

Degradation of Methylene Blue by Nano-Zero Valent Iron Loaded Garlic Residue

Jiehao Xue¹, Zhi Wang¹, Bo Yang¹, Hongyu Zhou², Ying Huang², Yanli Yin², Junyou Liu^{2*}, Kai Huang^{1*}

¹School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing

²Beijing Keda Advanced Technology Company, Beijing

Email: xujiehao@qq.com, *ljy58@163.com, *khuang@metall.ustb.edu.cn

Received: Nov. 11th, 2018; accepted: Nov. 26th, 2018; published: Dec. 3rd, 2018

Abstract

Crushed garlic residue particles were used as the matrix material to load iron ions onto it and further subjective to the in-situ reduction by sodium borohydride in the aqueous media to produce the composite material of nanosized zero-valent iron and garlic biomass. To evaluate the adsorption behavior, methylene blue solution was used as the target solution to investigate the effect of CMGP-nZVI. Adsorbent dosage, pH value, concentration of methylene blue, adsorption temperature, and adsorption time were studied in a batch style. It was found that the adsorption efficiency of CMGP-nZVI is better than that of CMGP gel, and temperature has little effect on the adsorption rate which indicates that the activation energy of the adsorption would be quite small and so the diffusion process is probably the key step to limit the whole adsorption process.

Keywords

Methylene Blue, Nanosized Zero Valent Iron, Garlic Residue

改性大蒜废弃物负载型纳米零价铁对染料废水的吸附处理研究

薛捷豪¹, 汪智¹, 杨博¹, 周洪宇², 黄瑛², 尹衍利², 刘俊友^{2*}, 黄凯^{1*}

¹北京科技大学, 冶金与生态工程学院, 北京

²北京科大科技园有限公司, 北京

Email: xujiehao@qq.com, *ljy58@163.com, *khuang@metall.ustb.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 薛捷豪, 汪智, 杨博, 周洪宇, 黄瑛, 尹衍利, 刘俊友, 黄凯. 改性大蒜废弃物负载型纳米零价铁对染料废水的吸附处理研究[J]. 环境保护前沿, 2018, 8(6): 515-526. DOI: 10.12677/aep.2018.86064

摘要

本文采用液相还原的方法，将负载有Fe(III)的大蒜废弃物用硼氢化钠溶液还原，得到负载有纳米零价铁的大蒜废弃物颗粒(CMGP-Nzvi)，用于水溶液中亚甲基蓝的降解净化。考察了吸附剂用量、目标溶液pH值、亚甲基蓝的溶度、吸附温度以及吸附时间对CMGP-nZVI吸附性能的影响规律。结果表明，采用负载有纳米零价铁的大蒜废弃物比单一的大蒜废弃物对亚甲基蓝的处理效果更加明显，即纳米零价铁的负载显著促进了吸附效果；吸附效率随着吸附剂用量的增加而增加，随着亚甲基蓝初始浓度的升高并无明显变化，随着温度的升高，吸附效率变化甚微，推测吸附降解过程主要为扩散控制所限制。

关键词

亚甲基蓝，纳米零价铁，大蒜废弃物

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

皮革、纺织、造纸、印刷、化妆品及食品等诸多行业都会使用各种染料，尤其纺织印染业更是染料废水排放大户，占工业废水排放总量的35%左右[1]。这些染料大都具有抗氧化、抗光解及抗生物降解等特性，能长期稳定存在于环境水体中，造成水体透光性恶化，显著影响水生植物的光合作用，兼之有些染料或者其降解产物有毒，则严重威胁到水生动植物和人类的健康。因此，研究开发先进技术以高效处理含染料废水，已成为当前环境治理领域的重要课题[2] [3]。

目前，工业上常用的处理方法主要有絮凝法、吸附法、氧化法和还原法等。絮凝法是典型的采用聚合铁、聚合铝等无机絮凝剂进行水解絮凝，实现染料高分子的共絮凝沉淀，从而与水溶液实现分离。对絮凝法产生的高含水染料混合泥渣进行安全处理，是该方法在实际应用中面临的一个难题[4]。吸附法则具有操作简单，没有试剂残留，净化效果好等综合优点，活性炭、蒙脱土、沸石、树脂、微生物以及农业废弃物对染料都具有一定吸附能力[5] [6] [7] [8] [9]，但是吸附剂的循环使用性、吸附容量偏低等，是该方法在实用中的一个挑战。氧化法则是采用氧化试剂如双氧水、臭氧、芬顿试剂等，将染料分子氧化降解成小分子[10]；还原法则是采用铁、锌、铝粉等作为还原剂，对染料分子进行还原降解。后两种方法也是染料废水处理中常见的方法，而还原法在近年来较多研究的代表性技术是纳米零价铁的应用。自1997年张伟贤合成该材料以来[11]，一直成为环境治理的一个热点技术，以其纳米尺寸而使得零价铁粉颗粒表面还原活性和吸附活性显著增加[12]-[18]。

纳米零价铁的合成和使用过程中会遇到几个关键问题[19] [20]，直接影响到其使用活性。一，团聚长大问题，纳米铁颗粒容易团聚长大，从而显著降低其反应活性；二，氧化失活问题，由于纳米级铁颗粒强烈的活性，易被水中的溶解氧、空气氧化而变性，从而显著影响到其反应活性；三，试剂残留问题，常见的还原剂是硼氢化钾，则合成反应结束后溶液中残留的该试剂如何安全处理，也是一个挑战；四，纳米零价铁产品的固液分离问题，纳米零价铁粉体的合成之后，如何有效地从水介质中分离出来？这对固液分离技术提出了一个新的课题。因此，在纳米零价铁的实用化推广过程中，以上四个问题的良好解决，乃是决定该新型功能材料能否充分地发挥出其净化效果的关键，也是该材料合成研究方面所必需跨越的重要障碍。为此，本研究中

提出了一种比较巧妙地解决以上问题的思路,即采用生物吸附负载铁离子,再原位还原,从而实现固液分离的工艺。具体而言,将铁离子吸附固定在生物质基体材料上,原位还原时可以借助基体材料的空间间隔阻止形成的纳米零价铁粒子团聚,该合成的负载型纳米零价铁-生物质复合材料也可借助生物质基体材料的大尺寸轻松实现固液分离。以上还原过程只要控制好隔绝空气的介质环境中进行,则可较好避免氧化失活问题。试剂残留方面,虽然本研究提出的方法也不能很好的改善,但是在其他三个问题上都可以得到很好的解决。

根据以上思路,本研究拟采用大蒜废弃物粉末颗粒为基本的吸附材料,通过化学改性引入或激活对吸附质作用力强的活性基团,以改善其吸附能力[21]。经过可控的吸附过程固定定量的铁离子在该吸附材料上,洗涤后再经硼氢化钾还原、过滤洗涤、真空烘干,即可合成得到负载在大蒜废弃物粉末颗粒上纳米零价铁。在此基础上,进一步考察其对染料分子的吸附性能。拟采用亚甲基蓝染料的水溶液为模型,开展系统的吸附测试。亚甲基蓝(化学式: $C_{16}H_{18}ClN_3S$, 分子量: 319.86),可溶于水或者乙醇,不溶于醚类。亚甲基蓝在空气中较稳定,其水溶液呈碱性,有毒。亚甲基蓝广泛应用于化学指示剂、染料、生物染色剂和药物等方面[22]。其中吸附法有刘怡虹等利用 3D 石墨烯材料对亚甲基蓝进行吸附,其最大吸附量为 752 mg/g,去除效率均在 89%以上[23](贻贝仿生三维石墨烯制备及对亚甲基蓝的吸附)。

2. 实验方法

2.1. 试剂与仪器

试验试剂与仪器如表 1、表 2 中列表所示。

Table 1. Experimental instruments

表 1. 实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
可见分光光度计	UV-2000	UNICO 公司
恒温振荡箱	BS-1E	常州国华电器有限公司
实验室 pH 计	PHSJ-3F	上海精科
磁力加热搅拌器	78-1	金坛市医疗器械厂
电热鼓风干燥箱	WD841-1	吴江万达电热设备有限公司
真空抽滤机	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电子天平	AUY220	日本岛津公司
移液枪		Dragon Laboratory Instruments Limited

Table 2. Test reagents

表 2. 试验试剂

试剂名称	化学式	纯度级别	生产厂家
六水合氯化铁	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硼氢化钠	$NaBH_4$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
亚甲基蓝	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H_2SO_4	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	$NaOH$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C_2H_5OH	分析纯	北京市化工厂
纯净水	H_2O		自制
大蒜废弃物			山东金乡县

2.2. 大蒜废弃物粉末吸附剂颗粒的制备方法

大蒜皮(GP)经自来水及去离子水清洗, 除去泥土等杂质后, 再加入一定量的自来水(固液比为 1:2), 得到大蒜皮悬浮液。用某混合化学溶液进行改性, 于室温中浸泡 24 h, 随后用蒸馏水反复洗涤抽滤至滤出液 pH 为中性, 于 60℃鼓风干燥箱中烘干, 烘干时间为 24 h 以上, 在破碎至粒度小于 40 目, 得到化学改性大蒜皮生物吸附剂, 记为 CMGP。

2.3. 负载型纳米零价铁材料(GP-nZVI)的制备方法

取 2 g 化学改性大蒜皮生物吸附剂(CMGP), 放入 1 升 108 ppm 的 Fe(III)溶液中, 充分反应吸附一个小时, 得到吸附饱和的负载有三价铁离子的大蒜废弃物颗粒(CMGP-Fe(III))。CMGP-Fe(III)随取随用, 用 0.2 M 的硼氢化钠溶液还原搅拌处理一个小时, 经真空抽滤, 以及无水乙醇反复洗涤之后, 真空常温烘干, 得到 CMGP-nZVI, 制得的 CMGP-nZVI 需马上使用, 以避免氧化。

2.4. 亚甲基蓝分析方法

亚甲基蓝的浓度采用紫外可见分光光度计(UV-2000, 上海优尼科生产)在波长 664 nm 处进行测量, 所用亚甲基蓝溶液的标液采用分析纯试剂制备, 绘制的标准吸附曲线如下图 1 所示。

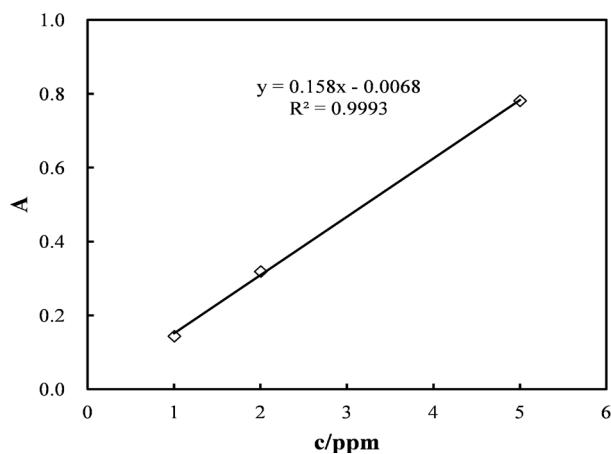


Figure 1. Methylene blue standard solution concentration and absorbance working curve
图 1. 亚甲基蓝标准溶液浓度和吸光度工作曲线

CMGP-nZVI 的吸附效率(A)以及吸附容量(Q_e)如下式所示:

$$A = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100\%$$

$$Q = \frac{(C_i - C_e)V}{W}$$

式中 c_i 和 c_e 分别是亚甲基蓝溶液的起始浓度和吸附达平衡后的浓度, 单位为 ppm, W 为吸附剂的质量, 单位为 mg; V 为目标溶液的体积, 单位为 mL。

2.5. 对亚甲基蓝的吸附降解实验方法

具体地, 本实验就亚甲基蓝溶液 pH 值、浓度、CMGP-nZVI 用量、温度等工艺参数对吸附效果的影响进行研究, 考察其对水溶液中亚甲基蓝的吸附条件, 并探讨吸附机理。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附 pH 的影响

pH 值是影响吸附的最重要参数之一,为了研究对 CMGP-nZVI 吸附亚甲基蓝的影响,在温度 25℃ 时,将 25 mg CMGP-nZVI 放入浓度为 50 ppm 的亚甲基蓝溶液中,调节 pH 值在 2~11 之间进行考察,吸附时间 120 min,研究 CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的吸附行为,测量吸附后溶液中亚甲基蓝的浓度,计算吸附量实验结果如图 2 所示。

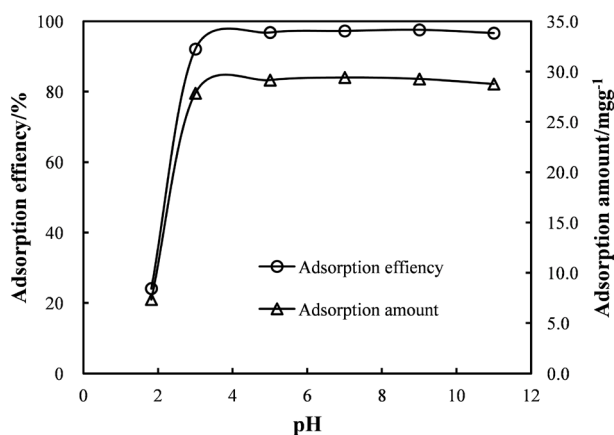


Figure 2. Adsorption effect of CMGP-nZVI on methylene blue under different pH conditions
图 2. 不同 pH 值条件下 CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的吸附效果

由图可见,溶液 pH 值对 CMGP-nZVI 吸附亚甲基蓝的效果影响很大,随着 pH 值的升高,CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的吸附效果也越好,当 $\text{pH} > 4$ 时,吸附效率达到最大,之后吸附效果随着 pH 的变化不大。

3.2. 吸附剂添加量对亚甲基蓝吸附效果的影响

为了研究 CMGP-nZVI 的用量对吸附亚甲基蓝的影响,分别取已知不同质量的 CMGP-nZVI 放入锥形瓶中,亚甲基蓝的初始浓度为 50 ppm,体积为 25 mL,在振荡器中振荡 120 min 后,取出锥形瓶,测量吸附后溶液中的亚甲基蓝的浓度,计算吸附量和去除率,结果如图 3 所示。

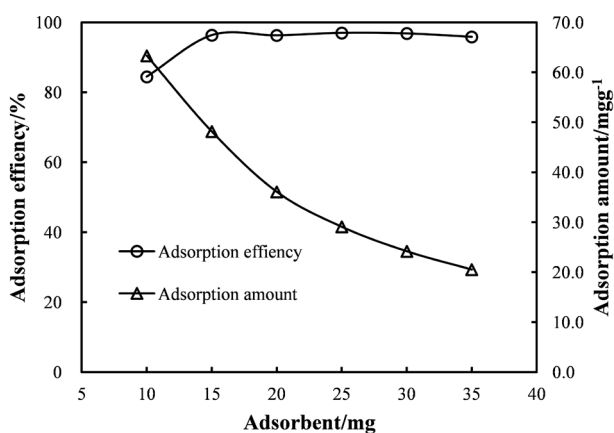


Figure 3. Effect of different adsorbent additions on the adsorption of methylene blue
图 3. 不同吸附剂添加量对亚甲基蓝吸附效果的影响

由图 3 可知,当亚甲基蓝浓度一定时,吸附剂添加量越低,吸附量越大,而吸附效率则越低。随着

吸附剂用量的增加,对亚甲基蓝的去除率不断增加,当吸附剂用量增大到 15 mg 时,吸附剂量的增加对吸附效果的影响不大。

3.3. 亚甲基蓝初始浓度对吸附效果的影响

本组实验选用 25 mg 的 CMGP-nZVI 吸附剂,对不同亚甲基蓝浓度溶液进行吸附实验,同样反应 120 min。实验结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,亚甲基蓝的浓度对吸附效率的影响不大,对吸附容量的浓度则较大。

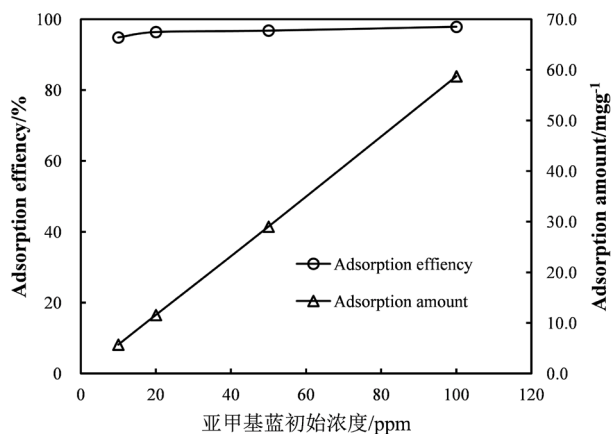


Figure 4. Effect of initial concentration of methylene blue on adsorption
图 4. 亚甲基蓝初始浓度对吸附效果的影响

3.4. 时间对亚甲基蓝吸附效果的影响

为了研究吸附时间对 CMGP-nZVI 吸附亚甲基蓝的影响,找出达到吸附平衡的时间,使 CMGP-nZVI 在含有亚甲基蓝的溶液中振荡吸附,其初始浓度为 50 ppm,CMGP-nZVI 添加量为 25 mg,溶液用量为 15 mL。于不同的吸附时间间隔内取出锥形瓶,离心之后,取上清液测量吸附后溶液中亚甲基蓝的浓度,计算出不同吸附时间的吸附量,其结果如图 5 所示。

吸附时间对 CMGP-nZVI 吸附亚甲基蓝的影响由图 5 可以看出,随着时间的延长,吸附剂对亚甲基蓝的吸附量迅速增加,在约 60 min 之后,随着吸附时间的进一步延长,吸附效率保持在一个固定值,表明此时吸附达到平衡。

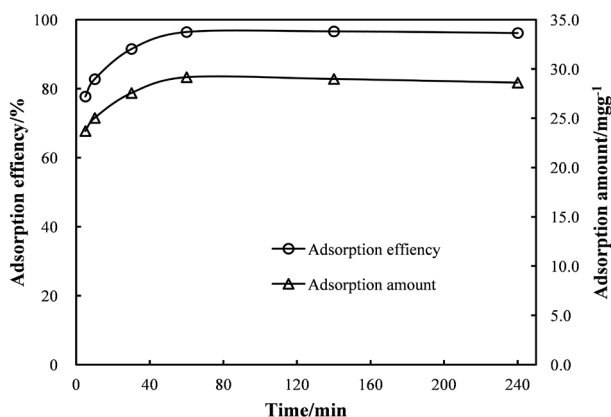


Figure 5. Effect of time on the adsorption efficiency of methylene blue
图 5. 时间对亚甲基蓝吸附效率的影响

3.5. 改性大蒜皮与负载纳米零价铁的大蒜皮对亚甲基蓝的吸附效果

不同 pH 条件下, 相同添加量的改性大蒜皮 CMGP 和 CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的处理效果如图 6 所示。

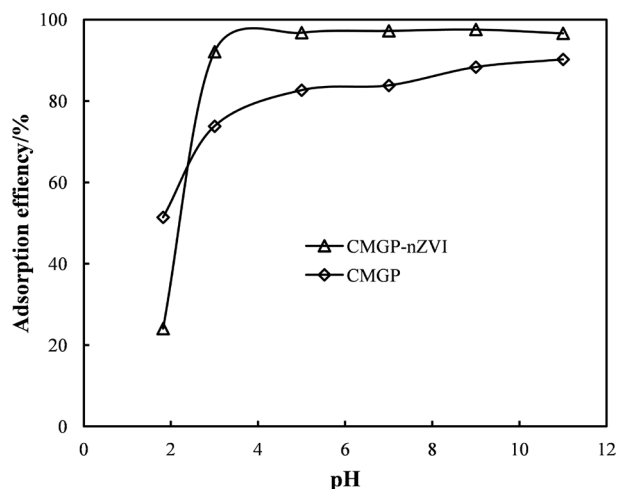


Figure 6. Comparison of removal efficiency of methylene blue between CMGP and CMGP-nZVI adsorbent materials

图 6. CMGP 与 CMGP-nZVI 两种吸附材料对亚甲基蓝去除效率的对比

从图中可以看出, 在 $\text{pH} < 2.3$ 时, CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的去除效果比大蒜皮吸附材料的要略差, 可认为是在酸性条件下, 负载的纳米零价铁粉与 H^+ 反应, 使得铁溶解, 而部分大蒜皮的活性功能团仍被铁离子占据, 因而对亚甲基蓝的吸附性能略低; 而在 $\text{pH} > 2.3$ 之后, 负载的纳米铁被酸溶解的反应情况明显得到抑制, 因而 CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的去除效果有较大的提高, 显著高于大蒜皮对亚甲基蓝的吸附效果。由此也可以看出, CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的去除是通过大蒜皮以及纳米零价铁两种因素综合作用的结果。

3.6. 不同温度条件下负载纳米零价铁的大蒜皮对亚甲基蓝的处理效果

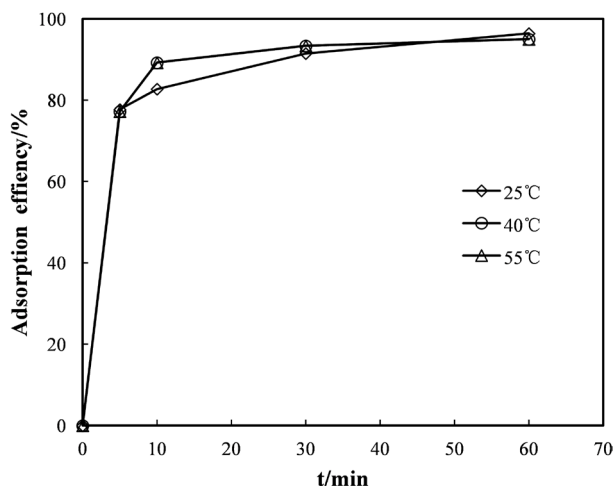


Figure 7. Adsorption efficiency of CMGP-nZVI at different temperatures

图 7. CMGP-nZVI 在不同温度下的吸附效率

如图 7 所示, 在 25℃、40℃以及 55℃三个不同温度条件下, CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的处理效果变化并不是很大, 仅是随着温度的升高有着略微的降低, 说明该吸附反应过程主要受到物理扩散限制。

3.7. 吸附等温线

图 8 是吸附之后的溶液中 MB 平衡浓度与吸附量之间的曲线图, 由此可知该复合吸附剂对 MB 分子的最大吸附容量可达到 1.75 mmol/g, 这比 CMGP 颗粒吸附剂的最大吸附容量要高出 25%, 显示出了纳米负载改性处理后的大蒜废弃物对 MB 染料表现出了更高的吸附效率。这表明纳米零价铁的复合, 促进了吸附效果。

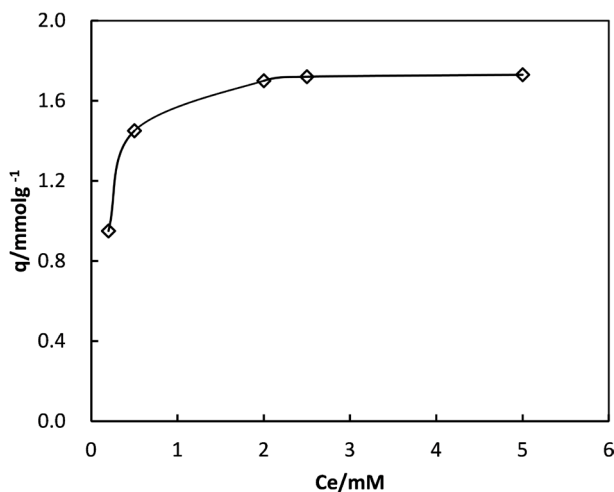


Figure 8. Relationship between adsorption capacity and equilibrium concentration

图 8. 吸附量随平衡浓度的关系

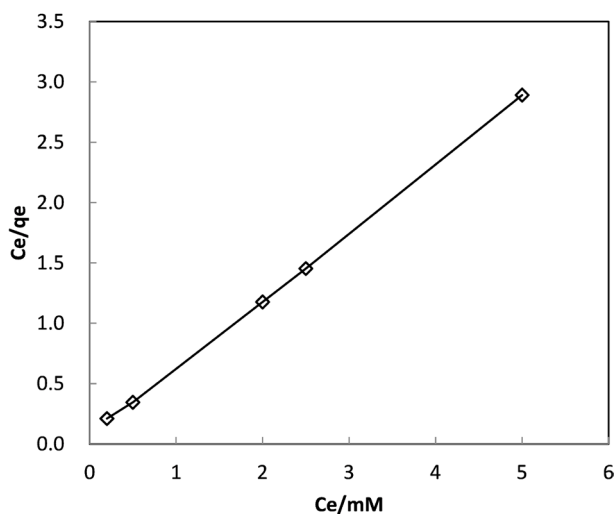


Figure 9. Fitting the isotherm adsorption curve based on the Langmuir model

图 9. 基于 Langmuir 模型拟合等温吸附曲线

由图 9 中可见, CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的吸附效果对 Langmuir 方程的拟合程度很好, 由此可知, CMGP-nZVI 颗粒对亚甲基蓝的吸附可视为单分子层吸附来描述。Langmuir 模型基于假设: 吸附剂表面均匀, 各处的吸附能力相同; 吸附具有单分子层特性, 当吸附剂表面的吸附质达到饱和时, 其吸附量达

到最大值；在吸附剂表面上的各个吸附点间没有吸附质转移运动。

3.8. 吸附动力学

在吸附领域，常用来描述离子或分子吸附动力学的方程主要有准一级和准二级吸附动力学方程，其中准二级吸附动力学方程式能描述大多数的吸附过程。

准二级动力学方程表达式为：

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e$$

其中， q_e 和 q_t 分别是平衡吸附量和时间 t 的吸附量， K_2 为准二级吸附速率常数。

根据图 7 中的实验数据计算，做出其拟合曲线如图 10 所示。从中也可知，温度对吸附过程效果的影响很小，由此进一步可知该吸附反应的速率对温度的变化并不敏感，即吸附过程的活化能很小，则吸附过程的控制步骤必是扩散过程，而非界面吸附反应步骤。也就是说，在负载型纳米零价铁的生物物质复合材料处理亚甲基蓝水溶液的处理过程中，扩散是主要影响到吸附效率的动力学控制因素。应该通过加强搅拌等因素来促进吸附效率的提高，通过提升温度没有显著效果。

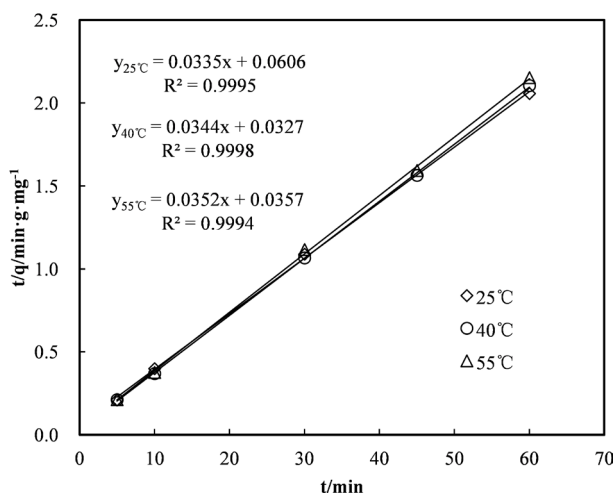


Figure 10. Quasi-second-order dynamic equation fitting curve
图 10. 准二级动力学方程拟合曲线

3.9. 吸附机理

纳米零价铁处理亚甲基蓝的降解机制通常为综合效应，包括了还原、吸附等在内。查阅相关文献[24]可知，对此类复合功能材料，综合作用机制非常普遍。纳米零价铁具有很强的还原能力，通过电子转移与亚甲基蓝反应，零价铁作为电子供体，而亚甲基蓝则为电子受体，亚甲基蓝得到电子，加氢还原，官能团可实现褪色效果，但是并没有破坏亚甲基蓝分子的基本结构。

纳米零价铁对亚甲基蓝的处理可由图 11 表示，第一步为化学改性过的大蒜废弃物颗粒与铁离子发生吸附反应，使得铁离子可以通过吸附剂颗粒表面的官能团固定，还有部分官能团仍处于空缺状态；第二步乃是该负载了铁离子的吸附剂颗粒与强还原剂硼氢化钠溶液接触，铁离子会迅速被还原成铁原子，相邻较近的多个铁原子会轻松地聚集成较大的原子簇、量子点乃至纳米级颗粒，由于这些铁原子被吸附剂颗粒表面的官能团束缚住，不易发生自有迁移、碰撞团聚而长大，因此，最终得到的铁聚集颗粒非常细小，多在纳米级尺度，因此其活性也非常高，这与在纯粹的水溶液中铁离子被同样还原后的铁团聚颗粒

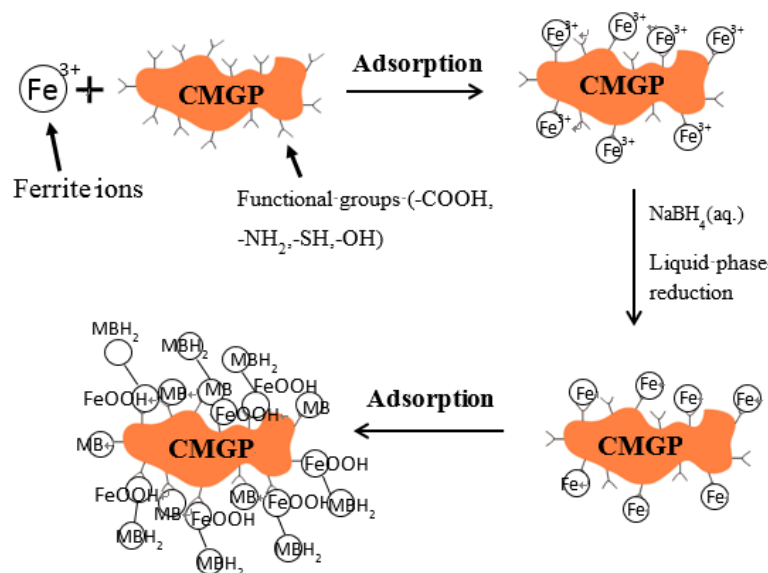


Figure 11. Schematic diagram of CMGP adsorption of supported iron and *in situ* reduction and adsorption of MB molecules

图 11. CMGP 吸附负载铁及原位还原与吸附 MB 分子的机理示意图

相比, 是很显著的; 第三步, 乃是该吸附剂颗粒与含亚甲基蓝分子的水溶液接触, 立刻发生吸附反应, 如图所示, 部分 MB 分子被吸附剂颗粒表面空缺的官能团通过静电吸引而捕获, 另一部分 MB 分子则被表面的纳米零价铁颗粒捕获, 并因其强烈的还原性而紧接着发生还原作用使得 MB 分子转型成为其还原形态, 呈无色状态。具体如图 12 所示, 其中 MB 为亚甲基蓝的氧化形态, MBH_2 为亚甲基蓝的还原形态, 前者呈蓝色, 后者则是无色。亚甲基蓝的氧化还原形态结构式如下图所示。

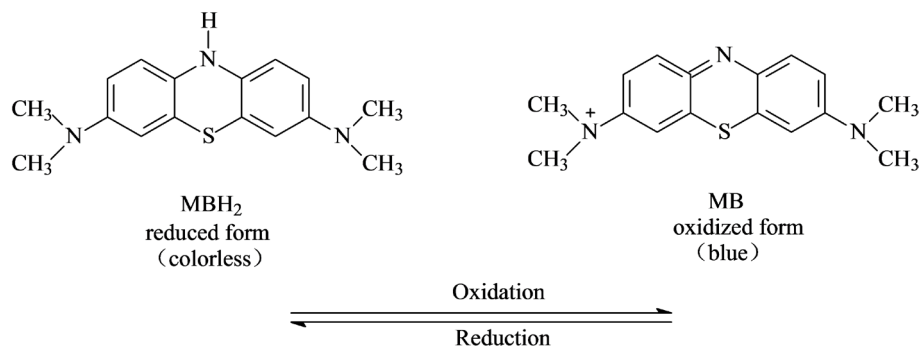


Figure 12. Schematic diagram of the redox morphology of methylene blue

图 12. CMGP 吸附负载铁及原位还原与吸附 MB 分子的机理示意图

综上所述可见, CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的处理包括 CMGP 对亚甲基蓝的直接物理吸附, 以及负载的 nZVI 对亚甲基蓝的吸附、化学还原反应等多相结合的结果。

4. 结论

- 1、CMGP-nZVI 比 CMGP 对亚甲基蓝的处理效果更加明显。
- 2、对亚甲基蓝的吸附效率随着 CMGP-nZVI 的增加而递减; 随着亚甲基蓝初始浓度的升高则并无明显变化, 吸附容量则有较大变化; 随着温度的升高, 吸附效率变化甚微, 说明该吸附反应过程主要受到

物理扩散限制, 要促进吸附效率提高, 应该通过强化搅拌等手段较有效。

3、CMGP-nZVI 对亚甲基蓝的处理是 CMGP 的物理吸附与 nZVI 的吸附、化学还原反应相综合作用的结果。

基金项目

本项目得到了北京科委基金的资助(项目名: 生物质纳米零价铁的制备及其在农田残留农药降解的应用), 特此感谢。

参考文献

- [1] 周殷, 胡长伟, 李建龙. 柚子皮吸附水溶液中亚甲基蓝的机理研究[J]. 环境科学研究, 2008(5): 49-54.
- [2] Georgiou, D. and Aivasidis, A. (2006) Decoloration of Textile Wastewater by Means of a Fluidized-Bed Loop Reactor and Immobilized Anaerobic Bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, **135**, 372-377. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.081>
- [3] Khattri, S.D. and Singh, M.K. (2009) Removal of Malachite Green from Dye Wastewater Using Neem Sawdust by Adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 1089-1094. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.101>
- [4] 张峰振, 杨波, 张鸿, 赵绪新, 刘剑洪. 电絮凝法进行废水处理的研究进展[J]. 工业水处理, 2012(12): 11-16.
- [5] 李山, 张丽娜, 樊君. 环氧氯丙烷改性花生壳吸附水中次甲基蓝的研究[J]. 染料与染色, 2008(2): 49-51.
- [6] Feng, N., Guo, X. and Liang, S. (2009) Adsorption Study of Copper (II) by Chemically Modified Orange Peel. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1286-1292. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.096>
- [7] Suteu, D. and Bilba, D. (2005) Equilibrium and Kinetic Study of Reactive Dye Brilliant Red HE-3B Adsorption by Activated Charcoal. *Acta Chimica Slovenica*, **52**, 73-79.
- [8] Gaikwad, R.W. and Kinldy, S.A.M. (2009) Studies on Auramine Dye Adsorption on Psidium Guava Leaves. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **26**, 102-107. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0016-y>
- [9] Kumar, P.S., Ramalingam, S. and Sathishkumar, K. (2011) Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Cashew Nut Shell as a New Low-Cost Adsorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **28**, 149-155. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0342-0>
- [10] Lien, H. and Zhang, W. (1999) Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles. *Journal of Environmental Engineering*, **11**, 1042-1047. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1999\)125:11\(1042\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:11(1042))
- [11] Tosco, T., Papini, M.P., Viggì, C.C., et al. (2014) Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Groundwater Remediation: A Review. *Journal of Cleaner Production*, **77**, 10-21. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.026>
- [12] 周红艺, 雷双健, 梁思. 纳米级金属铁还原脱氯技术的改进研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(2): 5-10.
- [13] Zhang, M., He, F., Zhao, D., et al. (2011) Degradation of Soil-Sorbed Trichloroethylene by Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles: Effects of Sorption, Surfactants, and Natural Organic Matter. *Water Research*, **45**, 2401-2414. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.028>
- [14] 李杰, 王芳, 杨兴伦, 等. 纳米铁和钡化铁对水体中高氯苯的降解特性[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 692-698.
- [15] 冯丽, 葛小鹏, 王东升, 等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 94-103.
- [16] 颜小星, 柳听义, 王中良. 壳聚糖-纳米零价铁球去除水中二价镉的研究[J]. 天津师范大学学报, 2014, 34(3): 42-46.
- [17] Petala, E., Dimos, K., Douvalis, A., et al. (2013) Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Mesoporous Silica: Characterization and Reactivity for Cr (VI) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, **261**, 295-306. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.046>
- [18] Wang, X., Yang, J. and Zhu, M. (2014) Effects of PMMA/Anisole Hybrid Coatings on Discoloration Performance of Nano Zerovalent Iron toward Organic Dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 937-946. <https://doi.org/10.1016/j.tjice.2013.08.019>
- [19] Meeks, N.D., Smuleac, V., Stevens, C., et al. (2012) Iron-Based Nanoparticles for Toxic Organic Degradation: Silica Platform and Green Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 9581-9590. <https://doi.org/10.1021/ie301031u>
- [20] 梁丽军. 大蒜多糖的提取纯化及生物功能活性研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [21] 刘澜. 改性稻秆吸附剂表征及处理亚甲基蓝溶液的吸附性能研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2011.

-
- [22] Das, J. and Velusamy, P. (2014) Catalytic Reduction of Methylene Blue Using Biogenic Gold Nanoparticles from *Sesbania grandiflora* L. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 2280-2285.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.04.005>
- [23] 刘怡虹, 周廷尧, 胡蓉, 许德超, 彭盛华, 尹魁浩. 贻贝仿生三维石墨烯制备及对亚甲基蓝的吸附[J/OL]. *环境化学*, 2018(11): 1-7.
- [24] Hameed, B.H. and Ahmad, A.A. (2009) Batch Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Garlic Peel, an Agricultural Waste Biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 870-875.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.084>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org