH 溶液中水解反应 2 h, 使 PESU 基膜中 SMA 发生开环反应, 洗涤, 制成 PESU/水解 SMA 膜; 将 PESU/水解 SMA 膜置于 15 g/L FeSO_4 溶液中进行金属配位反应 6 h, 洗涤, 制成 PESU/载铁离子/水解 SMA 膜; 再将 PESU/载铁离子/水解 SMA 膜置于 1 g/L NaBH_4 溶液中液相还原 30 min, 制得 PESU/NAVI 复合膜。反应在常温、有氧条件下进行。

1.5 性能测试

(1) SEM 分析。

剪取一小片膜样品, 用导电胶将其固定于样品台上, 经均匀喷金后放入 SEM 样品仓, 观察膜的表面结构形态。

(2) XRD 分析。

剪取一小片膜样品, 正面朝上置于样品仓

中,以 Cu 靶为射线源,设置检测条件为:管电流 40 mA,管电压 40 kV,对样品表面进行 XRD 扫描。

(3) XPS 分析。

剪取一小片膜样品,用导电胶将其正面朝上固定在样品台上,设置检测条件为:真空,激发源 Al K_{α} 射线 (0.6 eV),束斑 400 μm ,工作电压 12 kV,灯丝电流 6 mA,以 $C_{1s}=284.80\text{ eV}$ 结合能为能量校正标准,对样品表面进行 XPS 扫描。

(4) FTIR 分析。

将一小片干燥的膜样品置于样品台上,使样品正面朝上压好,在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测试样品的 FTIR 谱图。

(5) 静态接触角测定。

剪取一小片干燥的膜样品固定于载玻片上,用微量注射器将去离子水滴于样品表面,通过水接触角测定仪的内置镜头拍摄液滴图像并计算出接触角。结果取 3 次测量的平均值。

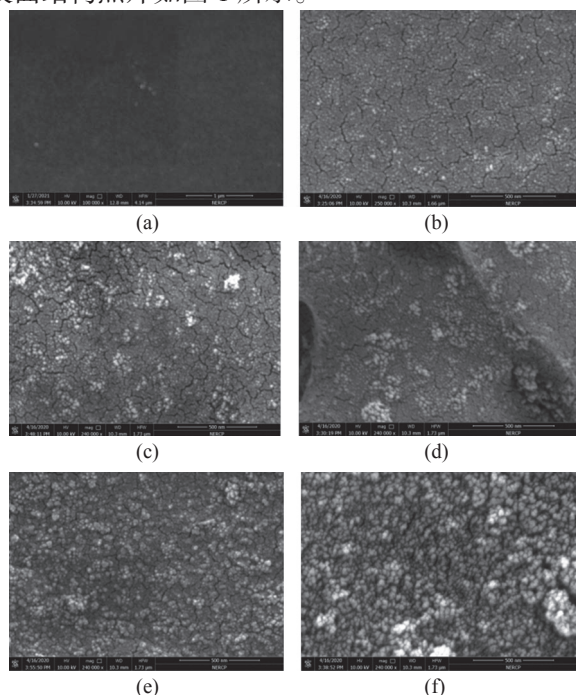
(6) 膜通量、抗污染性及截留率测定。

膜通量和抗污染性按照 GB/T 34242-2017 测试,膜截留率按照 GB/T 34242-2017 和 GB/T 7467-1987 测试。

2 结果与讨论

2.1 膜表面结构分析

不同 NZVI 含量的 PESU/NZVI 复合膜 SEM 表面结构照片如图 1 所示。



NZVI 质量分数: a—0%; b—1%; c—2%; d—3%; e—4%; f—5%

图 1 不同 NZVI 质量分数的 PESU/NZVI 复合膜的 SEM 照片

从图 1 可以看出, PESU 基膜的表面光滑,具有多孔微观结构。经 NZVI 功能化改性后, PESU/NZVI 复合膜表面具有明显粗糙和有纹理的结构。且在膜表面较均匀布满了 $50\sim 100\text{ nm}$ 大小的球形 NZVI 颗粒;随着 NZVI 含量的增加,膜表面的粗糙程度不断加深、球形 NZVI 颗粒不断增多,但由于膜的大小有限,过高的 NZVI 含量会导致 NZVI 相对聚集,该现象主要与 NZVI 的磁性和表面张力有关。

2.2 XRD 分析

采用 SMA 质量分数为 5% 的 5[#] 配方制备的 PESU 基膜和 PESU/NZVI 复合膜的 XRD 谱图如图 2 所示。

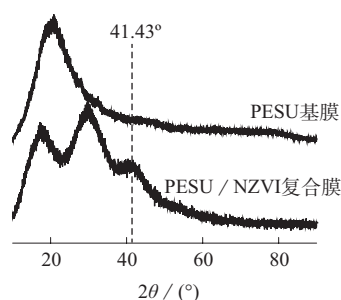


图 2 PESU 基膜和 PESU/NZVI 复合膜的 XRD 谱图

从图 2 可以看出,与 PESU 基膜的 XRD 谱图相比, PESU/NZVI 复合膜在 $2\theta=41.43^\circ$ 处有一个明显的特征峰,该特征峰是 NZVI 的特征峰^[12],说明 PESU/NZVI 复合膜上含有 NZVI,且除该特征峰外, PESU/NZVI 复合膜无其它 Fe 元素的特征峰,说明 PESU/NZVI 复合膜上的 Fe 元素主要以单质铁存在,几乎无铁的氧化物,材料纯度较高。

2.3 XPS 分析

采用 SMA 质量分数为 5% 的 5[#] 配方制备的 PESU 基膜和 PESU/NZVI 复合膜的 XPS 谱图如图 3 所示。

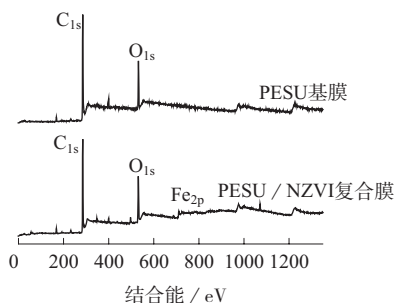


图 3 PESU 基膜和 PESU/NZVI 复合膜的 XPS 谱图

从图 3 可以看出, PESU 基膜的 XPS 谱图中最强光电子线主要有 C_{1s} 和 O_{1s} 峰, PESU/NZVI 复合膜的 XPS 谱图中除 C_{1s} 和 O_{1s} 谱峰外,还在结合能

约 745 eV 处存在额外的 Fe_{2p} 谱峰,说明 PESU 基膜表面的主要元素为 C 和 O, PESU/NZVI 复合膜表面的主要元素为 C、O 和 Fe。

2.4 FTIR 分析

采用 SMA 质量分数为 5% 的 5[#] 配方制备的 PESU 基膜和 PESU/NZVI 复合膜的 FTIR 光谱谱图如图 4 所示。

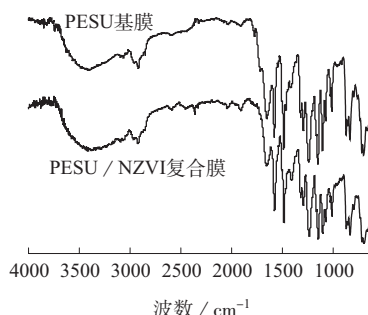


图 4 PESU 基膜和 PESU/NZVI 复合膜的 FTIR 谱图

从图 4 可以看出, PESU 基膜和 PESU/NZVI 复合膜的谱图基本相似, NZVI 的负载未明显改变 PESU 基膜特征峰的位置和形状,两者主要官能团均为 $-\text{COO}-$ ($1320.1, 1240.27, 1147.16, 1105.3 \text{ cm}^{-1}$),与 PESU 基膜相比, PESU/NZVI 复合膜的表面官能团主要增加了一 $-\text{OH}$ (1411.91 cm^{-1})。这是因为负载 NZVI 的过程中, PESU 基膜的 SMA 中的酸酐基团经 NaOH 水解为 $-\text{COOH}$ 和一 $-\text{OH}$ 后, $-\text{COOH}$ 通过金属配位和液相还原作用形成了一 $-\text{COOFe}$,而保留了大量 $-\text{OH}$ 。可见,当用 NZVI 对 PESU 基膜进行修饰时,赋予了膜丰富的亲水性官能团,可使 PESU/NZVI 复合膜表面的亲水性明显提高。

2.5 NZVI 含量对 PESU/NZVI 复合膜水接触角的影响

水接触角反映了膜材料的亲疏水性能,一般膜材料的水接触角越小,则其亲水性越佳。不同 NZVI 含量的 PESU/NZVI 复合膜的水接触角如图 5 所示。

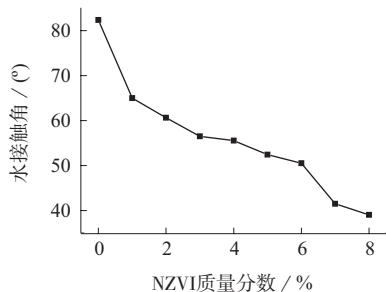


图 5 不同 NZVI 质量分数的 PESU/NZVI 复合膜的水接触角

从图 5 可以看出,随着 NZVI 含量的增加, PESU/NZVI 复合膜的水接触角逐渐降低,亲水性逐渐增强,当 NZVI 质量分数为 8% 时, PESU/NZVI 复合膜的水接触角由 PESU 基膜的 82.37° 降低至 39.04° 。这是因为一方面随着 NZVI 含量的增加, PESU/NZVI 复合膜中 SMA 的用量增大,其水解后产生的副产物亲水性官能团 $-\text{OH}$ 逐渐增多;另一方面, NZVI 具有较高的比表面积,极易吸附水中的 $-\text{OH}^{[19]}$,亲水 $-\text{OH}$ 极大程度地提高了复合膜的亲水性。

2.6 NZVI 含量对 PESU/NZVI 复合膜通量的影响

不同 NZVI 含量的 PESU/NZVI 复合膜的纯水通量如图 6 所示。

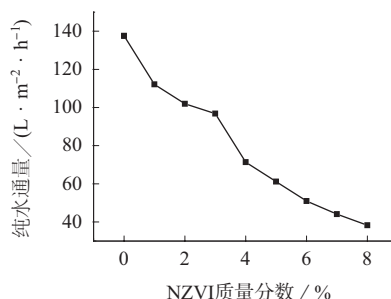


图 6 不同 NZVI 质量分数的 PESU/NZVI 复合膜的纯水通量

从图 6 可以看出,随着 NZVI 含量的增加, PESU/NZVI 复合膜的纯水通量逐渐减小,当 NZVI 质量分数为 8% 时, PESU/NZVI 复合膜的纯水通量由 PESU 基膜的 $137.58 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $38.22 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这是因为负载 NZVI 后, PESU 基膜表面结构中分散的球形 NZVI 颗粒堵塞了部分膜孔,且随着 NZVI 含量的增多,膜孔堵塞程度不断增强,使 PESU/NZVI 复合膜渗透性能降低。

2.7 NZVI 含量对 PESU/NZVI 复合膜抗污染性的影响

通量恢复率可以有效地反映膜材料的抗污染性能,一般膜材料的通量恢复率越大,其抗污染性越好。不同 NZVI 含量的 PESU/NZVI 复合膜对 1 g/L 牛血清蛋白 (BAS) 溶液的通量恢复率如图 7 所示。

从图 7 可以看出,随着 NZVI 含量的增加, PESU/NZVI 复合膜对 BAS 溶液的通量恢复率显著升高,抗污染性能增强,当 NZVI 质量分数为 8% 时, PESU/NZVI 复合膜对 BAS 溶液的通量恢复率由 PESU 基膜的 86.67% 提升至 97.43%。这是因为随着 NZVI 含量的增加, PESU/NZVI 复合膜的亲水性提高,其结合水的能力更强,影响蛋白质的粘附,使抗污染性增强。

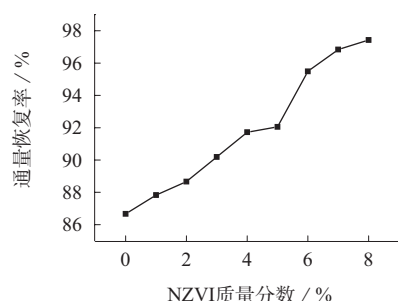


图7 不同NZVI质量分数的PESU/NZVI复合膜

对1 g/L BAS溶液的通量恢复率

2.8 NZVI含量对PESU/NZVI复合膜截留率的影响

不同NZVI含量的PESU/NZVI复合膜对100 mg/L六价铬溶液的截留率如图8所示。

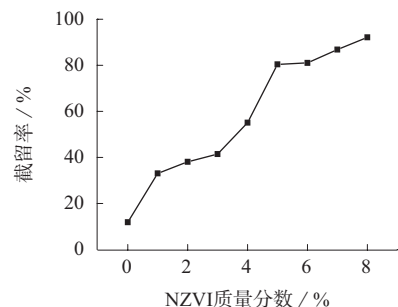


图8 不同NZVI质量分数的PESU/NZVI复合膜

对100 mg/L六价铬溶液的截留率

从图8可以看出,随着NZVI含量的增加,PESU/NZVI复合膜对100 mg/L六价铬溶液的截留率逐渐升高,当NZVI质量分数为8%时,PESU/NZVI复合膜对100 mg/L六价铬溶液的截留率由PESU基膜的11.83%提高至92.13%,说明NZVI的加入显著提升了PESU基膜的截留性能。这是因为PESU/NZVI复合膜的部分膜孔被球形NZVI颗粒堵塞后,膜表面孔径变小,阻遏了六价铬的渗透;此外,复合膜表面分布的NZVI由于比表面积大,对六价铬具有较强的吸附性能。

3 结论

(1) 采用共混法、金属配位法和液相还原法制备了PESU/NZVI复合膜,制得的复合膜表面主要元素为C、O和Fe,且负载的NZVI以球形颗粒的形式较为均匀地分散在膜材料表面。

(2) 在PESU/NZVI复合膜制备过程中,由于NZVI的高比表面积极易吸附水中的一OH,且制备过程中SMA水解产生的副产物—OH有效改善了复合膜的亲水性和抗污染性。

(3) 当NZVI质量分数为8%时,PESU/NZVI

复合膜的综合性能最佳。此时,PESU/NZVI复合膜的水接触角由PESU基膜的82.37°降低至39.04°,纯水通量由PESU基膜的137.58 L/(m²·h)降至38.22 L/(m²·h),对1 g/L BAS溶液的通量恢复率由PESU基膜的86.67%提升至97.43%,对100 mg/L六价铬溶液的截留率由PESU基膜的11.83%提高至92.13%。

参考文献

- [1] Mitra S, Sarkar A, Sen S. Removal of chromium from industrial effluents using nanotechnology: A review[J]. Nanotechnology for Environmental Engineering, 2017. doi:10.1007/s41204-017-0022-y.
- [2] Lyu Honghong, Tang Jingchun, Huang Yao, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 516–524.
- [3] Mystrioti C, Toli A, Papasiopi N, et al. Chromium removal with environmentally friendly iron nanoparticles in a pilot scale study[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101: 705–710.
- [4] Huang Xiaoyue, Ling Lan, Zhang Weixian. Nanoencapsulation of hexavalent chromium with nanoscale zero-valent iron: High resolution chemical mapping of the passivation layer[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 67: 4–13.
- [5] Xue Wenjing, Huang Danlian, Zeng Guangming, et al. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review[J]. Chemosphere, 2018, 210: 1145–1156.
- [6] Deng Junmin, Dong Haoran, Zhang Cong, et al. Nanoscale zero-valent iron / biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 202: 130–137.
- [7] Ma Fengfeng, Philippe B, Zhao Baowei, et al. Simultaneous adsorption and reduction of hexavalent chromium on biochar-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous solution[J]. Water Science and Technology, 2020, 82(7): 1339–1341.
- [8] Cheng Yujun, Dong Haoran, Hao Tianwei. CaCO₃ coated nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the removal of chromium (VI) in aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 257. doi:10.1016/j.seppur.2020.117967.
- [9] Yang Facui, He Yuanyuan, Sun Shiqi, et al. Walnut shell supported nanoscale Fe⁰ for the removal of Cu (II) and Ni(II) ions from water[J]. Applied Polymer, 2016, 133(16). doi:10.1002/app.43304.
- [10] Zhao Shifeng, Fan Xin, Yang Junshan, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from wastewater by nanoscale zero valent iron supported on layered double hydroxides[J]. Journal of Porous Materials, 2020,

(下转第131页)

- study on mechanical properties of glass fiber reinforced plastic mortar pipe culvert [J]. *Special Structures*, 2016, 33(6):66–70.
- [7] 石华旺,尹航,魏连雨,等.公路埋地玻璃钢夹砂管力学行为数值分析[J].河北工业大学学报,2019,48(3):67–72.
- Shi Huawang, Yin Hang, Wei Lianyu, et al. Finite element analysis of mechanical properties of buried-fiber-glass-reinforced-plastic-mortar pipe[J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2019, 48(3):67–72.
- [8] 陈兆南,裴亚男,魏连雨,等.施工期重车行驶下浅埋 FRPM 管涵洞安全性研究[J].玻璃钢/复合材料,2019(11):81–85.
- Chen Zhaonan, Pei Yanan, Wei Lianyu, et al. Study on safety of shallow burial FRPM pipe culvert heavy vehicle driving during construction period[J]. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2019(11):81–85.
- [9] 王清洲,汪洋,魏连雨,等.多排玻璃钢夹砂管涵洞力学性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2018(7):82–88.
- Wang Qingzhou, Wang Yang, Wei Lianyu, et al. Study on mechanical property of multiple FRPM pipes culvert [J]. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2018(7):82–88.
- [10] 魏彬.公路玻璃钢夹砂管涵洞初始环刚度试验研究[J].公路与汽运,2018(4):142–144.
- Wei Bin. Experimental study on initial ring stiffness of highway FRP sand pipe culvert[J]. *Highways & Automotive Applications*, 2018(4):142–144.
- [11] 王清洲,张朝阳,薛晓,等.荷载作用下多夹砂层玻璃钢夹砂管涵结构破坏模式[J].工程塑料应用,2020,48(12):107–113.
- Wang Qingzhou, Zhang Zhaoyang, Xue Xiao, et al. Failure mode of FRP sand pipe culvert structure with multiple sand layers under load[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(12):107–113.
- [12] 张济源.埋地玻璃钢夹砂管的力学性能及公路应用研究[D].天津:河北工业大学,2016.
- Zhang Jiyuan. Research on mechanical properties and the application in highway engineering of buried FRPM pipe[D]. Tianjin:Hebei University of Technology, 2016.
- [13] 任妍妍.施工荷载作用下玻璃钢夹砂管涵安全性评价[J].公路,2020,65(11):73–78.
- Ren Yanyan. Safety evaluation of FRPM pipe culvert under construction load[J]. *Highway*, 2020, 65(11):73–78.
- [14] 陈兆南,魏连雨,王清洲.公路 FRPM 管涵洞静载破坏试验研究[J].中外公路,2018,38(5):144–147.
- Chen Zhaonan, Wei Lianyu, Wang Qingzhou. Experimental research on static load failure of highway FRPM pipe culvert[J]. *Journal of China & Foreign Highway*, 2020, 48(12):107–113.
- [15] 陈兆南.施工及服役条件下公路玻璃钢夹砂管涵洞安全性能研究[D].天津:河北工业大学,2017.
- Chen Zhaonan. Study on safety performance of highway glass fiber reinforced plastics mortar pipe culvert under construction and service[D]. Tianjin:Hebei University of Technology, 2017.
- [16] 石华旺,魏连雨,陈兆南,等.玻璃纤维增强塑料夹砂管涵疲劳性能试验研究[J].玻璃钢/复合材料,2017(3):21–24.
- Shi Huawang, Wei Lianyu, Chen Zhaonan, et al. Experimental study of fatigue performance for FRPM pipe buried in highway[J]. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2017(3):21–24.
- [17] Affolter C, Barbezat M, Piskoty G, et al. Failure of a sag water pipe triggered by aging of the GFRP composite relining[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2018, 84:358–370.
- finities and ion-pair formation revealed by non-linear optics and simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21: 11 329–11 344.
- [16] Wang Xiangyu, Wang Tao, Ma Jun, et al. Synthesis and characterization of a new hydrophilic boehmite-PVB / PVDF blended membrane supported nano zero-valent iron for removal of Cr(VI) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 205:74–83.
- [17] Wu Jinhua, Yan Mingjia, Lyu Sihao, et al. Preparation of highly dispersive and antioxidative nano zero-valent iron for the removal of hexavalent chromium[J]. *Chemosphere*, 2021, 262.doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127733.
- [18] 李浪,张敏敏,何颖,等.磺化聚砜/聚醚砜纳滤膜的制备及性能表征[J].工程塑料应用,2016,44(5):10–14.
- Li Lang, Zhang Minmin, He Ying, et al. Preparation and characterization of SPSF / PES nanofiltration membranes[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(5):10–14.
- [19] Taha A, Da' na E, Hessien M. Evaluation of catalytic and adsorption activity of iron nanoparticles greenly prepared under different conditions:Box-Behnken design[J]. *Molecular Simulation*, 2020. doi:10.1080/08927022.2020.1784475.

(上接第 117 页)

27:1 701–1 710.

- [11] Dalal U, Reddy S N. A novel nano zero-valent iron biomaterial for chromium (Cr^{6+} to Cr^{3+}) reduction[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26:10 631–10 640.
- [12] Wang Xiangyu, Liu Peng, Ma Jun, et al. Preparation of novel composites based on hydrophilized and functionalized polyacrylonitrile membrane-immobilized NZVI for reductive transformation of metronidazole[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396:841–850.
- [13] Liu Peng, Wang Xiangyu, Ma Jun, et al. Highly efficient immobilization of NZVI onto bio-inspired reagents functionalized polyacrylonitrile membrane for Cr(VI) reduction[J]. *Chemosphere*, 2019, 220:1 003–1 013.
- [14] Ho W K H, Bao Zhiyong, Gan Xiaorong, et al. Probing conformation change and binding mode of metal ion–carboxyl coordination complex through resonant surface-enhanced raman spectroscopy and density functional theory[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10:4 692–4 698.
- [15] Sthoer A, Hladilková J, Lund M, et al. Molecular insight into carboxylic acid–alkali metal cations interactions:Reversed af-