

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)01-0091-08

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024010091

## 响应面法优化硅藻土负载纳米零价铁去除水中Cr(VI)\*

刘下国<sup>1\*\*</sup>, 周安益<sup>2</sup>, 吴事典<sup>1</sup>, 李嘉诚<sup>1</sup>, 李凯<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>江苏省环保集团苏州有限公司, 苏州 215004; <sup>2</sup>江苏省汾湖高新技术产业开发区安全  
生产监督管理局, 苏州 215214)

**摘要:**近年来, 纳米零价铁 (Nanoscale zerovalent iron, NZVI) 因高还原性、高比表面积等优点被广泛应用于去除水中Cr(VI)的研究。本文采用壳聚糖改性后的硅藻土 (CDt) 对NZVI进行负载制备了硅藻土负载型纳米零价铁 (NZVI-CDt), 并对其去除水中Cr(VI)的条件进行了响应面法优化。以负载比 (CDt与NZVI的质量比)、温度、反应时间以及反应溶液pH值为4个响应因素, 以水中Cr(VI)的去除率为响应值进行了四因素三水平的响应面实验设计 (Box-Behnken Design, BBD), 建立了响应面模型。分析结果表明: 模型在整个回归区域内拟合度好, 4个因素对Cr(VI)去除率的影响是显著的 ( $F$ 值为146.83), 影响顺序为溶液pH值>负载比>反应时间>温度。通过模型优化得到最佳去除条件为: 负载比3:1, 温度30 °C, 反应时间35 min, pH=4, 且预测的Cr(VI)最高去除率为97.81%。通过3组平行实验对模型的预测结果进行验证, 得到预测值高于实际值且绝对误差为1.93%, 说明预测值与实际值的拟合度较好。通过该研究优化了NZVI-CDt去除水中Cr(VI)的反应条件, 为NZVI-CDt的实际应用提供了数据支持和理论依据。

**关键词:** 纳米零价铁, Cr(VI), 硅藻土, 响应面法

**中图分类号:** O647 **文献标志码:** A

### 1 引言

目前, 铬污染日益严重。环境中的铬主要来源于工业污染、电镀污染、纺织印染污染以及铬矿冶炼污染等<sup>[1]</sup>。环境中的铬主要以Cr(III)和Cr(VI)两种价态存在<sup>[2]</sup>, Cr(III)比较稳定, 是人体必需的微量元素, 而Cr(VI)毒性较大, 容易被人体吸收, 可通过食物链在生物体内富集, 且不能被微生物分解, 是一种公认的致癌致突变物质<sup>[3]</sup>。因此对Cr(VI)的去除十分重要。现阶段对Cr(VI)的去除主要采用物理、化学及生物修复等方法<sup>[4]</sup>。

纳米零价铁 (Nanoscale zerovalent iron, NZVI) 由于其高比表面积和高还原性<sup>[5]</sup>, 可将Cr(VI)还原为低毒性的Cr(III)。王新新等<sup>[9]</sup>用NZVI对Cr(VI)污染程度不同的底泥进行修复, 发现NZVI能够有效去除底泥中的Cr(VI)且去除效率高于89.8%。Singh等人<sup>[10, 11]</sup>研究了NZVI对土壤中Cr(VI)的去除, 当NZVI含量为0.27 g/L时, 即使Cr(VI)污染浓度达到100 mg/L, 3 h后去除效率也可以达到100%。Wang等<sup>[12]</sup>利用钢铁酸洗废液, 制备稳定的NZVI修复土壤中的Cr(VI), 研究发现NZVI投加量为0.09 g/L时能完全还原水溶液中的Cr(VI)。但NZVI在应用

\* 收稿日期: 2024-01-24

作者简介: 刘下国 (1976~), 硕士研究生, 长期从事工业水处理, 废水处理与再生利用, 主导或参与了多个大型工业废水项目的投资与建设。

\*\*通信联系人: Email: liuxiagu@163.com

引用本文: 刘下国, 周安益, 吴事典, 等. 响应面法优化硅藻土负载纳米零价铁去除水中Cr(VI)[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(1):91-98.

**Citation:** LIU Xia-guo, ZHOU An-yi, WU Shi-dian, et al. Optimization of Cr(VI) Removal by Nanoscale Zero-valent Iron on Modified Diatomite via Response Surface Methodology[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(1):91-98.

中易氧化易团聚, 导致其反应活性降低, 限制了其在去除 Cr(VI) 的应用<sup>[6,7]</sup>。因此, 亟需对 NZVI 进行改性或包覆保护以减缓其被氧化和易团聚的缺点。硅藻土是一种天然矿物材料, 由于其独特的物质结构, 可以作为优良的载体材料。另外, 硅藻土本身具有很好的吸附性能, 并且廉价易得<sup>[8]</sup>。因此, 硅藻土可作为负载 NZVI 使其分散并保持其反应活性的载体材料。但是, 天然硅藻土表面通常缺少能与 NZVI 结合的化学键, 且其表面的微孔会被杂质堵塞不利于其对 NZVI 的负载, 因此需要采取措施对其表面进行改性处理。壳聚糖是一种生物活性聚合物, 通过在碱性介质中处理虾和其他甲壳类动物的壳聚糖制成。壳聚糖中氨基 ( $-NH_2$ ) 和羟基 ( $-OH$ ) 的存在有利于结合重金属, 因此壳聚糖是改性硅藻土的优选材料。然而, 硅藻土对 NZVI 的负载比例、反应温度、反应时间、溶液 pH 等因素都会影响 NZVI 对 Cr(VI) 的去除, 去除水中 Cr(VI) 的适宜反应条件尚不明晰。目前常用的实验因素研究方法主要有单因素法、双因素法、正交实验法等。传统的正交设计方法是一种用线性数学模型进行设计的设计方法, 可以找出多个因素水平的最佳组合。但是正交设计只能分析离散型数据, 具有精度不高, 预测性不佳的缺点。

响应面法 (Response Surface Methodology, RSM) 是一种综合实验设计和数学建模的优化方法, 可有效减少实验次数, 并可考察影响因素之间的交互作用<sup>[13-15]</sup>。响应面设计最常用的有两种, 即响应面设计 (Box-Behnken Design, BBD) 和中心组合设计 (Central Composite Design, CCD)。BBD 设计是一种三水平的因素分析方法 (编码为: -1, 0, +1), 要优于一般传统的实验方案<sup>[16]</sup>。采用 Design-Expert 软件进行响应面法的实验设计与分析, 可给出直观等高线图和三维立体图, 建立预测模型, 并且能够对模型适应性、模型和系数显著性以及失拟项进行检验, 从而进一步进行方差分析、模型诊断。通过对响应面建立的模型进行优化求解, 可提出实验优化方案, 解决响应面法在实验设计与优化的实际应用中遇到的问题<sup>[17]</sup>。Arabi 等<sup>[18]</sup>对纳米零价铁去除水中还原染料的条件进行响应面模型分析, 预测在最佳条件下吸附效率达到 96.97%。

李璐伟<sup>[4]</sup>等利用响应面分析法优化了纳米零价铁铜双金属修复土壤浸提液中 Cr(VI), 预测模型的拟合度达到了 95%。

本文利用壳聚糖改性的硅藻土负载纳米零价铁 (NZVI-CDt) 以去除水中的 Cr(VI), 以负载比、温度、反应时间以及溶液 pH 值为 4 个响应因素, 以 Cr(VI) 的去除率为响应值进行了四因素三水平的 BBD 实验设计, 建立了响应面模型。通过模型优化得到了最佳实验条件并对预测去除率进行了验证。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验仪器与试剂

实验仪器: 顶置式高速搅拌机 (上海欧河机械设备有限公司, OA2500)、恒温摇床 (上海比朗仪器有限公司, COS-100B)、真空干燥箱 (天津市泰斯特仪器有限公司, DZ-2AII)、紫外可见分光光度计 (尤尼柯 (上海) 仪器有限公司, 2082S UV/VIS)。

实验试剂: 硅藻土 (上海麦克林生化科技有限公司)、壳聚糖 (上海麦克林生化科技有限公司)、乙酸 (上海麦克林生化科技有限公司, 优级纯)、七水合硫酸亚铁 (天津市福晨化学试剂厂, 分析纯)、硼氢化钠 (天津市福晨化学试剂厂, 分析纯)、重铬酸钾 (天津市福晨化学试剂厂, 分析纯), 其他试剂为无水乙醇 (北京化工厂, 分析纯)、氮气 (北京兆格气体科技有限公司, 纯度为 99.999%)。

### 2.2 实验方法

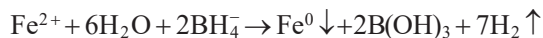
#### 2.2.1 壳聚糖改性硅藻土 (CDt) 的制备

首先, 取一定量的硅藻土放入 600 ml 浓度为 1 mol/L 的盐酸中浸泡 30 min, 期间用搅拌器恒温搅拌、过滤、用去离子水洗涤过滤至 pH 值为中性, 密封保存。然后, 将一定量的壳聚糖加入到 600 ml 质量浓度为 1 kg/m<sup>3</sup> 的乙酸溶液中, 常温下搅拌 1.5 h, 然后向其中加入上述预处理后的硅藻土, 保证壳聚糖与硅藻土的质量比为 1:10, 常温下搅拌 5 h, 过滤、用去离子水洗涤过滤 3 次, 70 °C 下真空干燥 600 min, 密封保存。

#### 2.2.2 NZVI-CDt 的制备

首先, 将一定量改性硅藻土置于 1000 mL 的三口烧瓶中, 加入 250 mL 脱氧去离子水, 持

续通入氮气确保脱氧, 同时不断搅拌至溶解。然后, 称取一定量七水硫酸亚铁 (CDt 与 NZVI 的质量比即负载比为 1:1、2:1、3:1) 加入上述溶液中并不断搅拌, 期间持续通氮气, 用蠕动泵以 4 mL/min 的速率滴入一定量硼氢化钠溶液 ( $\text{BH}_4^-$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比约为 3:1) 至三口烧瓶中。反应方程式如下:



反应过程始终通入氮气确保无氧环境, 滴加完毕后继续搅拌 15 min 以便生成的氢气完全排出。最后, 用溶剂过滤器将制备好的 NZVI-CDt 颗粒进行抽滤, 并用去离子水和乙醇清洗 3 次, 去除杂质离子。

### 2.2.3 NZVI-CDt 对 Cr(VI) 的去除

取 100 mL 浓度为 2 g/L 的 NZVI-CDt 悬浊液加入 100 mL 初始浓度为 20 mg/L 的重铬酸钾溶液于三角瓶中, 盖上瓶塞, 并用封口膜密封。在不同负载比 (1:1、2:1、3:1)、不同温度 (20、30、40 °C)、不同反应时间 (10、35、60 min) 以及不同 pH 值 (4、6、8) 下置于恒温水浴振荡器中反应, 取样过滤后用紫外分光光度计检测水样中 Cr(VI) 浓度。

### 2.2.4 响应面法实验方案设计

本实验方案的主要目的是采用 BBD 设计, 评估 NZVI-CDt 复合材料去除 Cr(VI) 的影响因素。以负载比 (*A*)、温度 (*B*)、反应时间 (*C*) 和 pH 值 (*D*) 作为自变量, Cr(VI) 的去除率作为因变量来优化实验设计, 中心点实验为 5 次平行实验, 因素水平编码表见表 1。并通过 4 个因素作为 BBD 优化的优化条件, 研究其对 Cr(VI) 去除率影响的主效应和交互作用, 建立响应面二次多项式回归模型如式 (1):

$$Y = X_0 + X_1A + X_2B + X_3C + X_4D + X_5AB + X_6AC + X_7AD + X_8BC + X_9BD + X_{10}CD + X_{11}A^2 + X_{12}B^2 + X_{13}C^2 + X_{14}D^2 \quad (1)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 模型的求解与分析

利用 BBD 设计建立了四因素三水平实验方案, 以 Cr(VI) 的去除率为指标, 研究各因素间相互作用下 Cr(VI) 的去除率。如表 2 所示, 实验方案共 29 组 (其中 24 组为分析因实验, 5 组为中心实验)。从表 2 可以看出, Cr(VI) 去除率的实

表 1 响应面法实验的因素水平编码

Table 1 Levels of variables chosen for RSM

Variable	Factors	Level		
		Low (-1)	Middle (0)	High (+1)
负载比	<i>A</i>	1:1	2:1	3:1
温度 (°C)	<i>B</i>	20	30	40
反应时间 (min)	<i>C</i>	10	35	60
pH 值	<i>D</i>	4	6	8

验结果与预测值较为吻合, 平均绝对误差为 0.84。此外, 中心点实验 (0, 0, 0, 0) 重复了 5 次, 且去除率结果相近, 表明实验的误差在允许范围内。

对表 2 的数据进行多元回归拟合, 得到 Cr(VI) 的去除率对负载比 (*A*)、温度 (*B*)、反应时间 (*C*) 和 pH 值 (*D*) 的二次多项回归模型为式 (2):

$$Y = 93.81 - 1.10A + 0.57B + 1.08C - 16.34D + 0.043AB + 0.36AC - 2.01AD - 0.58BC + 0.52BD + 0.85CD + 1.53A^2 - 0.48B^2 - 0.67C^2 - 14.78D^2 \quad (2)$$

图 1 为正态概率分布图, 从图中可以看出, 数据点呈正态分布并且基本呈线性, 这表明模型符合正态假设, 较好地拟合了数据。图 2 为 Cr(VI) 去除率预测值与实验值的对比, 从图中可以看出数据基本沿着  $y=x$  的直线均匀分布, 表明预测值与实验值非常接近, 该模型能够准确的预测实验结果。

### 3.2 方差分析

表 3 为响应面的方差分析结果, 整体模型的 *F* 值为 146.83, *P* 值小于 0.0001。因为大的 *F* 值和小的 *P* 值代表相关系数的显著性<sup>[19]</sup>, 说明模型已达到极显著水平, 即这种实验是可靠的。从表 3 中还可以看出: pH 值 (*D*) 其 *P* 值小于 0.0001, 表明 pH 值 (*D*) 对 Cr(VI) 去除率的影响最为显著, 这与 Yirsaw 等<sup>[20]</sup>的结论是一致的, 4 个因素的影响顺序为 pH 值 (*D*) > 反应时间 (*C*) > 负载比 (*A*) > 温度 (*B*)。同时, 负载比和 pH 值的交互作用 (*AD*) 以及 pH 值的平方 ( $D^2$ ), 也在较大的置信水平下显著。模型的决定系数  $R^2=0.9657$ , 校正决定系数  $R^2=0.9865$ , 说明模型的相关性较好, 可用于实验条件的优化。

### 3.3 交互作用分析

图 3 为负载比与温度、负载比与反应时间、

表2 Cr(VI)去除率的实验值和预测值

Table 2 Actual and predicted values of Cr(VI) removal

Run	A	B (°C)	C (min)	D	Actual (%)	Predicted (%)	Absolute error (%)
1	2:1	30	60	8	62.88	63.95	1.07
2	2:1	30	10	4	94.44	94.46	0.02
3	3:1	20	35	6	93.21	93.14	0.07
4	1:1	20	35	6	94.92	95.42	0.50
5	2:1	40	60	6	94.79	93.73	1.06
6	2:1	30	35	6	92.99	93.81	0.79
7	2:1	40	35	8	62.66	63.30	0.64
8	1:1	30	10	6	95.20	95.03	0.17
9	2:1	30	35	6	93.02	93.81	0.79
10	3:1	30	35	8	62.43	61.12	1.31
11	2:1	20	35	4	95.57	94.83	0.74
12	2:1	40	10	6	94.34	92.73	0.61
13	3:1	30	35	4	95.89	97.81	1.92
14	1:1	30	35	8	70.24	67.33	2.91
15	2:1	20	60	6	94.12	93.74	0.38
16	3:1	30	10	6	93.33	92.13	1.20
17	2:1	20	35	8	60.50	61.12	0.62
18	3:1	40	35	6	93.78	94.37	0.59
19	2:1	30	35	6	95.03	93.81	1.22
20	1:1	40	35	6	95.32	96.48	1.16
21	1:1	30	60	6	95.38	96.48	1.10
22	2:1	40	35	4	95.66	94.94	0.72
23	2:1	30	10	8	58.21	60.10	1.89
24	2:1	30	35	6	92.87	93.81	0.94
25	2:1	30	60	4	95.73	94.93	0.80
26	2:1	30	35	6	95.12	93.81	0.82
27	1:1	30	35	4	95.66	95.98	0.32
28	3:1	30	60	6	94.94	95.01	0.07
29	2:1	20	10	6	90.34	90.41	0.07
						Average of error	0.84

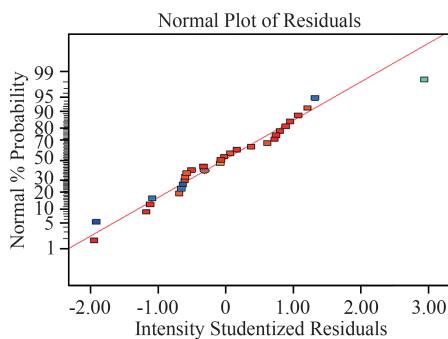


图1 残差正态概率图.

Figure 1 Normal plot of studentized residual verses percent probability.

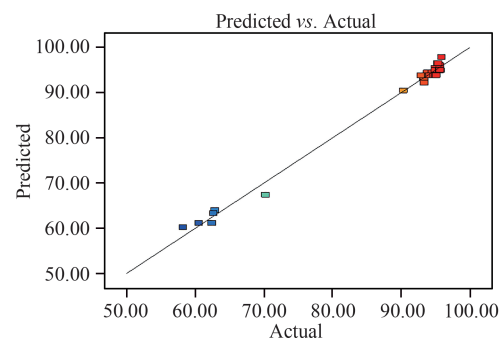


图2 预测值与实际值的拟合.

Figure 2 The relationship of predicted and actual value.

表3 方差分析表  
Table 3 Variance analysis

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value
Model	4827.03	14	344.79	146.83	<0.0001
A	14.39	1	14.39	6.13	0.0267
B	3.96	1	3.96	1.68	0.2153
C	14.04	1	14.04	5.98	0.0283
D	3202.31	1	3202.1	1363.72	<0.0001
AB	7.225×10 <sup>-3</sup>	1	7.225×10 <sup>-3</sup>	3.077×10 <sup>-3</sup>	0.9565
AC	0.51	1	0.51	0.22	0.6480
AD	16.16	1	16.16	6.88	0.0200
BC	1.36	1	1.36	0.58	0.4597
BD	1.07	1	1.07	0.46	0.5104
CD	2.86	1	2.86	1.22	0.2883
A <sup>2</sup>	15.16	1	15.16	6.46	0.0235
B <sup>2</sup>	1.51	1	1.51	0.64	0.4359
C <sup>2</sup>	2.92	1	2.92	1.24	0.2833
D <sup>2</sup>	1416.02	1	1416.02	603.2	<0.0001
Residual	32.88	14	2.35		
Lack of Fit	27.49	10	2.75	2.04	0.0348
Pure Error	5.38	4	1.35		
Cor Total	4859.91	28			

负载比与 pH 值、温度与反应时间、温度与 pH 值、反应时间和 pH 值的 3D 响应图。通过上文的方差分析结果可知, pH 值和反应时间之间的交互作用显著。从图 3 (c)、(e) 和 (f) 可以看出, 随着 pH 值减小, Cr(VI) 的去除率增加, 这是因为在酸性情况下, Cr(VI) 以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 、 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  等形式存在, 而 pH 值增加时 OH<sup>-</sup> 浓度增大, 与 Cr(VI) 对 NZVI-CDt 表面的吸附位点形成竞争作用, 从而降低了 Cr(VI) 的去除率<sup>[21]</sup>。

### 3.4 模型的优化与验证

根据 RSM 响应面分析, 在此基础上对反应条件进一步优化, 得到了最佳去除条件: 负载比为 3 : 1, 温度 30 °C, 反应时间为 35 min, 溶液 pH 值为 4, 且预测 Cr(VI) 的去除率可达到 97.81%。根据上述反应条件, 通过 3 组平行实验对 RSM 模型的预测结果进行验证。结果表明, 实验测得 Cr(VI) 的平均去除率为 95.88%。通过预测值与实验值的对比可以发现, RSM 模型的预测值高于实验值且绝对误差为 1.93%, 说明预

测值与实验值的拟合度较好。

## 4 结论

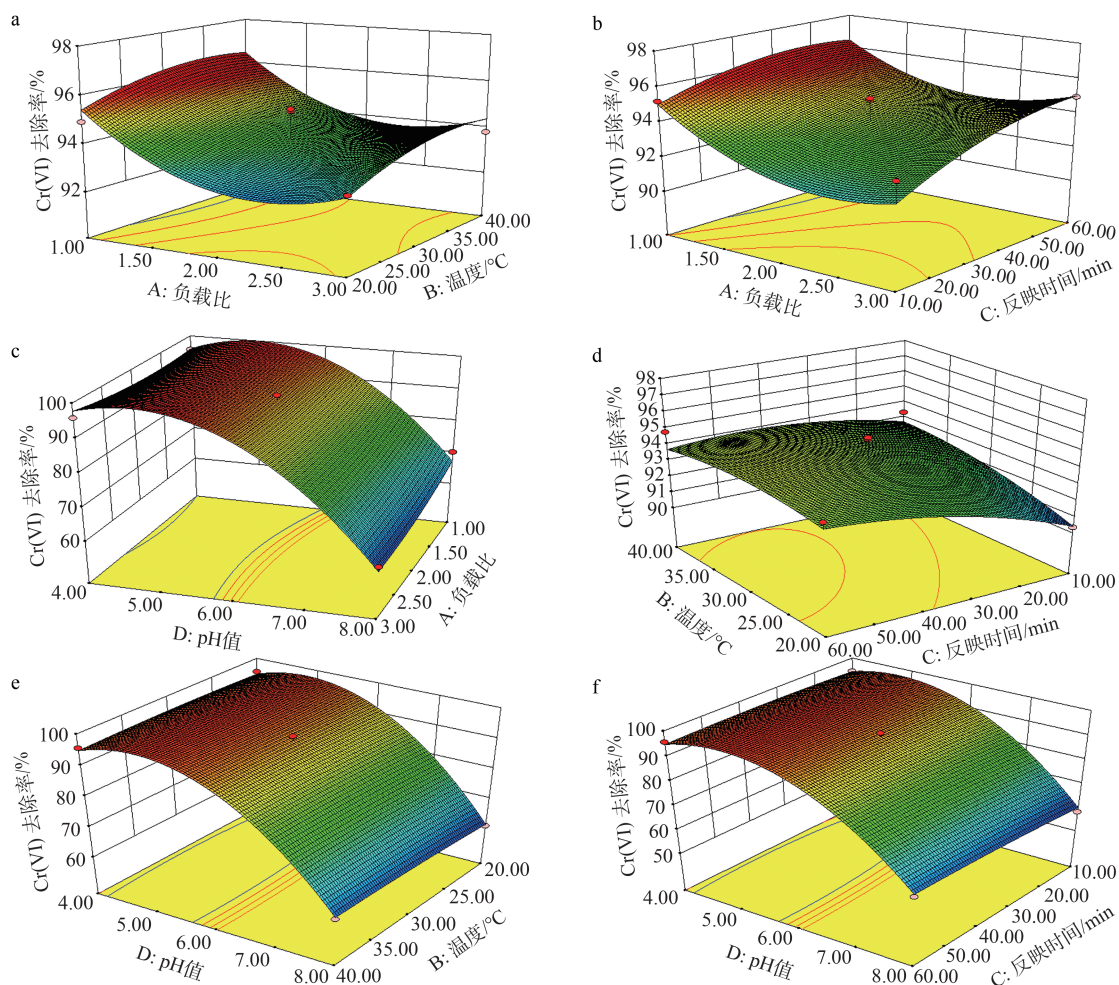
(1) 通过对 29 组去除实验的结果采用 Design-Expert 8.0.5 软件进行响应面分析, 得到的二次多项回归模型为:

$$Y=93.81-1.10A+0.57B+1.08C-16.34D+0.043AB+0.36AC-2.01AD-0.58BC+0.52BD+0.85CD+1.53A^2-0.48B^2-0.67C^2-14.78D^2$$

(2) 通过对负载比 (A)、温度 (B)、反应时间 (C) 和 pH 值 (D) 4 个因素进行 BBD 响应面分析, 结果表明, 该模型是显著的, 且拟合度好, 适用于预测 NZVI-CDt 去除 Cr(VI) 的实验过程。

(3) 从响应面的三维曲面图可以分析出, pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响最为显著, 4 个因素的影响顺序为 pH 值 (D) > 负载比 (A) > 反应时间 (C) > 温度 (B)。这个规律对纳米零价铁去除 Cr(VI) 提供了重要的参考价值。

(4) 通过模型优化得到最佳去除条件为: 负载比 3 : 1, 温度 30 °C, 反应时间 35 min, pH 值



**图3** 负载比与温度 (a)、负载比与反应时间 (b)、负载比与 pH 值 (c)、温度与反应时间 (d)、温度与 pH 值 (e)、反应时间与 pH 值 (f) 的 3D 响应图。

**Figure 3** The 3D plots showing effect of (a) load ratio and temperature, (b) load ratio and contact time, (c) load ratio and pH, (d) temperature and contact time, (e) temperature and pH, (f) contact time and pH on the removal of Cr(VI).

为 4, 且预测 Cr(VI) 的去除率为 97.81%。通过 3 组平行实验对模型的预测结果进行验证,

得到预测值高于实际值且绝对误差为 1.93%, 说明预测值与实际值的拟合较好。

### 参考文献

- 雷建森. 六价铬在土壤中的吸附特性及风险评价研究 [D]. 吉林大学, 2015.
- LIU Y, XU W, ZENG G, LI X, GAO H. Cr(VI) reduction by *Bacillus* sp. isolated from chromium landfill [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(9): 1981-1986.
- 张蕊. 六价铬在土壤中迁移转化影响因素研究及风险评价 [D]. 吉林大学, 2013.
- 李璐玮, 祝方, 马少云, 商执峰. 响应面分析法优化纳米零价铁铜双金属修复土壤浸提液中 Cr(VI) [J]. *环境工程学报*, 2017, (1): 608-612.
- ZHANG Y, LI Y, LI J, HU L, ZHENG X. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: nanoscale zero valent iron supported on pillared clay [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 526-531.
- 宋珍霞, 殷齐贺, 穆晓斐. 膨润土负载纳米零价铁去除废水中 Cr(VI) 的动力学特性研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(5): 199-203.
- XIU Z M, JIN Z H, LI T L, MAHENDRAS, LOWRYG, ALVAREZP. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(4): 1141-1146.

- 8 修瑞瑞, 何世颖, 宋海亮, 杨林章, 张婉. 改性硅藻土负载纳米零价铁去除水中硝酸盐氮 [J]. 化工学报, **2016**, 67(9): 3888-3894.
- 9 王新新, 张颖, 王元芬. 底泥铬污染的纳米铁粉修复及其土壤酶活性动态 [J]. 生态环境, **2008**, 17(5): 2207-2211.
- 10 SINGH R, MISRA V, SINGH R P. Removal of Cr(VI) by nanoscale zero-valent iron (NZVI) From soil contaminated with tannery wastes [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **2012**, 88(2): 210-214.
- 11 SINGH R, MISRA V, SINGH R P. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, **2011**, 13(9): 4063-4073.
- 12 WANG Q, QIAN H, YANG Y, ZHANG Z, NAMAN C, XU X. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2010**, 114(1-4): 35-42.
- 13 BOX G, WILSON K B. On the experimental attainment of optimum condition [J]. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, **1951**, (1): 1-45.
- 14 BOWERMAN B. Statistical design and analysis of experiments with applications to engineering and science [J]. *Technometrics*, **2003**, 33(1): 105-106.
- 15 MUTHUKUMAR V, RAJESH N, VENKATASAMY R, SURESHBABUA., SENTHILKUMARN. Mathematical modeling for radial overcut on electrical discharge machining of incoloy 800 by response surface methodology [J]. *Procedia Materials Science*, **2014**, 6: 1674-1682.
- 16 ASHRAFI S D, KAMANI H, JAAFARI J, MAHVIA. Experimental design and response surface modeling for optimization of fluoroquinolone removal from aqueous solution by NaOH-modified rice husk [J]. *Desalin. Water Treat*, **2016**, 57(35): 16456-16465.
- 17 李莉, 张赛, 何强, 胡学斌. 响应面法在试验设计与优化中的应用 [J]. 实验室研究与探索, **2015**, 34(8): 41-45.
- 18 ARABI S, SOHRABI M R. Experimental design and response surface modelling for optimization of vat dye from water by nano zero valent iron (NZVI) [J]. *Acta Chimica Slovenica*, **2013**, 60(4): 853-860.
- 19 石雪丹. 石墨烯负载零价纳米铁去除有机污染物的研究 [D]. 贵州师范大学, **2017**.
- 20 YIRSAW B D, MEGHARAJ M, CHEN Z, NAIDU R. Reduction of hexavalent chromium by green synthesized nano zero valent iron and process optimization using response surface methodology [J]. *Environmental Technology & Innovation*, **2016**, 5: 136-147.
- 21 HU J, LO I M, CHEN G. Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle [J]. *Water Sci Technol*, **2004**, 50(12): 139-146.

## Research paper

## Optimization of Cr(VI) Removal by Nanoscale Zero-Valent Iron on Modified Diatomite via Response Surface Methodology

LIU Xia-guo<sup>1\*</sup>, ZHOU An-yi<sup>2</sup>, WU Shi-dian<sup>1</sup>, LI Jia-cheng<sup>1</sup>, LI Kai<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Jiangsu Environmental Protection Group Suzhou Co., Ltd., Suzhou, Suzhou 215004, China; <sup>2</sup>Jiangsu Fenu High tech Industrial Development Zone Safety Production Supervision and Management and Environmental Protection Bureau, Suzhou 215214, China)

**Abstract** In recent years, nanoscale zero valent iron (NZVI) has been widely used in research on the removal of Cr(VI) from water due to its high reducibility and high specific surface area. This article uses chitosan modified diatomaceous earth (CDt) to load NZVI and prepare diatomaceous earth supported nano zero valent iron (NZVIA CDt), and optimizes its conditions for removing Cr(VI) from water using response surface methodology. A response surface design (Box-Behnken Design, BBD) was conducted with four response factors: load ratio (mass ratio of CDt to NZVI), temperature, reaction time, and pH value of the reaction solution. The removal rate of

Cr(VI) in water was used as the response value, and a response surface model was established. The analysis results show that the model has a good fit throughout the regression region, and the four factors have a significant impact on the Cr(VI) removal rate ( $F$  value is 146.83). The order of influence is solution pH value>load ratio>reaction time>temperature. The optimal removal conditions obtained through model optimization are: load ratio of 3 : 1, temperature of 30 °C, reaction time of 35 minutes, pH=4, and the predicted maximum removal rate of Cr(VI) is 97.81%. The prediction results of the model were validated through three parallel experiments, and the predicted values were higher than the actual values with an absolute error of 1.93%, indicating a good fit between the predicted values and the actual values. This study optimized the reaction conditions for removing Cr(VI) from water using NZVI CDt, providing data support and theoretical basis for the practical application of NZVI CDt.

**Keywords** Nanoscale zero-valent iron, Cr(VI), Diatomite, Response surface methodology

---

\* **Corresponding author:** LIU Xia-guo, E-mail: liuxiaguo@163.com