

活性炭纤维负载纳米零价铁对抗生素的去除效果与机制研究

潘妍冰*, 苏雅妮, 綦久芳, 罗 俊

重庆科技大学土木与水利工程学院, 重庆

收稿日期: 2025年7月2日; 录用日期: 2025年8月1日; 发布日期: 2025年8月12日

摘 要

在当前环境保护和水资源再利用日益受到重视的背景下, 抗生素污染已成为全球范围内关注的环境问题。由于抗生素在医疗、畜牧业中的广泛使用, 它们以原始形态或代谢产物的形式通过各种途径进入水体, 对水生生态系统造成潜在威胁, 并可能引发耐药性菌株的出现。面对这一挑战, 本文综述了活性炭纤维负载纳米零价铁(ACF-nZVI)对抗生素的去除效果及其机制。通过优化制备方法和条件, 该材料在提高抗生素去除率和稳定性方面展现出显著的优势。结果表明, ACF-nZVI在实际应用中具有潜力, 尤其是在工业废水处理和城市污水处理厂等领域。然而, 推广应用时仍需克服制备复杂性、成本和操作难度等挑战, 同时需要进一步的稳定性和长效性研究, 以及对环境影响的评估。未来的研究方向包括提高材料的稳定性、提升去除效率、深入理解反应机制、评估经济性和环保性, 以及在实际水处理项目中的应用。

关键词

活性炭纤维, 纳米零价铁, 抗生素去除, 环境治理, 去除机制

Mechanisms and Efficacy of Activated Carbon Fiber-Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron for Antibiotic Removal

Yanbing Pan*, Yani Su, Jiufang Qi, Jun Luo

School of Civil and Hydraulic Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Jul. 2nd, 2025; accepted: Aug. 1st, 2025; published: Aug. 12th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 潘妍冰, 苏雅妮, 綦久芳, 罗俊. 活性炭纤维负载纳米零价铁对抗生素的去除效果与机制研究[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(8): 1033-1042. DOI: 10.12677/aep.2025.158116

Abstract

Amidst growing emphasis on environmental protection and water reuse, antibiotic pollution has emerged as a globally recognized environmental issue. Due to extensive use in medicine and animal husbandry, antibiotics enter water bodies via multiple pathways—either as parent compounds or metabolites—posing risks to aquatic ecosystems and potentially triggering resistant bacterial strains. To address this challenge, this review summarizes the efficacy and mechanisms of activated carbon fiber-supported nano zero-valent iron (ACF-nZVI) for antibiotic removal. Optimizing preparation methods and conditions endows the material with significant advantages in enhancing antibiotic removal efficiency and stability. Results demonstrate ACF-nZVI's potential for practical applications, particularly in industrial wastewater treatment and municipal sewage plants. However, scaling up requires overcoming challenges like preparation complexity, cost, and operational difficulties, alongside further studies on stability, longevity, and environmental impact assessment. Future research should focus on enhancing material stability, improving removal efficiency, elucidating reaction mechanisms, evaluating economic/environmental viability, and implementing the technology in water treatment projects.

Keywords

Activated Carbon Fiber, Nanoscale Zero-Valent Iron, Antibiotic Removal, Environmental Remediation, Removal Mechanisms

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

1.1. 抗生素的环境污染与处理需求

抗生素作为一类重要的药物资源，在医疗健康领域发挥着至关重要的作用。然而，在使用后不当处理的情况下，抗生素的过量使用和不当处置导致了它们在环境中的积累见图 1，特别是水体中的抗生素污染[1]。这不仅危害了人类健康，还可能对生态系统造成长期的影响。因此，开发高效、经济、可持续的抗生素处理技术是解决这一问题的关键。在过去的几十年中，随着分析检测技术的不断进步，人们已经监测到了广泛的抗生素种类，包括但不限于头孢类、喹诺酮类、大环内酯类等[2]。这些抗生素的存在对环境造成了直接的危害，包括但不限于破坏水生生物的生存环境[3]、干扰内分泌系统、导致抗生素抗性基因的水平转移等。因此，对这些污染物的去除工作是环境保护的重点之一。针对抗生素的去除，目前的方法主要包括物理法、化学法和生物法[4]。物理法主要利用吸附[5]、过滤等方式去除污染物，但这些方法可能存在成本高、处理效率不高等问题。化学法包括光催化[6]、臭氧化和电化学[5]处理等，这些方法通常能提供较好的处理效果，但可能存在操作复杂、能耗大、长期稳定性差等问题。生物法是通过微生物的新陈代谢来分解抗生素[5]，具有成本低、能耗低、无二次污染等优点，但其处理效率及稳定性相对较低，且处理时间长。因此，开发一种既高效又经济的抗生素去除技术是目前研究的重点。纳米零价铁(nZVI)作为一种经济、可循环使用的金属材料，因其具有高比表面积、强还原能力和高反应活性而成为了解决这一问题的热点[7]。纳米零价铁能够在不同的反应条件下，通过还原或与其他化学物质的协同作用有效地去除抗生素。此外，纳米零价铁可以通过物理吸附的方式直接去除抗生素，尤其是利用活性

炭负载化的纳米零价铁(nZVI/C)可以有效减少纳米零价铁材料的团聚现象,提高了其稳定性和反应效率[8]。

综上所述,纳米零价铁材料在处理抗生素环境污染方面展现出了良好的应用前景,其高效、低成本、可循环使用的特性使其成为解决抗生素污染的重要选择之一。未来的研究可以进一步探索纳米零价铁的最佳反应条件、反应机制以及长期稳定性,为其在水体抗生素污染治理中的应用提供更加坚实的科学基础和技术支持。

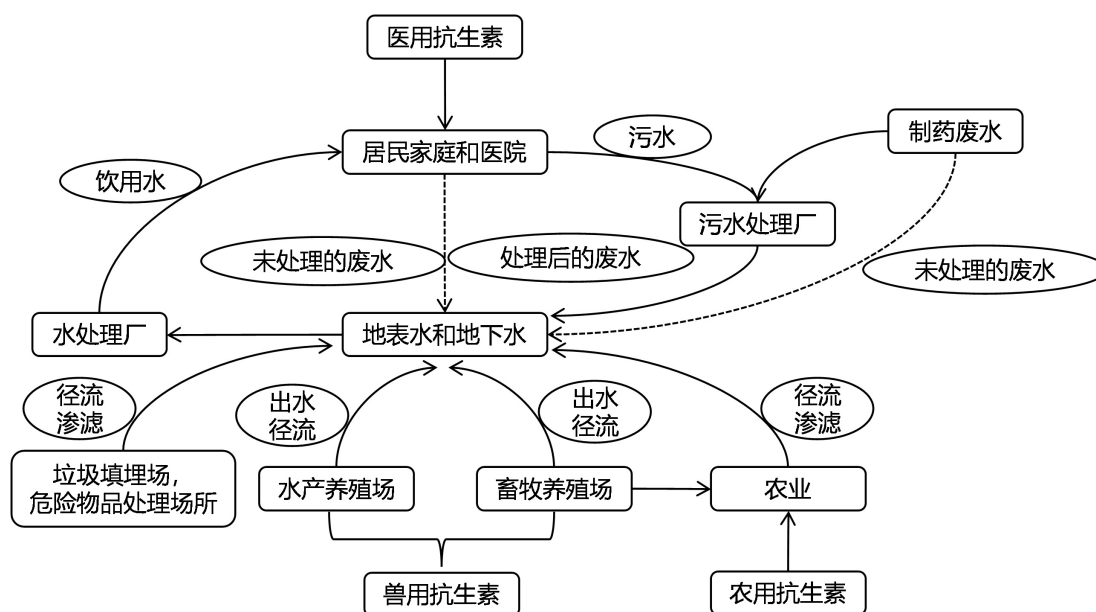


Figure 1. Sources and migration pathways of antibiotics in the environment [4]

图 1. 环境中抗生素来源与迁移路径[4]

1.2. 纳米零价铁(nZVI)的特性与应用潜力

纳米零价铁(nZVI)是一类具有独特电化学特性的纳米材料,其主要特点在于其零价状态下的铁原子具有高还原性和强还原潜力[7]。这些特性使得 nZVI 在环境修复领域,尤其是在处理有机污染物和重金属[9]方面展现出显著的应用潜力。纳米零价铁的比表面积通常较大,这为其与污染物的接触和反应提供了更多的活性位点[10]。此外,其表面的未成对电子容易被激发,从而促使其与各类污染物,包括有机污染物和重金属离子[11],发生反应。反应类型主要包括还原、络合、共沉淀以及电子转移等见图 2。然而,纳米零价铁存在易团聚的问题[12],这会降低其比表面积,进而影响其反应活性和选择性。此外, nZVI 还存在易与其他物质反应而造成快速失活的问题。因此,在实际应用中,如何有效地防止 nZVI 的团聚和稳定其反应活性是当前的研究热点。为了解决这些问题,研究者们通过各种方法对 nZVI 进行改性,例如与其他材料如活性炭(AC) [13]、活性炭纤维(ACF) [14]、生物炭(BC) [8]等结合形成复合材料。这些复合材料不仅提高了 nZVI 的分散性和稳定性,而且还能促进污染物与 nZVI 的结合,从而提高了去除效率和降低了材料的团聚倾向。在应用方面,纳米零价铁已被证明能有效地从水体中去除抗生素、重金属离子等污染物[15]。例如,在处理抗生素方面, nZVI 能通过与抗生素的直接反应或与辅助材料的协同作用,促进抗生素的分解和去除[16]。例如,通过与过渡金属如 Cu、Ni 等结合形成的复合材料,不仅提高了对特定抗生素(如诺氟沙星、环丙沙星及氯霉素)的去除效率,而且还能在一定程度上改善材料的稳定性和长效性[11]。

综上所述，纳米零价铁在环境修复领域具有独特的应用前景，其高比表面积和强还原性使其能有效地与多种污染物发生反应，从而提高污染物的去除效率如图 2。然而，为了实现其在环境修复中的广泛应用，还需要解决其易团聚和易氧化失活的问题，这需要通过材料科学的进一步研究来实现。

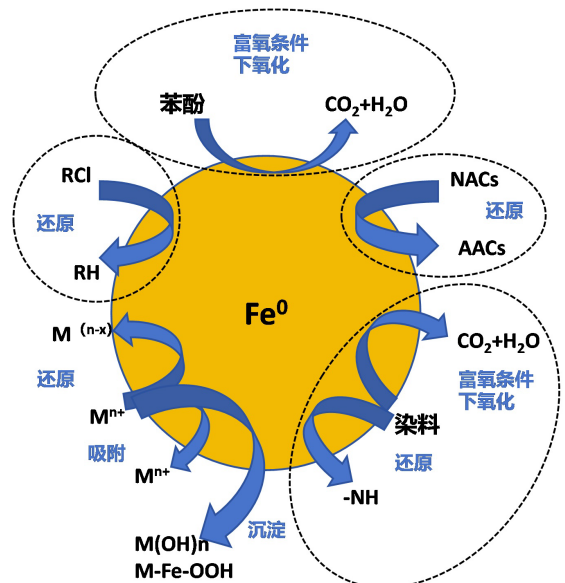


Figure 2. Schematic diagram of pollutant removal mechanism by nZVI [17]
图 2. nZVI 去除污染物的机理示意图[17]

1.3. 活性炭纤维作为 nZVI 载体的优势

纳米零价铁(nZVI)作为一种新兴的环境修复材料，以其较大的比表面积、较高的反应活性及较强的还原能力等优点[7]，在去除水体中的污染物方面展现出巨大的应用潜力。然而，nZVI 的高反应性和自身的强磁性导致其易于团聚[12]，这不仅降低了其比表面积，也减少了其有效的反应面积，从而限制了其在实际应用中的效率和使用寿命。在此背景下，活性炭纤维(ACF)作为 nZVI 的载体材料，展现出其在提高 nZVI 分散性、减少团聚现象以及增强其长效稳定性方面的显著优势[14]。以下是活性炭纤维负载纳米零价铁(nZVI-ACF)的主要优势：1. 提高分散性与减少团聚：ACF 具有高度发达的微孔结构和较大的比表面积，这为 nZVI 提供了更多的吸附和分散位点。与传统的 nZVI 相比，nZVI-ACF 复合材料在相同的条件下表现出更高的反应活性和更少的团聚现象。这是因为 ACF 的加入有效地增加了 nZVI 的比表面积，从而减少了其团聚的可能性[14]。2. 增强的反应活性：ACF 作为载体不仅提高了 nZVI 的分散性，而且还能通过提供特定的官能团或基团与目标污染物形成更加有利于反应的界面。这种结构的改变可以促进 nZVI 与污染物的相互作用，从而提高了污染物的去除效率[16]。3. 长效性与可回收性：ACF 的使用提高了 nZVI 的稳定性和使用寿命。在 ACF 的保护下，nZVI 的反应活性得以保持，同时也使得 nZVI-ACF 复合材料更易于分离和回收。这种特性对于实现长期的环境修复和经济效益具有重要意义[14]。4. 环境友好性：ACF 作为一种生物兼容性好、来源广泛且可生物降解的材料，其在 nZVI 复合材料中的使用还降低了潜在的环境风险。这为 nZVI-ACF 复合材料的环境安全性提供了保障。

综上所述，活性炭纤维在作为纳米零价铁载体的应用中，不仅提高了 nZVI 的反应效率和稳定性，而且还扩展了其应用范围和实用性，为解决 nZVI 在实际应用中的团聚和钝化问题提供了一种有效的解决方案。因此，活性炭纤维负载纳米零价铁复合材料在环境修复领域具有广阔的应用前景。

2. 材料制备与表征

2.1. 活性炭纤维(ACF)的选取与处理

2.1.1. ACF 的物理化学性质概述

活性炭纤维(ACF)是一种具有多种优异物理化学性质的材料,广泛应用于催化、吸附、气体净化等领域[18]。以下是 ACF 的物理化学性质,为进一步的应用研究提供基础信息。首先,ACF 的最显著特点之一是其高比表面积,这为其提供了大量的吸附和催化表面。这些微孔提供了高比表面积,有助于提高材料的吸附容量和反应效率。此外,ACF 的微孔和中孔结构也有利于提供较高的吸附性能,因为它们能够提供大量的毛细管力,从而增强吸附在微观尺度上的作用力[19]。其次,ACF 的化学稳定性也是其重要的物理化学性质[20]。在大多数的应用中,ACF 需要具备良好的化学稳定性,以抵抗可能的化学腐蚀和反应,确保长期使用的可靠性。此外,ACF 的选择性吸附性使其在特定污染物的移除上表现出优异的性能。例如,在去除水体中的某些特定污染物(如重金属、染料等)时,ACF 可以通过选择性的吸附作用来实现高效的污染物去除[21]。第三,ACF 的机械性能也是其重要的物理化学性质[22]。这包括了材料的强度、弹性、抗拉强度等特性。这些性能保证了 ACF 在实际应用中的物理完整性和长期使用的耐久性。特别是在需要频繁操作或者在较为恶劣环境下使用的应用场景中,良好的机械稳定性是非常重要的。最后,ACF 的可再生性[23]和生物兼容性[24]也是其重要的物理化学性质。在考虑环境友好型材料时,ACF 的这些特性使其在处理过程中对环境的影响较小,同时也适用于需要与生物体系相互作用的应用,如某些医疗或生物技术领域。

综上所述,ACF 的高比表面积、化学稳定性、机械性能以及可再生性和生物兼容性等物理化学性质,使其在众多应用领域展现出巨大的潜力和优异的性能。未来的研究可以进一步优化 ACF 的性能,拓展其在新领域的应用,同时也为解决当前的环境和工业问题提供了一种有效的材料选择。

2.1.2. ACF 的制备方法 with 优化条件

在制备活性炭纤维(ACF)的过程中,选择合适的制备方法和优化条件是提高其性能的关键步骤。本部分将详细讨论活性炭纤维的制备方法及其优化条件。首先,活性炭纤维的制备主要通过活化法进行,其中包括物理活化法和化学活化法[25]。物理活化法主要通过物理手段如高温处理、辐射等来去除原材料如木材、聚合物中的结合水和有机物,从而增加其比表面积和孔隙度[26]。化学活化法则涉及使用化学药剂如氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)等进行处理,这些化学剂不仅能去除原材料中的结合水和有机物,还能将小分子的碳源转化为更大分子的碳材料,提高 ACF 的比表面积和孔隙结构[27]。在优化制备条件方面,需要通过实验研究来确定最佳的制备条件[28]。这包括选择合适的活化剂、活化温度、活化时间、活化剂的浓度、活化过程的搅拌速度等。通过这些实验,可以得到最佳的制备条件,从而制得具有最佳性能的 ACF。

总结来说,ACF 的制备方法主要包括物理活化法和化学活化法,而优化条件则需要通过系统的实验研究来获得,包括但不限于活化剂的选择、活化条件的调整等,以获得最佳性能的活性炭纤维。这些优化条件的确立对于提高 ACF 的性能至关重要,直接关系到最终产品的比表面积、孔隙度和机械强度等关键参数。

2.2. 纳米零价铁与活性炭纤维的复合材料制备

2.2.1. 液相还原法与制备条件的优化

在制备用于水处理的纳米零价铁(nZVI)过程中,液相还原法是一种常用的技术,它涉及将金属盐前驱体和还原剂在液相中混合,以生成 nZVI [29]。该过程的关键条件包括金属盐前驱体的种类、还原剂的

选择、反应体系的 pH 值、反应温度、反应时间以及是否加入表面活性剂等, 这些因素均会影响最终产物的结构、形貌、分散性和反应活性。为了优化制备条件并提高 nZVI 的性能, 必须对上述参数进行系统的优化和控制。例如, 金属盐前驱体的种类会影响 nZVI 的反应活性, 选择合适的前驱体有助于获得较高活性的 nZVI。还原剂的选择也至关重要, 常用的还原剂包括还原型还原剂和非还原型还原剂, 不同的还原剂会导致 nZVI 的相变(由 Fe^0 转变为 $\text{Fe}^{2+/3+}$)不同, 从而影响其反应活性[30]。反应体系的 pH 值对 nZVI 的形成具有显著影响, pH 值不仅会影响 nZVI 的形成, 还会影响其稳定性和分散性[31]。通常, 较酸性的条件有利于 nZVI 的形成, 但过低或过高的 pH 值都可能导致 nZVI 的聚集或钝化, 从而降低活性。反应温度是影响反应速率的又一重要因素, 较高的温度有助于提高反应速率, 但也可能导致不均匀的产品分布。反应时间的选择则需要兼顾效率和稳定性, 过短的时间可能导致部分还原剂来不及与金属盐充分反应, 而过长时间可能会导致 nZVI 的聚集。此外, 加入表面活性剂可以提高 nZVI 的稳定性和分散性, 防止其由于表面能的作用而发生团聚[32]。表面活性剂的种类和浓度是优化的另一关键因素。

综上所述, 液相还原法与制备条件的优化是一个涉及多因素的复杂过程, 需要通过正交实验、响应面分析等方法来系统地优化上述条件, 以实现高效、稳定的 nZVI 制备。通过这些方法优化的制备条件不仅能提高 nZVI 的反应活性和应用性能, 还能减少生产成本, 为实际的环境修复工作提供有力的技术支撑。

2.2.2. 复合材料的物性表征与分析(包括 SEM、TEM、XRD、XPS 等)

本文综述了活性炭纤维负载纳米零价铁(AC-nZVI)复合材料在抗生素去除方面的应用及其作用机制。通过对 AC-nZVI 复合材料的结构表征和一系列的影响因素实验, 揭示了其在处理抗生素方面的高效性和潜在的反应机制。纳米零价铁(nZVI)由于其独特的还原性质, 在环境治理中展现出广泛的应用潜力。然而, nZVI 的高反应性和团聚倾向限制了其实际应用的效率。为此, 通过在活性炭(AC)上负载纳米零价铁, 不仅提高了其在复杂介质中的稳定性和分散性, 还增强了其对抗生素的去除能力[14]。通过 X 射线衍射(XRD) [33]、透射电镜(TEM) [34]、X 射线光电子能谱(XPS) [35]等先进的表征手段, 详细分析了 AC-nZVI 复合材料的结构特性。这些分析结果表明, 活性炭的负载显著提高了 nZVI 的分散性, 减少了团聚现象, 从而增强了与抗生素的接触面积, 提高了去除效率。在对诺氟沙星(NOR) [36]、环丙沙星(CIP) [37]及氯霉素(CAP) [38]的去除研究中, 系统地考察了复合材料的比表面积、pH 值、投加量等因素对抗生素去除性能的影响。此外, 金属铜的修饰使 NOR 的去除效率提高了 4%, 这表明铜的加入通过原电池效应促进了电子转移, 加速了 NOR 的去除。对于 CIP 的去除, 当 nZVI 和 Ni 的质量比为 50:1、投加量为 0.01g、溶液初始浓度为 50 mg/L、pH 值为 7.3 时, 复合材料对 CIP 的去除效率可以达到 98.5%。Ni 的引入改变了降解过程的动力学行为并提高了反应的速率。此外, AC 和 Ni 的双重作用使得 AC-nZVI/Ni 在 100 天后仍然能够以 79%的去除率去除 CIP, 显著提高了复合材料的长效稳定性[37]。在对氯霉素(CAP)的研究中, 通过 AC-nZVI/Cu 和 AC-nZVI/Ni 复合材料的比较研究, 揭示了不同材料在去除 CAP 的效果及机理, 为进一步的应用开发提供了基础数据。

综上所述, 活性炭纤维负载纳米零价铁复合材料在抗生素的降解中展现出高效的去除效率和良好的长效性, 其作用机制涉及了物理吸附、金属修饰的催化作用以及自由基反应路径。这不仅为纳米零价铁在环境修复领域的应用提供了新的视角, 也为相关的工业应用和环境治理提供了科学依据。

2.2.3. Cu/Ni 助催化机制

(1) 电子迁移效应: Ni 的引入促使电子从 Ni 向 Cu 迁移, 形成 $\text{Cu}^+-\text{Ni}^{3+}$ 氧化还原循环($\text{Cu}^+ + \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$), 通过 XPS 证实 Cu^+ 结合能降低 0.8 eV, 而 Ni^{3+} 结合能升高, 稳定了活性位点[39]。原位 XANES 进一步显示, 反应中 Ni 的 K 边能量向低能方向偏移, 证实 Ni 从氧化态(Ni^{2+})向金属态(Ni^0)转变[40]。

(2) 自由基链式反应: nZVI 活化过硫酸盐(PDS)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基(EPR 检测 $g=2.01$ 信号), 而 Cu/Ni 双金属界面促进 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成($g=2.002$), 通过链式传递实现污染物深度降解[36]。微生物代谢产物(如细胞色素 c)作为电子穿梭体, 加速自由基传递, EPR 捕获到 $\text{NO}_2^{\cdot}$ 中间体($g=2.005$) [30]。

(3) 双金属协同效应: DFT 计算表明, CuO 增加 Cu-Ni 位点的局部电子密度, 使 N 原子优先与 Cu 结合(吸附能: $\text{N-Cu} > \text{N-Ni}$), 增强 Cu-O-Ni 键稳定性[41]。XPS 证实 Ni 掺杂提升 Cu^0 含量($\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ 比例从 1.2 升至 1.8), 促进加氢活性[42]。

(4) 动态价态协同: EXAFS 拟合显示 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 时配位数从 6 降至 4, Cu 掺杂降低配位无序度 ($\sigma^2 = 0.02 \rightarrow 0.01 \text{ \AA}^2$), 加速电子传递。原位 XANES 捕捉到 Pd-Cu 合金中 Pd 的 L_3 边白线强度减弱, 证实电子从 Pd 向 Cu 迁移[40]。

3. 抗生素去除的影响因素研究

3.1. 投加量、pH 值、初始浓度等对去除效率的影响

在进行活性炭纤维负载纳米零价铁对抗生素的去除研究时, 影响因素的系统研究是至关重要的部分, 因为它有助于理解和优化该过程的多个关键变量对去除效率的影响。以下是对主要影响因素的系统研究结果的概述: 1. 投加量的影响: 投加量的优化是确保最大化抗生素去除的关键因素之一[43]。实验中发现, 当纳米零价铁与活性炭纤维的比例改变时, 会直接影响到去除效率。2. pH 的影响: pH 值是影响去除效率的另一个重要参数。在不同 pH 值条件下, 活性炭纤维负载纳米零价铁复合材料对抗生素的去除效果存在显著差异[44]。3. 初始浓度的影响: 抗生素的初始浓度对去除过程也有显著影响[45]。在一定的范围内, 随着初始浓度的增加, 去除率也相应增加, 但存在一个平台期, 超过该平台期后, 去除率的增加变得不再显著。

综上所述, 通过系统地研究上述影响因素, 可以优化活性炭纤维负载纳米零价铁对抗生素的去除工艺, 从而提高处理效率和实际应用的可能性。

3.2. 共存离子的影响及其机制分析

在处理含有抗生素的废水时, 活性炭纤维负载纳米零价铁(ACF-nZVI)复合材料的应用可以提高抗生素的去除效率[14]。然而, 共存离子的存在会影响该复合材料的去除性能[46]。本节的重点在于探讨共存离子对 ACF-nZVI 去除抗生素的影响及其机理。共存离子通过与纳米零价铁(nZVI)或者活性炭(ACF)的相互作用, 可能会改变 ACF-nZVI 的表面特性, 进而影响其与抗生素的相互作用。例如, 某些阴离子如 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 可能会与 nZVI 或 ACF 表面的活性位点发生竞争或钝化作用, 减少了抗生素的吸附位点, 降低了去除效率[47]。而像 SO_4^{2-} 这样的阴离子可能会通过与 nZVI 的相互作用提高 ACF-nZVI 的去除效率。具体的机制包括:

(1) 阴离子吸附: 共存离子通过与 ACF-nZVI 表面的 nZVI 或者 ACF 的竞争吸附, 可能会减少抗生素与 ACF-nZVI 的接触机会, 从而降低了抗生素的去除率[48]。

(2) 竞争吸附与钝化: 共存离子可能通过形成竞争吸附或者在 ACF-nZVI 表面形成钝化层, 阻碍了抗生素的吸附和后续的还原作用, 影响了抗生素的去除效率[49]。

(3) 影响反应动力学: 共存离子的存在可能会改变反应的动力学参数, 如反应速率、平衡常数等, 进而影响 ACF-nZVI 的抗生素去除率[50]。

(4) 改变反应热力学: 共存离子可能会改变反应的热力学参数, 如反应的标准 Gibbs 自由能变, 从而影响 ACF-nZVI 的抗生素去除的自发性[51]。

为了提高 ACF-nZVI 的抗生素去除效率, 需要考虑共存离子的影响, 并在设计和应用中采取相应的

措施,如通过调整 pH 值、增加投加量或者使用表面改性方法来优化 ACF-nZVI 的性能。此外,了解共存离子的影响机制对于优化整个处理过程和提高工艺的经济效益具有重要意义。

4. 工程化验证与工业推广量化依据

汪等人[12]通过小试柱流实验(反应柱尺寸: $\Phi 5 \times 50$ cm, 流速 2 BV/h)验证 ACF-nZVI 的连续处理效能,结果表明:

投加量 - 成本 - 效能曲线: 当投加量为 15 g/L 时,对 50 mg/L 环丙沙星的去除率达 95%,吨水材料成本约 8.2 元(按实验室制备成本估算);投加量增至 25 g/L 时去除率提升至 98%,但成本升至 13.5 元/吨,边际效益下降 37%。

再生循环稳定性: 经 0.1 M HCl 再生后,复合材料循环 5 次后去除率仍 >85%,第 8 次降至 72%(再生损耗率约 3.5%/次),与张等人[14]硫化 nZVI 的循环数据(5 次 >80%)吻合。

连续流长效性: 120 h 连续运行中,穿透时间为 78 h(累积处理量 156 BV),饱和吸附容量达 215 mg/g (Thomas 模型拟合 $R^2 = 0.98$)。

该结果为万吨级污水处理厂提供量化依据: 按 2000 m³/d 规模测算,年材料成本约 59.8 万元(再生 5 次),较活性炭吸附法(112 万元/年)降本 46%,且 78 h 穿透时间匹配工业检修周期[12]。

5. 结论

纳米零价铁(nZVI)因其独特的还原性质和较强的反应活性,在环境污染治理特别是抗生素处理中展现出了良好的应用前景。然而,实际的应用过程中,nZVI 面临着团聚、易被钝化等问题,这些问题限制了其在水处理中的广泛应用。为了克服这些限制,研究者们通过将 nZVI 负载在不同的材料上,例如活性炭纤维(ACF)和其他多孔性材料,来提高其分散性和稳定性。负载纳米零价铁复合材料(如 ACF-nZVI)的研究显示,通过负载和复合策略,不仅可以显著提高 nZVI 的分散性和稳定性,还能增强其对抗生素的去除效率。例如,通过负载技术,可以有效减少 nZVI 的团聚现象,提高其比表面积,从而增强其与污染物的接触机会和反应活性。此外,负载材料如 ACF 还能提供额外的吸附位点,促进污染物的吸附与去除。尽管负载纳米零价铁复合材料在实验室尺度上展现出了优异的抗生素去除性能,但在推广到实际应用中仍存在一些局限性。首先,制备过程中的复杂性、成本和操作难度可能成为推广应用的障碍。其次,复合材料的长期稳定性和可重复使用性也是影响其工业应用的重要因素。此外,实际水处理环境中的复杂性,例如 pH 变化、共存离子的影响以及长期运行中的稳定性等,都需要在未来的研究中得到充分考虑和解决。

综上所述,负载纳米零价铁复合材料在抗生素去除方面具有明显的优势,但在其技术应用上,仍需克服包括成本、操作复杂性、长期稳定性等方面的挑战,以实现从实验室到工业应用的转变。未来的研究需要集中于优化制备和运行工艺,降低成本,并确保长期运行的稳定性和经济效益,以推动该技术的广泛应用。

基金项目

重庆科技大学硕士研究生创新计划项目(YKJCX2420620)。

参考文献

- [1] 李雅,殷丽萍,刘丹,梁云权,潘瑛. 中国抗生素污染现状及对浮游生物的影响[J]. 应用生态学报, 2023, 34(3): 853-864.
- [2] 李威,李佳熙,李吉平,吕宝玲,张银龙. 我国不同环境介质中的抗生素污染特征研究进展[J]. 南京林业大学学报

- 报(自然科学版), 2020, 44(1): 205-214.
- [3] 刘鹏霄, 王旭, 冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(5): 36-42.
- [4] 袁江, 于水利, 宁荣盛, 刘玉灿, 纪现国, 陈菊香. 水中抗生素的去除技术研究进展[J]. 工业水处理, 2023, 43(4): 1-10.
- [5] 晋春虹. 四环素类抗生素的去除技术研究进展与展望[J]. 山东化工, 2022, 51(18): 102-106.
- [6] 刘玉灿, 董金坤, 秦昊, 王颖, 苏苗苗, 田一, 张坤, 张玲玲. 水中有机农药的去除方法研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(24): 45-53.
- [7] 徐妍, 苑春刚. 纳米零价铁复合材料制备、稳定方法及其水处理应用[J]. 化学进展, 2022, 34(3): 717-742.
- [8] 陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海. 纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制[J]. 环境科学, 2023, 44(6): 3270-3277.
- [9] 王峰, 谭祥鹏, 廖斌, 刘哲, 彭其安, 朱重宁. 纳米零价铁修复土壤重金属污染研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(4): 1257-1263.
- [10] 鲁秀国, 陈晶, 官伟. 核桃壳生物质负载纳米零价铁对 Cr(VI)污染土壤的修复研究[J]. 应用化工, 2023, 52(6): 1669-1674.
- [11] 李瑋, 张桂森, 王雅璇, 古雪, 王兵. 改性纳米零价铁对 Cd(II)、Cr(VI)、Pb(II)的吸附性能与机制研究[J]. 应用化工, 2024, 53(8): 1827-1833+1837.
- [12] 汪虹西, 廖兵, 卢涛, 王俊钊, 魏树民, 刘国. 零价铁-生物炭复合材料对地下水中硝酸盐的去除[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3317-3328.
- [13] 刘森萍, 夏新珂, 信博文, 张洋榕, 白玉, 金辉, 李成威. 改性活性炭负载纳米零价铁吸附 Cr(VI)的机理研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2023, 46(4): 287-295.
- [14] 张子薇, 王李新, 甄建政, 唐念念, 李豪, 孙佳豪, 靳浠洋, 吕维扬. 活性炭纤维负载硫化纳米零价铁用于活化 PMS 降解三氯苯酚[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3257-3270.
- [15] 张永祥, 杜伟, 李雅君, 赵崇辉. 纳米零价铁在水处理中的应用研究综述[J]. 中国环境科学, 2022, 42(11): 5163-5178.
- [16] 李中兴. 凹凸棒石负载纳米零价铁对水中 Cu 和抗生素的去除效果研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2023.
- [17] 张建昆. 活性炭负载纳米零价铁-微氧生物组合技术降解硝基酚类污染物的研究[D]: [博士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- [18] 曾丹阳. 活性炭纤维负载磁性纳米零价铁去除水中 Cr(VI)与 Cu(II)的研究[D]: [硕士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2018.
- [19] 章学如, 张天昊, 刘运鸿, 葛建龙, 刘其霞. 酚醛基活性炭纤维的制备及改性和应用进展[J]. 上海纺织科技, 2024, 52(8): 1-5.
- [20] 汪航, 李素英, 张伟, 戴家木. 活性炭纤维/木棉复合针刺材料的制备及其海水淡化性能研究[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2024, 23(2): 67-73.
- [21] 胡锋平, 龙兰兰, 占鹏, 陈钧杰, 吴琦. 过渡金属负载碳基复合材料活化过硫酸盐降解有机废水研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 885-891.
- [22] 王俊超. 纳米硫化物/C 复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2021.
- [23] 陈乡, 原渊, 李宏星, 王立民, 刘正邦, 李坡. 用膜电容去离子法净化碱法地浸含铀地下水试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(5): 11-16.
- [24] 潘琴荣. 基于电化学法的工业循环水软化及除盐研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2019.
- [25] 杜雅欣. 活性炭纤维复合光催化剂合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 秦皇岛: 华北理工大学, 2022.
- [26] 沈岳. 活性炭纤维材料吸声特性研究[D]: [博士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [27] 储长流, 毕松梅, 罗云肖. 磷酸活化活性炭纤维布的制备及吸附性[J]. 安徽工程大学学报, 2011, 26(4): 36-39.
- [28] 朱文敏. 改性碳电极对模拟放射性废水中钴离子的电吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2023.
- [29] 秦鸿娟. Cu₂S/Cu₂O 改性纳米铁的制备及其在有机污染废水处理中的应用[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业

- 大学, 2022.
- [30] 马金龙, 李梅, 于恒, 焦晗, 时延锋. 纳米零价铁与微生物耦合对地下水修复研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(8): 1906-1911.
- [31] 吕晓书, 王霞玲, 蒋光明, 熊昆, 汪小莉, 张贤明. 纳米零价铁基材料去除水中硝酸盐污染的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(4): 62-71.
- [32] 李承骏, 张浩翔, 赵玲, 滕应, 骆永明, 王辰宇. 有机磷酸酯的环境行为及其修复技术研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(12): 4001-4010.
- [33] 戴雨薇, 刘静, 付佳慧, 刘爱荣. 共存离子对纳米铁在 Cr(VI)溶液中晶相转化的影响[J]. 环境化学, 2024, 43(5): 1640-1650.
- [34] 温佳欣. 酚羟基螯合剂改性纳米零价铁去除地下水中 Cr(VI)的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 南开大学, 2022.
- [35] 蒋胜, 周加健, 杨文杰, 全桂香. 纳米零价铁的后置硫化合成、表征与应用[J]. 生物化工, 2021, 7(6): 118-121.
- [36] 祁宝川, 徐志亮, 易校石, 徐虎, 冯丹. 生物炭负载纳米零价铁的制备及其在环境修复中的研究进展[J]. 化学通报, 2023, 86(7): 815-823.
- [37] 张嘉伟. 纳米零价铁复合材料对抗生素的降解研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2022.
- [38] 孟祥新. 过渡金属掺杂活性炭的三维电化学系统降解盐酸四环素[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023.
- [39] 张静玮. CuNi/SiO₂ 双金属催化剂催化乙酸加氢反应研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.
- [40] 韦正. 过渡金属催化剂的 X 射线吸收和衍射谱学研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.
- [41] 赵中飞. Ni-Cu 双金属 MOFs 及衍生的氧化物制备与 CO-SCR 催化研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2024.
- [42] 高贝贝. MCM-41 负载 Cu 基催化剂用于糠醛转移氢化制糠醇的研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2022.
- [43] 杨梦鑫, 王亚静, 刘文佳, 岳琳, 胡广志, 李贵霞, 刘艳芳. 生物炭活化过硫酸盐工艺去除抗生素研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(8): 64-68.
- [44] 叶辉. UV/H₂O₂ 高级氧化去除饮用水中抗生素的中试试验[J]. 净水技术, 2022, 41(10): 43-48+106.
- [45] 岳翠霞. 二氧化氯对典型氟喹诺酮类抗生素的降解机理研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2022.
- [46] 李玉莲. 水中典型抗生素的吸附去除与基于过一硫酸盐活化的降解研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [47] 吕少岩. 微气泡臭氧氧化降解磺胺甲恶唑性能与机理研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2023.
- [48] 马红梅. 微污染饮用水源中砷及几种重金属离子的吸附分离过程研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 同济大学, 2007.
- [49] 黄慧婷, 李艳花, 汤贺尧, 肖宇, 罗美娟, 罗方. 氮氧双掺杂多孔碳对四环素的电吸附及其机制[J]. 环境化学, 2024, 43(3): 1035-1046.
- [50] 张晓. 电化学法选择性溴去除/回收研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- [51] 王一菲. 无机微孔材料的合成、改性及其阳离子交换性能的研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2007.