

生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解地下水盐酸金霉素的性能研究

季彩亚¹, 赵远^{1*}, 罗俊杰², 肖娴¹, 董向阳³

(1.常州大学环境与安全工程学院, 江苏常州 213000;

2.河北省邯郸市生态环境局环境保护督查中心, 河北邯郸 056000;

3.江苏星鑫分离设备制造有限公司, 江苏泰州 225300)

摘要:制备不同质量比的水稻秸秆生物炭负载纳米零价铁(RS-nZVI)复合材料,利用XRD及SEM对其进行表征,并对复合材料吸附降解盐酸金霉素(CTC)过程进行吸附动力学、等温吸附及降解动力学分析。采用Central-Composite方法(CCD)并结合响应面分析方法(RSM)对降解过程中CTC初始质量浓度、RS-nZVI投加量、pH以及过硫酸钠(PS)投加量的影响进行讨论,对反应条件进行优化。结果表明,nZVI与RS质量比为1:1时RS-nZVI吸附降解效果最佳;响应面优化参数为CTC初始质量浓度为220.965 mg/L、RS-nZVI质量浓度为0.62 g/L、pH为5、PS浓度为0.655 mmol/L,该条件下CTC降解率为99.672%。

关键词:生物炭;纳米零价铁;金霉素;动力学;响应曲面法

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0172-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.033

Response surface optimization of degradation of chlortetracycline hydrochloride in groundwater by activated persulfate and biochar supported nano zero valent iron

Ji Cai-ya¹, Zhao Yuan^{1*}, Luo Jun-jie², Xiao Xian¹, Dong Xiang-yang³

(1.School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China;

2.Environmental Protection Supervision Center of Handan Ecology and Environment Bureau, Handan 056000, China;

3.Jiangsu Xingxin Separation Equipment Manufacturing Co., Ltd., Taizhou 225300, China)

Abstract:Rice straw-based biochar loaded nano-zero-valent iron (RS-nZVI) composites with different mass ratios are prepared, and characterized by XRD and SEM. The adsorption kinetics, isothermal adsorption and degradation kinetics of the degradation of chlortetracycline hydrochloride (CTC) by the composites are analyzed. Both Central-Composite method (CCD) and response surface analysis method (RSM) are utilized to explore the influences of the initial CTC concentration, RS-nZVI dosage, pH and sodium persulfate (PS) dosage in the degradation process, and to optimize the reaction conditions. The results show that the optimal mass ratio of RS to nZVI is 1:1. The parameters after the optimization by response surface method are as follows: the initial CTC concentration is 220.965 mg·L⁻¹, the RS-nZVI dosage is 0.62 g·L⁻¹, the pH value is 5 and the PS concentration is 0.655 mmol·L⁻¹. The degradation rate of CTC reaches 99.672% under these conditions.

Key words:biochar; nano zero valent iron; chlortetracycline; dynamics; response surface method

盐酸金霉素(CTC)是一种高效抗生素,用于防治多类动物传染病^[1]。抗生素广泛存在于废水、地表水和地下水中,会对微生物产生选择性压力,引发细菌耐药并对生态系统和人类健康产生潜在的毒性影响^[2-3]。在我国每年因抗生素滥用而直接导致死亡的人数大约有8万人^[4-5]。

适用范围广、反应速度快、反应条件温和是活化过硫酸盐高级氧化技术的典型特点^[6-7]。·SO₄可在光、热、过渡金属离子等条件下活化过硫酸盐得到,

能够降解绝大部分的有机污染物^[8-9]。nZVI为粒径在1~100 nm内的纳米铁颗粒^[10],其具有较大的比表面积、表面能^[11]、反应活性和还原性能^[12],但nZVI有易自燃、易氧化和团聚等不足^[13-14]。RS-nZVI是将纳米铁颗粒均匀分散在生物炭表面的一种复合材料,在去除污染物的过程中,生物炭和纳米铁同时作用^[15]。与其他负载材料相比,生物炭疏松多孔,具有多种官能团,吸附污染物能力更强^[16]。将nZVI负载于RS,可以有效提高复合物的比表面

收稿日期:2021-06-07;修回日期:2022-03-05

基金项目:常州市科技支撑计划(社会发展)(CE20205002);江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX21-2875);常州大学学生创新创业基金(2021-Z-07)

作者简介:季彩亚(1998-),女,硕士研究生,研究方向为地下水污染修复,16438203@smail.cczu.edu.cn;赵远(1968-),男,博士,研究员,研究方向为污染场地调查与修复,通讯联系人,zhaoyuan@cczu.edu.cn。

积和分散性,是一种具有应用前景的技术^[17]。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

盐酸金霉素标准样品(98%),上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;500℃水稻秸秆生物炭,江苏华丰农业生物工程有限公司生产; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、 NaOH 、 NaBH_4 等试剂均为国产分析纯;实验用水均为去离子水。

1.2 材料制备

碱活化生物炭:按1:5质量比称取RS及KOH,将RS置于KOH饱和溶液内浸泡24h,抽滤后烘干。后将所得样品置于管式炉内,通入 N_2 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 750°C 后保持2h^[18]。

采用液相还原法制备RS-nZVI,nZVI与RS的质量比分别为1:1、1:2、2:1,标记为1:1 RS-nZVI、1:2 RS-nZVI、2:1 RS-nZVI。

1.3 结构和性能表征

利用X射线衍射仪检测材料的物质组成和形态特点,扫描范围为 $10\sim 80^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

利用扫描电镜对材料的表面特征与表面形貌进行分析。测试前,将样品制成 $50\sim 100\text{ nm}$ 的切片。测试时,扫描电压为 1.00 kV ,放大倍数为 $5\ 000\sim 40\ 000$ 倍。

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附动力学

向锥形瓶中加入 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 的CTC溶液,分别投加 0.3 g/L 的nZVI、RS、RS-nZVI,在 18°C 下以 150 r/min 振荡 40 min ,每 5 min 取出一定体积反应液,利用UV-1780型紫外分光光度计测定滤液中CTC的吸光度值。采用准一级、准二级动力学及颗粒内扩散模型进行拟合分析。

1.4.2 等温吸附

向锥形瓶中加入 100 mL 不同质量浓度的CTC溶液,其他条件同吸附动力学。用Langmuir及Freundlich吸附等温线方程进行拟合分析。

1.4.3 降解动力学

向锥形瓶中加入 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 的CTC溶液、 1 mmol/L 过硫酸钠,分别投加 0.1 g/L 的nZVI、RS、RS-nZVI,其他条件同吸附动力学,采用一级反应动力学方程拟合CTC降解过程。

1.5 响应面实验设计

研究CTC初始质量浓度、RS-nZVI质量浓度、pH及PS浓度对CTC降解率的影响。采用Central-

Composite响应面优化法,其中4个因素的5个水平编码与实验值之间的关系如表1所示。

表1 实验自变量因素及其水平表

变量	因素	水平和编码				
		-2	-1	0	1	2
A	CTC初始质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	100	150	200	250	300
B	RS-nZVI质量浓度/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
C	pH	3	5	7	9	11
D	PS浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

2 结果与讨论

2.1 材料结构及形貌分析

RS、nZVI、1:1 RS-nZVI的SEM图及1:1 RS-nZVI的mapping图如图1所示。由图1(a)~图1(c)中可以看出,RS整体上呈骨架状,多孔结构为碱活化后的RS所具备的显著特征;nZVI颗粒之间有团聚现象,在磁力和表面张力的作用下会相互聚集形成长链排列聚集在一起,与已有研究报道的典型nZVI的形貌特征一致^[19]。从图1(d)中可以看出,1:1 RS-nZVI的mapping图中黄点为Fe,红点为C,nZVI存在的位置含有大量Fe,铁炭质量百分比为 $52.34:47.66$,近似于1:1。

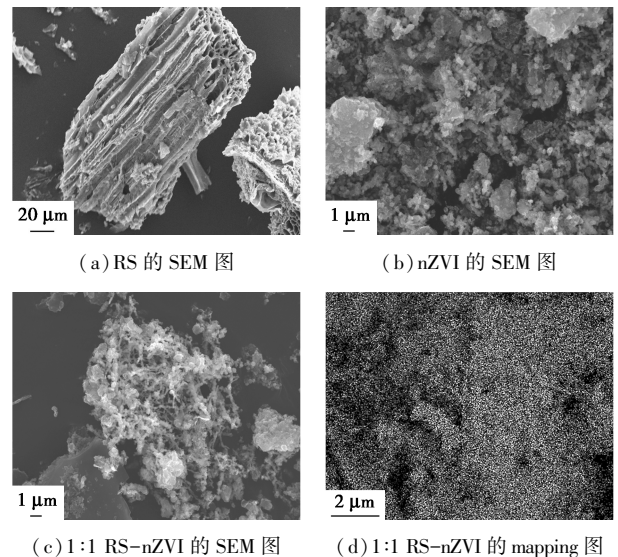
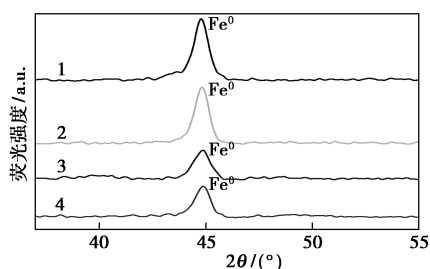


图1 RS、nZVI、1:1 RS-nZVI的SEM图及1:1 RS-nZVI的mapping图

不同质量比RS-nZVI及nZVI的XRD图如图2所示。由图2中可以看出,衍射峰在 $2\theta=45^\circ$ 附近出现。 44.9° 存在 $\alpha\text{-Fe}$ 立方晶面(110)晶面的特征衍射峰,表明nZVI负载在RS上。比较3种不同质量比的RS-nZVI复合材料,1:1 RS-nZVI具有更

高的衍射峰,说明该质量比的复合材料 nZVI 质量分数最高。



1—nZVI; 2—1:1 RS-nZVI; 3—1:2 RS-nZVI; 4—2:1 RS-nZVI

图 2 nZVI 和 1:1、1:2、2:1 RS-nZVI 的 XRD 谱图

2.2 吸附降解性能

2.2.1 吸附动力学

复合材料的吸附降解模型如图 3 所示。从图 3 (a)中可以看出,前 5 min 是快速吸附阶段。在吸附初始阶段,RS 表面孔径通道、官能团数量等充足,能够提供足够多的吸附位点,极易吸附 CTC;随着吸附反应的进行,吸附位点逐渐达到饱和,30 min 时吸附平衡,1:1 RS-nZVI 吸附效果最佳。吸附动力学方程的拟合参数如表 2 所示。通过比较 R^2 可知,1:1 RS-nZVI 对 CTC 的动力学吸附过程采用准二级动力学方程 ($R^2 = 0.999\ 24$) 对吸附过程的拟合效果更佳,说明复合材料对 CTC 主要是化学吸附,金属离子与有机污染物络合作用主导吸附机制^[20]。

从图 3(b)中可以看出,该模型分为膜扩散、颗粒内扩散及吸附-解吸平衡 3 个阶段。第 1 阶段的快速上升主要是由于复合材料外表面所存在的吸附位点与溶液中 CTC 分子接触后,复合材料表面反应速率降低,从而进入材料孔内反应。且没有穿过原点,表明吸附是多步骤过程,颗粒内扩散阶段不是限制吸附速度的惟一步骤。

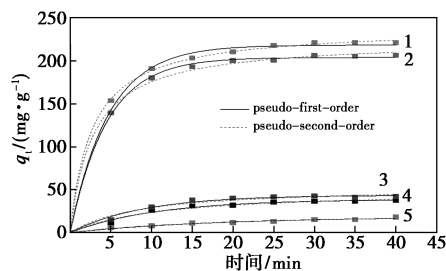
表 2 吸附动力学方程拟合参数

参数	nZVI	RS	1:1	1:2	2:1	
			RS-nZVI	RS-nZVI	RS-nZVI	
准一级	q_e	38.55713	18.65353	217.34492	43.50211	203.73193
动力学	k_1	0.09485	0.9472	0.79556	0.11198	0.80061
	R^2	0.98328	0.97337	0.99537	0.98483	0.99861
准二级	q_e	49.51561	25.84438	238.88661	53.94597	224.38577
动力学	$k_2 \times 10^{-2}$	0.183	0.175	0.156	0.015	0.16
	R^2	0.9736	0.98023	0.99924	0.96596	0.99724

2.2.2 等温吸附

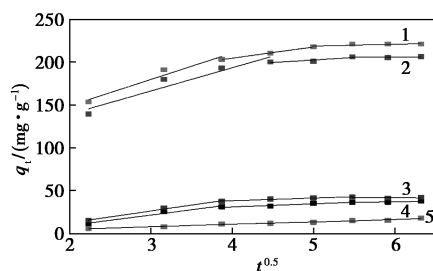
在 Langmuir 吸附模型中,吸附剂的表面均匀且

每个吸附位点具有相同的能量。Freundlich 模型为吸附剂表面热分布不均匀的经验模型^[21]。从图 3 (c)中可以看出,2 种等温吸附拟合模型均能较好地拟合 3 种材料对 CTC 的吸附过程 (R^2 均大于 0.93),说明 3 种材料对 CTC 的吸附过程均属于单层吸附兼具多层吸附。



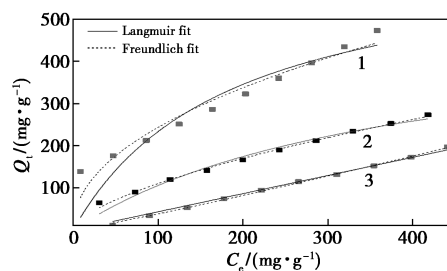
1—1:1 RS-nZVI; 2—2:1 RS-nZVI; 3—1:2 RS-nZVI; 4—nZVI; 5—RS

(a) 吸附动力学模型



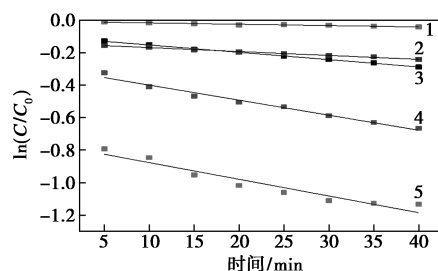
1—1:1 RS-nZVI; 2—2:1 RS-nZVI; 3—1:2 RS-nZVI; 4—nZVI; 5—RS

(b) 颗粒内扩散模型



1—1:1 RS-nZVI; 2—nZVI; 3—RS

(c) 等温吸附模型



1—RS; 2—1:2 RS-nZVI; 3—nZVI; 4—2:1 RS-nZVI; 5—1:1 RS-nZVI

(d) 降解动力学模型

图 3 复合材料的吸附降解性能

2.2.3 降解动力学

由图 3(d) 可知, 1:1 RS-nZVI 活化 PS 降解 CTC 效果最佳。复合材料降解 CTC 的过程根据一级反应动力学拟合, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, R^2 介于 0.915 66~0.997 34 之间, 不同材料的 $\ln(C/C_0)$ 与 t 为线性关系, 能够较好地拟合降解过程。

表 3 降解动力学方程

	降解动力学方程	R^2	$K/(\text{min}^{-1})$
nZVI	$y=0.00451x-0.10719$	0.99734	0.00451
RS	$y=0.00082x-0.00769$	0.94648	0.00082
1:1 RS-nZVI	$y=0.01029x-0.77452$	0.91566	0.01029
1:2 RS-nZVI	$y=0.00242x-0.14418$	0.99290	0.00242
2:1 RS-nZVI	$y=0.00927x-0.30695$	0.97702	0.00927

2.3 RS-nZVI 活化 PS 降解 CTC 的工艺参数优化

2.3.1 响应面回归方程和数据分析

根据上述拟合结果进行响应面分析, 结果如表 4 所示。

表 4 实验设计方案和结果

Run	CTC 初始 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RS-nZVI 质量浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	PS 浓度/ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	降解率/ %
1	200	0.5	7	0.6	98.3429
2	150	0.7	5	0.4	91.0556
3	150	0.7	9	0.8	92.6238
4	200	0.5	7	0.6	98.3429
5	150	0.7	9	0.4	87.2508
6	200	0.5	7	1.0	93.3429
7	150	0.3	9	0.8	89.9492
8	250	0.7	5	0.4	95.6171
9	200	0.5	7	0.6	98.3429
10	200	0.5	7	0.6	98.3429
11	200	0.5	7	0.2	88.6751
12	150	0.7	5	0.8	95.6476
13	100	0.5	7	0.6	85.9238
14	200	0.9	7	0.6	96.4851
15	250	0.3	9	0.4	92.2171
16	250	0.7	9	0.4	91.0552
17	150	0.3	9	0.4	85.3778
18	200	0.5	3	0.6	98.4619
19	200	0.5	11	0.6	91.3667

20	250	0.7	5	0.8	97.2457
21	250	0.7	9	0.8	95.2838
22	200	0.5	7	0.6	98.3429
23	250	0.3	5	0.8	94.941
24	250	0.3	9	0.8	95.0457
25	300	0.5	7	0.6	94.6571
26	200	0.1	7	0.6	90.4619
27	200	0.5	7	0.6	96.3429
28	150	0.3	5	0.8	90.5365
29	150	0.3	5	0.4	87.9492
30	250	0.3	5	0.4	94.9981

根据表 4 实验降解率进行分析, 建立二次多项回归模型方程:

$$Y = +98.01 + 2.23 \times A + 1.12 \times B - 1.39 \times C + 1.46 \times D - 0.6728 \times AB + 0.0492 \times AC - 0.5319 \times AD - 0.4698 \times BC + 0.9683 \times BD + 0.5157 \times CD - 1.95 \times A^2 - 1.15 \times B^2 - 0.7942 \times C^2 - 1.77 \times D^2 \quad (1)$$

回归模型方差分析结果如表 5 所示。模型方程统计显著性是由 F 值确定, F 值越大, 方程的显著性越强。 P 值低于 0.050 0, 则表明模型各因素项具有显著性^[22]。由表 5 可知, 回归模型的 F 值为 55.39, 远大于 1, 且 $P < 0.000 1$, 说明该模型有较好的回归效果及较强的显著性。各因素对处理效果影响的显著性为 CTC 初始质量浓度 > PS 浓度 > pH > RS-nZVI 质量浓度。

表 5 回归模型方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	450.58	14	32.18	55.39	<0.0001
A	119.17	1	119.17	205.09	<0.0001
B	29.95	1	29.95	51.55	<0.0001
C	46.42	1	46.42	79.89	<0.0001
D	51.30	1	51.30	88.28	<0.0001
AB	7.24	1	7.24	12.47	0.0030
AC	0.0387	1	0.0387	0.0667	0.7998
AD	4.51	1	4.51	7.76	0.0138
BC	3.53	1	3.53	6.08	0.0262
BD	2.17	1	2.17	3.73	0.0724
CD	4.25	1	4.52	7.32	0.0163
A^2	104.31	1	104.31	179.52	<0.0001
B^2	36.55	1	36.55	62.90	<0.0001
C^2	17.30	1	17.30	29.77	<0.0001

续表

来源	平方和	自由度	均方	F	P
D^2	85.98	1	85.98	147.97	<0.0001
残差	8.72	15	0.5811		
失拟项	5.38	10	0.5383	0.8074	0.6395
纯误差	3.33	5	0.6667		
总误差	459.29	29			

注: $p < 0.001$, 影响极显著; $p < 0.01$, 影响高度显著; $p < 0.05$, 影响显著; $p > 0.05$, 影响不显著。

R^2 及 R^2_{adj} 在一定程度上可以决定模型的有效性。实验所得的回归方程的 R^2 为 0.981 0, R^2_{adj} 为 0.963 3, 说明建立的二次多项式回归模型方程能够模拟出真实的曲面^[23]。

2.3.2 基于响应面优化的实验结果

pH 为 7, PS 浓度为 0.6 mmol/L 时, CTC 初始质量浓度和 RS-nZVI 质量浓度对降解率的交互影响如图 4(a) 所示。由图 4(a) 中可以看出, CTC 初始质量浓度不变时, 随着 RS-nZVI 质量浓度的增加, 降解率逐渐上升且趋于平缓, 这是因为 RS-nZVI 活化 PS 产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

PS 浓度为 0.6 mmol/L, RS-nZVI 质量浓度为 0.5 g/L 时, CTC 初始质量浓度和 pH 对降解率的交互影响如图 4(b) 所示。由图 4(b) 中可以看出, pH 不变时, 随着 CTC 初始质量浓度的提高, 降解率逐渐上升且趋于平缓。这是因为当溶液中 CTC 质量浓度逐渐提高后, 材料表面吸附了过多的物质, 从而限制 PS 与 RS-nZVI 反应, 自由基产量减少。

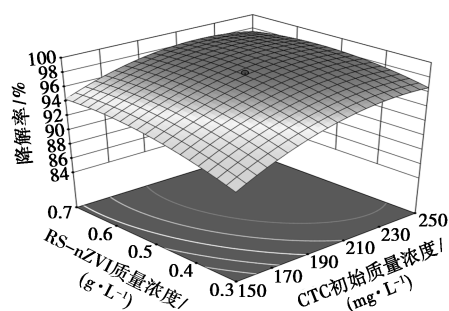
pH 为 7, RS-nZVI 质量浓度为 0.5 g/L 时, CTC 初始质量浓度和 PS 浓度对降解率的交互影响如图 4(c) 所示。由图 4(c) 中可以看出, CTC 初始质量浓度不变时, 随 PS 浓度的提高, 降解率逐渐上升且趋于平缓。这是因为 PS 浓度持续升高时, 溶液中产生的部分 $\cdot\text{SO}_4^-$ 会被消耗为氧化性低的过硫酸根自由基。

CTC 初始质量浓度为 200 mg/L、PS 浓度为 0.6 mmol/L 时, RS-nZVI 质量浓度和 pH 对降解率的交互影响如图 4(d) 所示。由图 4(d) 中可以看出, pH 不变时, 随 RS-nZVI 质量浓度的增加降解率平缓上升。这是因为 CTC 的降解主要在材料表面进行, 提高 RS-nZVI 的质量浓度, 增加了复合材料与 CTC 反应的有效比表面积, 从而提高降解率。

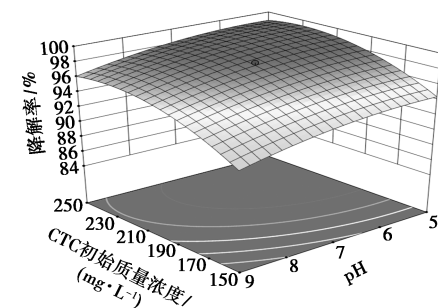
CTC 初始质量浓度为 200 mg/L、pH 为 7 时, RS-nZVI 质量浓度和 PS 浓度对降解率的交互影响

如图 4(e) 所示。由图 4(e) 中可以看出, RS-nZVI 质量浓度不变时, 随着 PS 浓度的增加, 降解率平缓上升而后下降。这是因为, PS 浓度过高, 不能提供足够的活性点位, 自由基之间会发生猝灭, 降解率不能进一步提高。

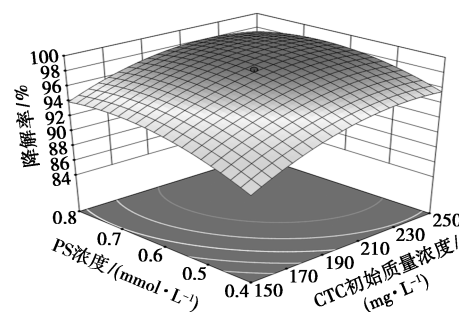
CTC 初始质量浓度为 200 mg/L, RS-nZVI 质量浓度为 0.5 g/L 时, pH 和 PS 浓度对降解率的交互影响如图 4(f) 所示。由图 4(f) 中可以看出, PS 浓度不变时, 随着 pH 的增大, 降解率呈平缓上升趋势



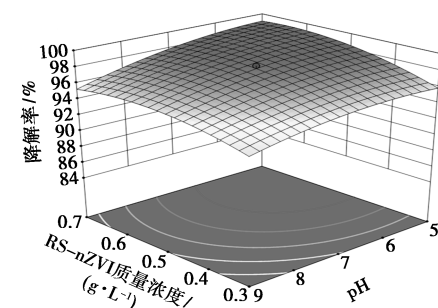
(a) CTC 初始质量浓度与 RS-nZVI 质量浓度的影响



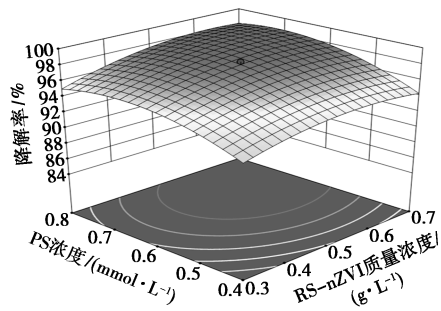
(b) CTC 初始质量浓度与 pH 的影响



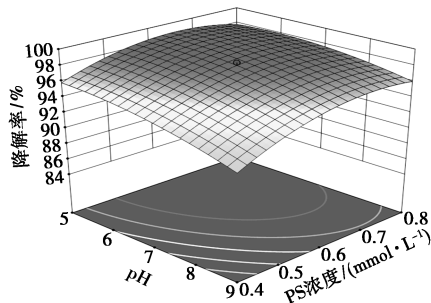
(c) CTC 初始质量浓度与 PS 浓度的影响



(d) pH 与 RS-nZVI 质量浓度的影响



(e) PS 浓度与 RS-nZVI 质量浓度的影响



(f) pH 与 PS 浓度的影响

图4 各因素交互作用的响应面

势。酸性条件下 nZVI 快速腐蚀生成 Fe^{2+} , 同时部分 PS 与 H^+ 反应生成 $\cdot\text{SO}_4^-$, 当 pH 逐渐上升时, 部分 nZVI 和 RS 含氧基团与 PS 生成 $\cdot\text{SO}_4^-$, 在碱性条件下生成了 $\cdot\text{OH}^-$, 溶液中的部分 CTC 会被吸附到 RS 的内部降解。

3 结论

制得 1 种高效、经济的 RS 负载 nZVI 复合材料, 并用于修复地下水中 CTC 污染。1:1 RS-nZVI 为最佳质量比复合材料, 其对 CTC 的吸附性能优于单纯的 RS 和 nZVI, 具有良好的催化降解能力。吸附过程主要是化学吸附, 单层吸附兼具多层吸附, 薄膜扩散是主要的限制步骤, 一级反应动力学符合 CTC 溶液的降解过程。

响应面方法优化得到的最佳条件: CTC 初始质量浓度为 220.965 mg/L、RS-nZVI 质量浓度为 0.62 g/L、pH 为 5、PS 浓度为 0.655 mmol/L, 此条件下 CTC 降解率为 99.672%。

参考文献

- [1] Lapworth D J, Baran N, Stuart M E. Emerging organic contaminants in groundwater; A review of sources, fate and occurrence [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163 (none): 287-303.
- [2] 刘楠, 张静, 龚月生. 养殖场滥用抗生素的危害与防范对策 [J]. *现代畜牧科技*, 2020, (7): 72-73.
- [3] 张显, 杨敏, 王春艳, 等. 生产过程中抗生素与抗药基因的排放

特征、环境行为及控制 [J]. *环境化学*, 2015, 34(1): 1-8.

- [4] 祁彦洁, 刘菲. 地下水中抗生素污染检测分析研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 1-11.
- [5] 郭丽, 王淑平. 兽用抗生素在土壤中运移规律研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(S2): 237-246.
- [6] Tong L, Huang S, Wang Y. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 49(7): 180-187.
- [7] 赵文莉, 王广智, 弋凡, 等. 过硫酸盐活化技术的研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 53-56.
- [8] 史宸菲, 薛瑞杰, 李雨濛, 等. 不同活性炭活化过硫酸盐的效能及机理的规律研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 1501-1508.
- [9] 刘红梅, 褚华强, 陈家斌, 等. 过硫酸盐在地下水和土壤修复中的应用 [J]. *现代化工*, 2015, 35(4): 42-46.
- [10] 王侠, 王欣, 杜艳艳, 等. 改性纳米零价铁对稻田土壤 As 污染的修复效能 [J]. *环境科学研究*, 2017, 30(9): 1406-1414.
- [11] O'Carroll D, Sleep B, Krol M. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation [J]. *Advances in Water Resources*, 2013, 51: 104-122.
- [12] 成岳, 焦创, 樊文井, 等. 包覆型纳米零价铁的制备及其去除水中的活性艳蓝 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(1): 53-57.
- [13] 马少云, 祝方, 高执峰. 纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1953-1959.
- [14] Crane R A, Scott T B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211-212: 112-125.
- [15] Wang Shengsen, Zhao M, Zhou M. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 820-834.
- [16] 唐宝玲, 李盟, 陈胜文, 等. 生物炭负载零价纳米铁对溶液中的 Cr^{6+} 去除的研究 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2019, 36(3): 159-165.
- [17] Inyang, Mandu I, Gao, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2016, 46(4): 1-5.
- [18] 余峻峰, 陈培荣, 俞志敏, 等. KOH 活化木屑生物炭制备活性炭及其表征 [J]. *应用化学*, 2013, 30(9): 1017-1022.
- [19] Yan W, Herzing A A, Kiely C J, et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 118(3): 96-104.
- [20] 吕琳琳, 姜效军, 刁全平, 等. 改性榛壳对水中孔雀石绿和亚甲基蓝吸附性能的研究 [J]. *应用化工*, 2017, 46(7): 1343-1346.
- [21] 范杰, 许昭怡, 郑寿荣, 等. Mg-Al 型水滑石对水溶液中 F^- 的吸附 [J]. *环境化学*, 2006, (4): 425-428.
- [22] 黄增, 黄红铭. 基于响应面法优化活性炭处理含镉废水工艺的研究 [J]. *环境科学与管理*, 2018, 43(1): 108-112.
- [23] 党艳, 罗倩, 李克斌, 等. 荞麦皮生物吸附去除水中罗丹明 B 的吸附条件响应面法及热力学研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(12): 2601-2608. ■