

TiO_2 @GCs 纳米复合微球的制备及其吸附性能

郑佩¹, 白波^{1,2*}, 关卫省¹

(1.长安大学环境科学与工程学院,陕西 西安 710054; 2.中科院西北高原生物研究所,青海 西宁 810001)

摘要 水热合成 TiO_2 @葡萄糖碳微球(TiO_2 @GCs)纳米复合微球。利用 XRD、 N_2 吸附、SEM 以及 EDS 等表征手段对样品进行表征。以酸性品红模拟废水为处理目标,利用响应面优化法(response surface methodology, RSM)对酸性品红吸附影响因素进行了优化,建立以单位吸附量为响应值的二次多项式模型。方差分析表明该模型失拟项不显著,而回归项极其显著。确定吸附的最佳条为 pH=6.0, 吸附剂投加量为 0.23 g/L, 酸性品红初始浓度为 30.0 mg/L。此条件下酸性品红吸附量为 50.24 mg/g,与预测值高度吻合。紫外光激发光催化反应即可有效完成吸附剂的原位再生。

关键词 TiO_2 ; 葡萄糖; 响应面优化; 吸附; 酸性品红

中图分类号 X703.1 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2016.01.020 文章编号:1003-6504(2016)01-0128-06

Adsorption of Acid Fuchsine by Using TiO_2 @GCs Microspheres with Response Surface Methodology

ZHENG Pei¹, BAI Bo^{1,2*}, GUAN Weisheng¹

(1.College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2.Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: A hydrothermal method was developed to prepare hybrid TiO_2 @GCs microspheres. The prepared products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption-desorption isotherms. Response surface methodology (RSM) was used to investigate the optimization of the adsorptive removal of acid fuchsine (AF). A mathematical predictive model was established with the maximum saturated adsorption capacity as response value. Analysis of variance showed that the lack of fit was not significant and the model was significant. The optimal conditions of adsorption were determined by optimized response surface as pH 6.0, the dosage of adsorbent 0.23 g/L, AF initial concentration 30.0 mg/L. Under the optimized conditions, the adsorption capacity reached 50.24 mg/g. A satisfactory goodness-of-fit was achieved between the predictive and the experimental results. Regeneration experiments showed that simple UV radiation could efficiently promote the regeneration of dye-loaded TiO_2 @GCs.

Key words: TiO_2 ; glucose; response surface methodology; adsorption; acid fuchsine (AF)

染料在印染、纺织、制革和造纸等领域的应用十分广泛。染料废水通常毒性大、成分复杂、色度深、碱性强、有机物含量高,严重威胁人类及其他生物的健康^[1]。目前,吸附法是处理染料废水的有效方法之一,其具有过程简单、经济和高效的特点^[2]。已报道的常用吸附剂包括活性炭^[2]、碳纳米管^[3]、黏土矿物^[4]等。然而,吸附过程仅仅实现了目标污染物质的物相转移,并不能达到结构破坏、污染物降解的目的^[5]。更为关键的是

是吸附剂易附饱,需要二次再生。研究证实,将纳米 TiO_2 光催化作用和吸附剂的吸附功能在微纳米尺度上整合,可有效解决传统吸附过程中吸附剂饱和和吸附量有限,吸附剂需要二次再生等问题。

碳微球材料因具有化学稳定性好、孔隙发达、比表面积高、环境友好等特点,被广泛用于吸附^[6]、催化^[7]、滤材^[8]、储能^[9]等领域。近年来,以碳水化合物为前驱物,通过水热合成方法来制备各种尺寸及形貌的碳

《环境科学与技术》编辑部(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期 2015-03-02,修回 2015-04-24

基金项目 国家自然科学基金项目资助(21176031),中央高校基本科研业务费专项项目资金(2103G2291015),中国博士后特别项目资助(201104615)

作者简介 郑佩(1989-),女,博士,主要从事环境工程水污染研究(电子信箱)zhengpei19890220@163.com,* 通讯作者,男,教授,博士,主要从事水污染控制方面的研究(电子信箱)baibochina@163.com。

微球材料已成为研究热点^[10]。葡萄糖是一种重要的碳源,其结构中含有丰富的官能团,作为制备碳微球的原料,受到众多研究者的关注。Demir 等^[11]发现,在 160~180 °C 下对葡萄糖进行水热处理,葡萄糖会发生芳化和炭化反应,制得球核或球形粒子。Liu 等^[6]也证实水热合成的葡萄糖碳微球表面含有大量的—COOH 和—CHO 等官能团,为污染物的吸附提供了便利。

基于上述考虑,本文以葡萄糖为前驱物,水热制备出葡萄糖碳球,然后以四氯化钛作为钛源,水热合成法制备了 TiO₂@GCs 复合微球。以酸性品红废水为处理对象,采用响应面分析 Box-Behnken design(BBD)设计法考察了溶液 pH 值、TiO₂@GCs 复合微球以及酸性品红的初始浓度对吸附量的影响,确定最佳吸附条件。并对吸附剂的再生进行了研究,研究结果对染料污染水体的处理具有重要的参考价值。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:pH211 型数显 pH 计;TDL-60B-W 台式高速离心机;101-AB 型电热鼓风干燥箱;752N 型紫外可见分光光度计。

试剂:葡萄糖、四氯化钛、氢氧化钠、硫酸、酸性品红以及无水乙醇,分析纯,购自西安化学试剂厂。试验用水为蒸馏水。

1.2 复合吸附剂的制备

GCs 制备:称取 3.6 g 葡萄糖溶于 40 mL 蒸馏水中。将该溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中,180 °C 反应 5 h。冷却至室温后,沉淀用蒸馏水和无水乙醇反复清洗 3 次。将得到的深棕色固体 80 °C 烘干 12 h,即得葡萄糖碳球。

TiO₂@GCs 称取 0.1 g 上述葡萄糖碳球至 35 mL 蒸馏水中,超声分散 30 min。量取适量 TiCl₄ 溶液(0.1 mol/L)加入到上述葡萄糖碳球分散液中。磁力搅拌 30 min 后,调节体系 pH 为 9.0。搅拌 1 h 后移至 50 mL 密封高压反应釜中 120 °C 反应 3 h。自然冷却至室温后,沉淀用蒸馏水和无水乙醇反复清洗 3 次,80 °C 恒温干燥 12 h 后即得 TiO₂@GCs 样品。

1.3 样品的表征

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 V3.04 H 型比表面积测定仪,以 He 气为载气,低温(77K)N₂,相对压力 0.01~0.99 下测定样品的吸附-脱附等温线。FE-SEM 谱图采用 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜。XRD 测试在 X'Pert Pro X 射线粉末衍射仪上进行,CuKα 射线,电压 40 kV,电流 40 mA。

1.4 吸附试验

取一定量的复合吸附剂置于烧杯中,加入酸性品红溶液 100 mL,磁力搅拌 2 h,取上层清液用紫外可见分光光度计测定酸性品红在 545 nm 下的吸光度,按标准曲线($y=0.014x-0.010$, $R^2=0.999$) 计算酸性品红剩余浓度。单位平衡吸附量(Q_e , mg/g)和吸附去除率(η)可由下列等式计算得出:

$$Q_e=(C_0-C_e)V/m \quad (1)$$

$$\eta=(C_0-C_e)\times 100\%/C_0 \quad (2)$$

式(1)~(2)中, C_0 和 C_e 分别为酸性品红的初始质量浓度和平衡浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.5 响应面优化试验

Box-behnken design(BBD)是响应面分析法的一种,它是基于球面空间设计,以最少的试验次数对试验条件进行优化的有效方法^[12]。本试验采用 Design Expert 8.0.5.0 软件,利用 BBD 法结合预试验结果,选取溶液 pH 值(X_1)、吸附剂添加量(X_2)、酸性品红初始浓度(X_3)等 3 个影响因素进行试验设计并优化,以吸附量为响应值(Y)。具体试验因素水平及试验方案见表 1 和表 2。由 Design Expert 软件对试验数据进行回归分析,得到二次多元回归模型,并对该模型进行方差分析^[13]:

$$Y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_{12}X_1X_2+\beta_{13}X_1X_3+\beta_{23}X_2X_3+\beta_{11}X_1^2+\beta_{22}X_2^2+\beta_{33}X_3^2 \quad (3)$$

式(3)中 β_0 为常数项, β_1 、 β_2 、 β_3 为线性系数; β_{12} 、 β_{13} 、 β_{23} 为交互项系数; β_{11} 、 β_{22} 、 β_{33} 为二次项系数。

表 1 响应面设计因素及水平
Table 1 Variables and levels for RSM

因素	编码	水平		
		-1	0	1
pH 值	X_1	2.0	4.0	6.0
投加量/g·L ⁻¹	X_2	0.1	0.3	0.5
初始浓度 C_0 /mg·L ⁻¹	X_3	10	20	30

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 中(a)、(b)和(c)分别为 GCs、TiO₂@GCs 复合微球以及 TiO₂ 的 XRD 谱图。由图 1(a)可见 2θ 为 14.8°、29.5°和 42.0°处有衍射峰,说明葡萄糖碳微球是半晶态物质^[14]。负载 TiO₂ 后,29.5°和 42.0°处的吸收峰消失,14.8°的衍射峰左移至 12.7°,并且在 2θ 为 25.5°处出现一个强衍射宽峰,该峰是锐钛矿型 TiO₂ 的(101)晶面的衍射峰。由图 1(b)可见,在 37.8°、48.0°、55.0°、62.7°、70.3°、75.0°处分别出现 6 个新的衍射峰,对比(JCPD. No. 21-1272)发现其分别与锐钛矿

表 2 响应面实验设计及结果
Table 2 BBD design and response values

序号	各因素取值			Y/mg·g ⁻¹
	X ₁	X ₂ /g·L ⁻¹	X ₃ /mg·L ⁻¹	
1	2.0	0.5	20	32.7
2	4.0	0.1	10	32.6
3	6.0	0.3	10	44.2
4	4.0	0.5	10	35.5
5	4.0	0.3	20	40.2
6	2.0	0.3	30	45.6
7	6.0	0.1	20	40.9
8	6.0	0.5	20	38.7
9	4.0	0.3	20	38.4
10	2.0	0.1	20	35.8
11	4.0	0.1	30	43.2
12	2.0	0.3	10	42.0
13	6.0	0.3	30	48.8
14	4.0	0.5	30	34.4
15	4.0	0.3	20	39.3

型 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(215)晶面对应,证实 TiO₂ 已成功加载到葡萄糖碳微球上^[15]。根据谢乐公式 $D=k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta$ (其中 k 为常数取 0.89, λ 为 X 射线波长取 0.154 06 nm, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射角)估算出制得的 TiO₂@GCs 样品中 TiO₂ 粒径分别为(17.4±0.5) nm。

2.2 FE-SEM 和 EDS 分析

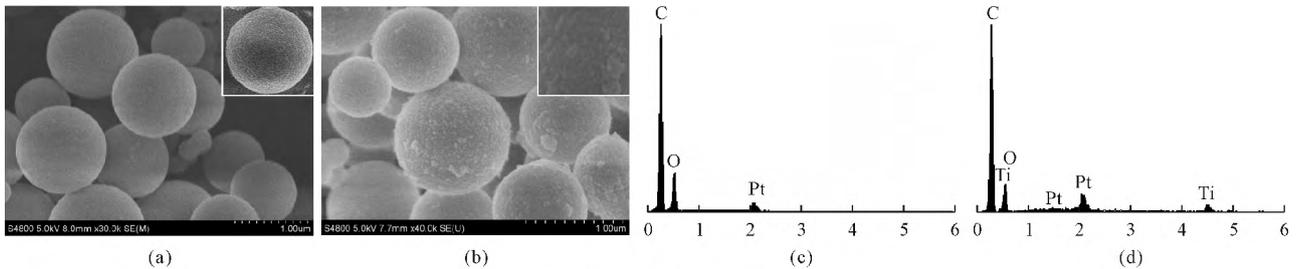


图2 FE-SEM和EDS图
Fig.2 SEM and EDS images for GCs and TiO₂@GCs

2.3 BET 比表面积与孔结构分析

比表面积和孔结构是吸附剂吸附性能优劣的重要指标。图 3 为葡萄糖碳微球以及 TiO₂@GCs 复合微球的 N₂ 吸附-脱附等温线。按照 IUPAC 分类法,GCs 以及 TiO₂@GCs 的吸附等温线属于 IV 型等温线,表明样品具有丰富的介孔结构^[16]。图中观察到 TiO₂@GCs 样品对 N₂ 的吸附等温线在 P/P₀=0.5 左右出现 H3 型滞后环,也证明 TiO₂@GCs 复合吸附剂为介孔材料^[17]。表 2 为 GCs 以及 TiO₂@GCs 复合微球的比表面积及孔结构参数。如表 2 所示,样品孔径均介于 2~50 nm 范围内,属介孔材料。TiO₂@GCs 复合微球的比表面积(72.30 m²/g)约为纯葡萄糖碳微球(16.68 m²/g)的 4.3

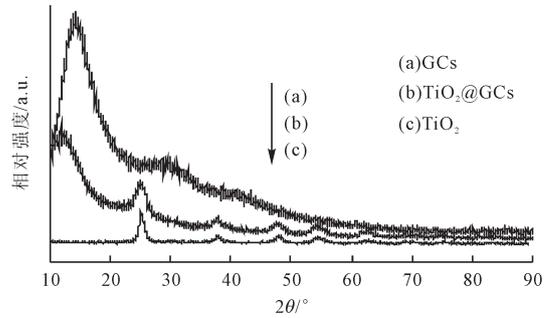


图1 XRD分析
Fig.1 XRD patterns

图 2(a)为葡萄糖经 180 °C 水热 5 h 后的形貌,可看出葡萄糖水热后形成球形度良好的碳微球,分散性好,大小介于 0.5~1.0 μm 之间。由图 2(a)插图可见制得的葡萄糖碳微球表面光洁。图 2(b)为 TiO₂@GCs 的扫描电镜图,可以看出 TiO₂@GCs 保持了葡萄糖碳微球的球形形貌,表面较为粗糙,纳米 TiO₂ 颗粒较均匀地覆盖在 GCs 表面。图 2(b)中插图为高倍下的 TiO₂@GCs 形貌,可看出 GCs 表面仍有空位未被 TiO₂ 覆盖,从而为酸性品红的吸附提供了活性位点。图 2(c)和(d)分别为 GCs 以及 TiO₂@GCs 复合微球的能谱图,可以看出,相比图 2(c)图 2(d)中出现了 Ti 的衍射峰,进一步说明 TiO₂ 已成功加载到葡萄糖碳微球上。

倍。由表 3 可知,GCs 水热负载 TiO₂ 之后,比表面积明显增大,孔结构得到一定改善,为吸附污染物分子奠定了基础。

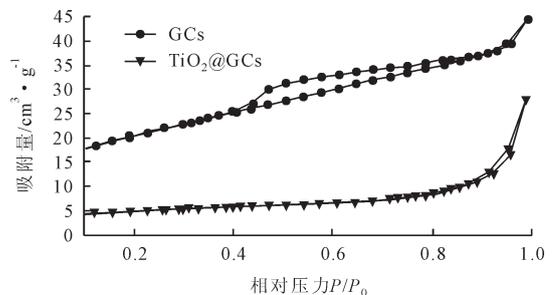


图3 GCs以及TiO₂@GCs的N₂吸附-脱附曲线图
Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of GCs and TiO₂@GCs

表 3 GCs 以及 TiO₂@GCs 的 BET 比表面积和孔结构参数
Table 3 BET and pore-structure data of GCs and TiO₂@GCs

样品	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	孔容/cm ³ ·g ⁻¹	孔径/nm
GCs	16.68	0.043 34	11.1
TiO ₂ @GCs-9.0	72.30	0.068 88	3.8

2.4 响应面优化试验的因素设计及方案

2.4.1 回归模型与方差分析

根据 Box-Behnken 中心组合的试验设计原理,本试验以 Y(吸附量)为响应值,设计 3 因素 3 水平的试验方案。响应面试验设计及结果见表 2。用 Design-Expert 软件对表 2 中的试验结果进行方差分析,结果列于表 4。响应值(Y)与 3 个因素之间的二次多项回归方程为:

$$Y = 39.3 + 2.06X_1 - 1.40X_2 + 2.21X_3 + 0.22X_1X_2 + 0.25X_1X_3 - 2.92X_2X_3 + 3.22X_1^2 - 5.50X_2^2 + 2.63X_3^2 \quad (4)$$

表 4 酸性品红吸附去除率的方差分析结果
Table 4 ANOVA of removal efficiency for AF

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	313.68	9	34.85	29.35	0.000 8
X ₁	34.03	1	34.03	28.66	0.003 1
X ₂	15.68	1	15.68	13.20	0.015 0
X ₃	39.16	1	39.16	32.98	0.002 2
X ₁ X ₂	0.20	1	0.20	0.17	0.696 8
X ₁ X ₃	0.25	1	0.25	0.21	0.665 6
X ₂ X ₃	34.22	1	34.22	28.82	0.003 0
X ₁ ²	38.40	1	38.40	32.34	0.002 3
X ₂ ²	111.69	1	111.69	94.06	0.000 2
X ₃ ²	25.44	1	25.44	21.43	0.005 7
残差	5.94	5	1.19		
失拟项	4.32	3	1.44	1.78	0.379 9
误差	1.62	2	0.81		
和	319.62	14			

注 决定系数 R²=0.981 4,校正决定系数 R_{adj}²=0.948 0。

由表 2 可见,模型决定系数 R²=0.981 4,说明该模型能够解释 98.14%的变异。R²与校正系数 R_{adj}²(0.948 0)均接近于 1,说明该模型预测结果与实际试验结果有着良好的相关性这也可以从图 4 清楚看出。一次项(X₁、X₂、X₃),交互项 X₂X₃和二次项(X₁²、X₂²、X₃²)对结果影响显著(p<0.05),交互项(X₁₂、X₁₃)对吸附量影响不显著。

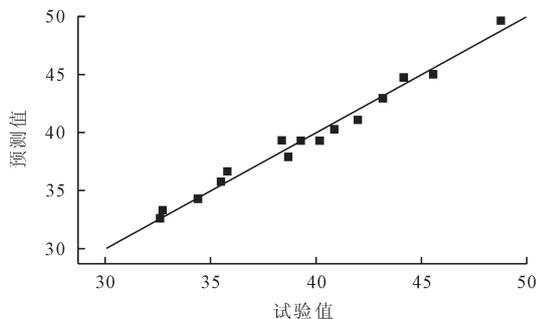


图4 酸性品红吸附量试验值与预测值的比较
Fig.4 Comparison of the predicted and actual values of Q.

2.4.2 回归模型的优化

由于交互项(X₁X₂、X₁X₃)对响应值的影响不显著(p>0.05),故采用手动优化的方法对上述回归模型进行优化,剔除影响不显著的交互项 X₁X₂和 X₁X₃,优化结果见表 5。方程(4)经优化可修正为:

$$Y = 39.3 + 2.06X_1 - 1.40X_2 + 2.21X_3 - 2.92X_2X_3 + 3.22X_1^2 - 5.50X_2^2 + 2.63X_3^2 \quad (5)$$

由表 5 可知,修正后的方程失拟项由 0.379 9 增大到 0.518 6,仍不显著,且模型的 p<0.000 1,极其显著,说明修正后的方程与实际拟合中非正常误差所占比例小,该模型能更好地预测吸附行为^[18]。校正后的 R_{adj}²由 0.948 0 增大为 0.960 0,这表明该模型拟合程度更好,试验误差更小,可用于对 TiO₂@GCs 复合吸附剂吸附酸性品红的吸附试验进行分析和预测。变异值为 2.42%,同样说明试验可信度较高。由响应面的 F 值可知,3 个因素对吸附量影响的顺序为 X₃>X₁>X₂,即初始浓度>pH 值>吸附剂添加量。

表 5 去掉交互项 X₁X₂、X₁X₃ 的优化结果
Table 5 The optimization results after excluding X₁X₂ and X₁X₃

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	313.23	7	44.75	49.02	<0.000 1
X ₁	34.03	1	34.03	37.28	0.000 5
X ₂	15.68	1	15.68	17.18	0.004 3
X ₃	39.16	1	39.16	42.90	0.000 3
X ₂ X ₃	34.22	1	34.22	37.49	0.000 5
X ₁ ²	38.40	1	38.40	42.07	0.000 3
X ₂ ²	111.69	1	111.69	122.35	<0.000 1
X ₃ ²	25.44	1	25.44	27.87	0.001 1
残差	6.39	7	0.91		
失拟项	4.77	5	0.95	1.18	0.518 6
误差	1.62	2	0.81		
和	319.62	14			

注 决定系数 R²=0.980 0,校正决定系数 R_{adj}²=0.960 0。

2.4.3 交互因素的响应面分析

图 5 为酸性品红初始浓度和吸附剂投加量之间的交互作用对酸性品红吸附量的三维响应曲面(图 5(a))和相应的等高线图(图 5(b))。由图 5(a)可知,随着吸附剂添加量的增大,酸性品红的单位吸附量随之增大,这是因为吸附剂投加量越大,为吸附酸性品红提供的吸附面积和吸附位点越多,致使吸附量越大^[19];然而,当吸附剂投加量大于 0.2 g/L 时,吸附平衡时吸附剂的单位吸附量有所下降,即吸附剂的利用率降低。染料初始浓度增大,单位吸附量也增大,这是因为随着酸性品红初始浓度的增加,溶液与吸附剂之间的驱动力增强,染料分子与吸附剂之间的碰撞几率增大,有效碰撞次数增加^[20]。根据图 5(a)中曲面的倾斜度可知,初始浓度对吸附量的影响大于吸附剂添加量的影响。图 5(b)中等高线图表现为椭圆形,说明两因素交互作用明显^[18]。

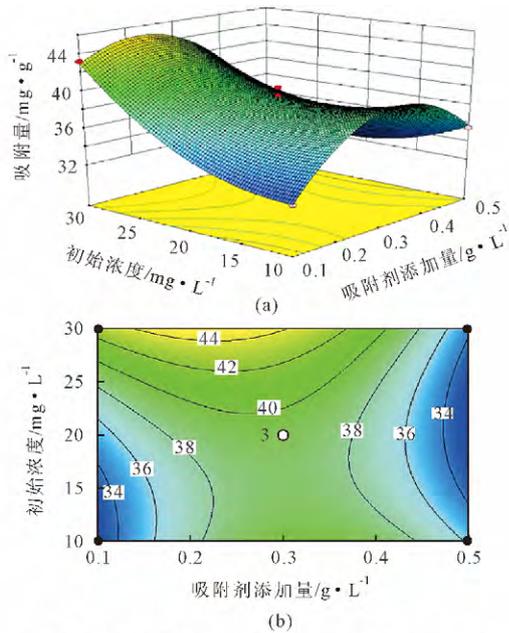


图5 酸性品红初始浓度和吸附剂投加量对吸附量影响的三维曲面和等高线图
Fig.5 Response surface and contour plots for the effect of initial AF concentration and amount of adsorbent

2.4.4 验证试验

利用 Design Expert 软件对回归方程(6)进行求解,在试验的因素水平范围内预测 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 复合吸附剂吸附酸性品红的最佳条件为 $\text{pH}=6.0$, 吸附剂投加量为 0.23 g/L , 酸性品红初始浓度为 30.0 mg/L , 预测吸附量为 50.44 mg/g 。在此条件下进行 3 次验证性试验,测得的酸性品红吸附量的均值为 50.24 mg/g , 与理论预测值误差很小,表明经手动优化后的回归方程对 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 复合吸附剂吸附酸性品红的分析和预测是可靠的。

2.5 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 复合吸附剂的原位再生

再生试验在经上述响应面法优化后的最佳吸附条件下进行,待第 1 次吸附反应平衡之后,将 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 从溶液中离心分离,置于 20 mL 蒸馏水中后开启紫外灯,光氧化降解吸附在 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 上的酸性品红。再生循环趋势如图 6 所示。

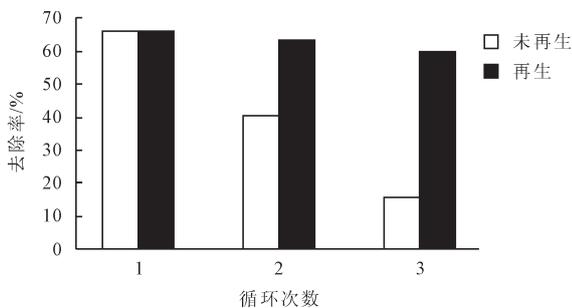


图6 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 复合吸附剂的再生循环图
Fig.6 Regeneration of $\text{TiO}_2@\text{GCs}$

由图 6 可见,相比于最初的吸附率(66.0%),循环使用后吸附剂的吸附效率有所降低。第 3 次循环结束时,未经再生的 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 吸附剂对酸性品红溶液的吸附率下降到 15.7%。其原因在于循环使用后,吸附剂表面的活性位点已被染料分子占据,致使吸附剂的吸附能力减弱^[21]。吸附剂经光催化再生后,去除率降低的趋势并不是十分明显,这是由于 TiO_2 具有光催化能力,在紫外光照射下,价带中的电子吸收紫外光能量跃迁至导带,价带中带正电的空穴迁移到 TiO_2 颗粒表面,与水分子反应生成羟基自由基,该过程可表示如下^[19]:



自由基的氧化能力很强,可催化氧化有机物直至生成 CO_2 为止。此外,葡萄糖碳微球的吸附性能为 TiO_2 光催化反应提供较高的底物浓度,提高反应及再生速率,加快污染物的降解。因此,由于表面 TiO_2 纳米粒子的存在, $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 吸附剂在紫外光下便可再生,且效果良好。

3 结论

(1) 水热合成 $\text{TiO}_2@$ 葡萄糖碳微球($\text{TiO}_2@\text{GCs}$) 纳米复合微球。利用 XRD、 N_2 吸附、SEM 以及 EDS 等表征手段对样品进行表征。结果表明 TiO_2 成功负载到葡萄糖碳微球表面,制得的 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 比表面积较大。

(2) 利用 Design Expert 软件建立的响应面数学模型,其 $p<0.0001$, $R^2=0.9800$,表明模型是显著的。采用响应面法优化 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 吸附处理酸性品红的试验。结果可知,3 个因素对吸附量影响的顺序为:初始浓度> pH 值>吸附剂添加量,最佳吸附条件为: $\text{pH}=6.0$, 吸附剂投加量为 0.23 g/L , 酸性品红初始浓度为 30.0 mg/L , 预测吸附量为 50.44 mg/g , 实测吸附量为 50.24 mg/g , 与预测值误差很小。吸附剂再生试验表明, $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 吸附剂在紫外光下便可再生,且效果良好。

(3) 通过水热合成法制得 $\text{TiO}_2@\text{GCs}$ 复合纳米材料,用于吸附去除水中的 AF,研究可拓展到其他相似结构的复合吸附剂材料,研究结果也为染料废水的吸附处理提供了新的思路。

[参考文献]

- [1] 张平,李科林,仇银燕,等. 稻壳活性炭对活性艳蓝 KN-R 的脱色研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(1): 110-113, 134.
Zhang Ping, Li Kelin, Qiu Yinyan, et al. Decolorization

- study of Reactive Brilliant Blue KN-R by activated carbon from rice husk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(1): 110–113. (in Chinese)
- [2] Wang L, Zhang J, Zhao R, et al. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Desalination*, 2010, 254(1/2/3): 68–74.
- [3] Yu J G, Zhao X H, Yang H, et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes[J]. *Science of the Total Environment*, 2014(482): 241–251.
- [4] Auta M, Hameed B H. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014(237): 352–361.
- [5] 武荣成, 曲久辉. 用铁酸盐型磁性吸附剂去除偶氮染料酸性红 B[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(3): 235–239.
Wu Rongcheng, Qu Jiuhui. Removal of azo dye Acid Red B (ARB) by magnetic ferrite adsorbents[J]. *China Environmental Science B*, 2003, 23(3): 235–239. (in Chinese)
- [6] Liu S, Sun J, Huang Z. Carbon spheres/activated carbon composite materials with high Cr(VI) adsorption capacity prepared by a hydrothermal method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010(173): 377–383.
- [7] Wang W, Ding G, Jiang T, et al. Facile one-pot synthesis of V₂O₅@C catalysts using sucrose for the direct hydroxylation of benzene to phenol[J]. *Green Chemistry*, 2013(15): 1150–1154.
- [8] Matilainen A, Vieno M, Tuhkanen T. Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal[J]. *Environmental International*, 2006(32): 324–31.
- [9] Liang X, Wen Z, Liu Y, et al. Highly dispersed sulfur in ordered mesoporous carbon sphere as a composite cathode for rechargeable polymer Li/S battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2011(196): 3655–3658.
- [10] 谭腾飞, 闫碌碌, 廉优芬, 等. 氨基功能化碳材料的水热制备及其对活性艳红 K-2BP 的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(10): 4122–4128.
Tan Tengfei, Yan Lulu, Lian Youfen, et al. Adsorption of Reactive Brilliant Red K-2BP on amino-functionalized carbon materials prepared from hydrothermal carbonization of glucose[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(10): 4122–4128. (in Chinese)
- [11] Demir Cakan R, Baccile N, Antonietti M, et al. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(3): 484–490.
- [12] 陈颖, 杨朝晖, 李小江, 等. 茶树菇废菌体对水中 Cr(VI) 吸附的响应面优化及机理研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(8): 1593–1600.
Chen Ying, Yang Zhaohui, Li Xiaojiang, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by waste *Agrocybe aegerita*: optimization and mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(8): 1593–1600. (in Chinese)
- [13] Mohammadi M M, Vossoughi M, Feilzadeh M, et al. Effects of electrophoretic deposition parameters on the photocatalytic activity of TiO₂ films: optimization by response surface methodology[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2014(452): 1–8.
- [14] Zhao J, Wang F, Pan F, et al. Enhanced pervaporation dehydration performance of ultrathin hybrid membrane by incorporating bioinspired multifunctional modifier and TiCl₄ into chitosan[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(446): 395–404.
- [15] Lei X F, Xue X X, Yang H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2014(321): 396–403.
- [16] 谭雪梅, 吉芳英, 傅敏, 等. ZnCl₂/CuCl₂ 复合活化剂制备污泥活性炭及其分形研究[J]. *环境工程*, 2012, 30(3): 85–88.
Tan Xuemei, Ji Fangying, Fu Min, et al. Preparation and fractal research of activated carbon from sludge with ZnCl₂/CuCl₂ as activating agent[J]. *Environmental Engineering*, 2012, 30(3): 85–88. (in Chinese)
- [17] J A Díaz, M Martínez Fernández, A Romero, et al. Synthesis of carbon nanofibers supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch process[J]. *Fuel*, 2013(111): 422–429.
- [18] 花莉, 彭香玉. 响应面优化石油降解菌配比及降解条件研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(12): 148–153.
Hua Li, Peng Xiangyu. Optimization of hydrocarbon-degrading bacterial group ratio and study on its degrading conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(12): 148–153. (in Chinese)
- [19] Pei Z, Kaiqiang Z, Yu D, et al. Adsorption of Organic Dyes by TiO₂@yeast-carbon composite microspheres and their in situ regeneration evaluation[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [20] Chen L, Bai B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO₂@yeast microspheres[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(44): 15568–15577.
- [21] Kyzas G Z. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions[J]. *Materials*, 2012, 5(10): 1826–1840.