



# 生物炭负载绿色纳米铁去除水中亚甲基蓝的性能与机理

荣琨<sup>1,2</sup>, 李学平<sup>2,✉</sup>, 陈红<sup>2</sup>, 高琪<sup>3</sup>, 杨茜<sup>2</sup>, 李瑞敏<sup>2</sup>, 郑焕强<sup>2</sup>, 邹美玲<sup>2</sup>, 尹振江<sup>2</sup>

1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541006; 2. 山东航空学院生物与环境工程学院, 滨州 256600; 3. 滨州市农业科学院, 滨州 256600

**摘要** 以紫叶李树叶为原料, 绿色合成了生物炭负载紫叶李树叶纳米铁 (ZY-FeNPs@BC), 并从提取叶酒比、合成铁碳比、合成温度等因素优化了制备条件。通过 SEM-EDS、XRD、FTIR 与 XPS 表征材料, 研究了初始 pH、共存阴离子、实际水体等因素对去除水中亚甲基蓝 (MB, methylene blue) 的影响, 并结合吸附等温线与动力学分析了去除机理。结果表明, 增加初始 pH 或吸附温度有利于去除 MB; 当共存阴离子是  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 以及在河水或自来水中, ZY-FeNPs@BC 仍能较好的去除较低浓度的 MB; 去除 MB 符合 Langmuir 等温线与准二级动力学模型, 并且去除过程是自发的与吸热的, MB 的最大吸附量可达  $287.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 经过 4 次再生回用 ZY-FeNPs@BC 的去除性能仍较好; ZY-FeNPs@BC 对 MB 的去除机理包括静电吸引、C=N 双键的加氢反应、共沉淀等过程。本研究有利于植物固废的再利用, 可以为治理 MB 污染提供一种环境友好的方法。

**关键词** 纳米铁; 紫叶李树叶; 生物炭; 亚甲基蓝; 绿色合成

染料废水由于数量大、毒性高、难以生物降解, 容易造成严重的环境污染。亚甲基蓝 (MB, methylene blue) 属于常见的有机物染料, 其分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ , 是一种阳离子噻嗪染料。水中的 MB 呈现鲜艳的蓝色, 由于化学结构稳定, 因而比天然染料更加耐晒耐水, 染色更牢固, 目前在造纸、纺织和染色等行业中大量应用。MB 难以被生物降解, 一旦进入环境或生物体内则能长期稳定地存在。目前工业生产中所排放的 MB 等染料废水是水环境中有机污染物的重要来源<sup>[1-2]</sup>。MB 进入水体后, 能减少阳光的入射, 消耗水中的溶解氧, 从而危害水中植物的光合作用。MB 还能伤害人和动物的眼睛, 引起精神障碍, 浓度高时会导致肺和肾的疾病, 世界卫生组织已将其列入了 3 类致癌物清单<sup>[3]</sup>。因此有必要寻找一种高效去除 MB 的方法。

在治理 MB 污染的技术中, 吸附技术中的纳米铁由于吸附能力强、表面积大、易于与溶液分离等优点, 在去除 MB 时表现出较好的效果, 发展前景比较好<sup>[4-5]</sup>。但是传统的纳米铁制备方法需要使用硼氢化钠等有毒试剂且制备成本较高, 同时其合成的纳米铁容易团聚, 影响了去除性能。研究发现植物树叶中含有酚类<sup>[6]</sup>, 酚类中的酚羟基能够向  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  提供电子并将其还原成  $\text{Fe}^0$ <sup>[7, 8]</sup>。因此酚类具备作为还原剂合成纳米铁的条件, 同时此方法对环境友好, 废树叶廉价易得, 树叶提取液包覆在纳米铁表面还可以防止其氧化。此外, 利用生物炭负载纳米铁后可以减少其团聚, 增大其表面积, 从而增强吸附能力。有学者将树叶提取液合成的纳米铁负载到生物炭上, 并成功去除了污染物。例如许艺文利用向日葵叶子提取液绿色合成了生物炭负载向日葵叶纳米铁, 并成功去除了水中的 U(VI)<sup>[6]</sup>。SLIJEPCVIC 等<sup>[9]</sup> 利用橡树叶提取液绿色合成了生物炭负载橡树叶纳米铁, 并成功去除了河流沉积物中的多环芳烃。利用树叶提取液绿色合成生物炭负载纳米铁的有效性得到了证明。

然而目前有关生物炭负载树叶纳米铁的研究较少, 用生物炭负载纳米铁去除 MB 的研究较少, 从分子水平上分析 MB 去除机理的研究也较少。紫叶李 (*Prunus cerasifera*) 是中国山东省滨州市的常见树种, 冬季有

收稿日期: 2024-06-22 录用日期: 2024-09-19

基金项目: 滨州学院科研基金项目 (2021Y02)

第一作者: 荣琨 (1983—), 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向为水污染治理, rongkun\_007@163.com ✉通信作者: 李学平 (1978—), 女, 博士, 教授, 研究方向为水污染治理, lxp2022@sdua.edu.cn

较充足的废树叶来源；同时紫叶李树叶中含有酚类物质，为作为还原剂制备纳米铁等材料提供了可能。因此本章用紫叶李树叶提取液绿色合成紫叶李树叶纳米铁 (ZY-FeNPs, cherry plum iron nanoparticles)，并将其负载在玉米秸秆生物炭 (BC, biochar) 上得到生物炭负载紫叶李树叶纳米铁 (ZY-FeNPs@BC, cherry plum iron nanoparticles-loaded biochar)，研究不同条件下 ZY-FeNPs@BC 对 MB 的去除性能，并从分子水平上分析去除机理，为循环利用废树叶与治理 MB 污染提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

本研究使用的七水合硫酸亚铁、重铬酸钾、氢氧化钠、盐酸、MB 等试剂都是分析纯的。玉米秸秆制备的生物炭购自河南郑州某公司，废弃的紫叶李树叶是从山东航空学院校园收集的。使用的仪器有恒温振荡器 (上海一恒, HZQ-X300C)、真空干燥箱 (上海福玛, DZX-6090B)、冷冻离心机 (北京时代北利, GTR10-1)、紫外-可见分光光度计 (北京普析, TU-1901)、冷冻真空干燥机 (宁波新芝, 10ND) 等。

### 1.2 ZY-FeNPs@BC 的制备和优化

收集校园内地面上废弃的紫叶李叶片，清洗干净，在 80 °C 真空干燥 12 h，取出研磨后过 60 目筛，得到紫叶李叶片粉末。称取 15 g 叶片粉末加入 400 mL 的 60% 无水乙醇中，然后在 80 °C 的水浴中提取 60 min，将提取后的液体在 10 000 r·min<sup>-1</sup> 的高速冷冻离心机中离心 8 min，得到的上清液是叶片提取液，备用。将 0.07 g 的生物炭加入 250 mL 的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 中 (铁/碳质量比 20:1)，用磁力搅拌 40 min 后得到二价铁与生物炭的混合液。将 250 mL 铁碳混合液与 250 mL 叶片提取液加入三颈烧瓶中，在 70 °C 的水浴中搅拌 45 min。将搅拌后的液体以 10 000 r·min<sup>-1</sup> 的速度离心 8 min 后倒掉上清液，将剩余固体在 -60 °C 下冷冻真空干燥 14 h，将制备的材料标记为 ZY-FeNPs@BC。

为提高 MB 去除率，优化了提取叶酒比 (2、5、10、15、20 和 30 g 的叶片粉末/400 mL 的 60% 无水乙醇)、合成铁碳比 (6:1、10:1、16:1、20:1、25:1 和 30:1) 和合成温度 (50、60、70、80 和 90 °C) 3 个制备条件。

### 1.3 材料表征方法

利用 SEM 和 EDS (日本 Hitachi-SU8010) 分析材料表面形貌及组成元素，利用 TEM (美国 FEI Tecnai G2F30) 观察材料粒径。通过 XRD (德国 Bruker D8 Advance) 分析物质组成和物相。通过 FTIR (美国 Nicolet-IS10) 测定官能团。利用 XPS (美国 Thermo Escalab 250Xi) 测定表面元素和化学价态。

### 1.4 去除 MB 实验

将 0.02 g 的 ZY-FeNPs@BC 和 50 mL 的 MB 加入 150 mL 锥形瓶中，在 150 r·min<sup>-1</sup> 的气浴振荡中进行实验。研究了吸附时间 (5、10、15、20、25、30、40、60、80、120、150、180 min)、吸附温度 (25、45、60 °C)、溶液初始 pH (3、5、7、9 和 11)、初始 MB 质量浓度 (50~150 mg·L<sup>-1</sup>)、共存阴离子 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)、实际水体 (河水、自来水、去离子水)、再生回用等因素对 ZY-FeNPs@BC 去除 MB 的影响。每个设置都至少做 3 个平行实验。并对比了绿色合成材料与传统材料的去除效果。

吸附结束后，用针头过滤器和注射器获取吸附后的溶液。用分光光度计选择 664 nm 作为波长来测定剩余的 MB 浓度<sup>[10]</sup>。根据式 (1) 计算 MB 的去除率。

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中：R 为去除率，%；C<sub>t</sub> 为在 t 时刻 MB 的质量浓度，mg·L<sup>-1</sup>；C<sub>0</sub> 为 MB 的初始质量浓度，mg·L<sup>-1</sup>；t 为反应时间，min。

### 1.5 数据拟合方法

使用准一级动力学模型 (FOM, 式 (2)) 与准二级动力学模型 (SOM, 式 (3)) 拟合不同吸附时间的数据。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

式中:  $q_t$  与  $q_e$  分别为  $t$  时刻与平衡时的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  为 FOM 的吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为 SOM 的吸附速率常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

使用 Freundlich (式 (4)) 和 Langmuir (式 (5)) 等温线模型拟合了不同初始 MB 浓度的实验数据, 并计算了模型的参数。

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

式中:  $C_e$  为平衡时 MB 的质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡时 MB 的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  为 ZY-FeNPs@BC 对 MB 的最大吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。  $K_L$  为 Langmuir 模型的吸附平衡常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  为 Freundlich 模型的常数,  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $n$  为 Freundlich 模型的常数;  $R_L$  是无量纲常数分离因子 ( $R_L=1/(1+K_L\cdot C_0)$ ), 用来描述 Langmuir 模型的吸附特征, 当  $R_L > 1$ 、 $R_L = 1$ 、 $0 < R_L < 1$  和  $R_L = 0$  时, 分别表示吸附过程的特征

是不利的、线性的、顺利的、不可逆的。

通过热力学研究以探索反应的自发性、能量学以及吸放热等特性。根据式 (6) 和式 (7) 计算吉布斯自由能变 ( $\Delta G^0$ )、焓变 ( $\Delta H^0$ ) 和熵变 ( $\Delta S^0$ )。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

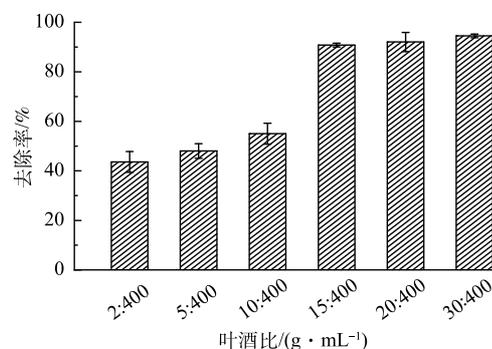
式中:  $\Delta G^0$  为吉布斯自由能变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^0$  为焓变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^0$  为熵变,  $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $T$  为反应温度,  $\text{K}$ ;  $K_c$  为吸附平衡常数,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其可以用 MB 的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 除以溶液中 MB 的平衡质量浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 得出<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

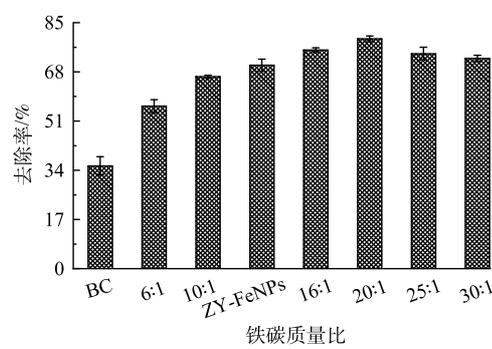
### 2.1 材料制备优化

优化叶酒比的结果 (图 1(a)) 表明, 当叶酒比从  $2 \text{ g}:400 \text{ mL}^{-1}$  增加到  $15 \text{ g}:400 \text{ mL}^{-1}$  时, MB 去除率的增长比较明显; 而当叶酒比从  $15 \text{ g}:400 \text{ mL}^{-1}$  继续增加到  $30 \text{ g}:400 \text{ mL}^{-1}$ , MB 去除率的增加缓慢。原因是随着叶酒比的增加, 紫叶李叶片中的多酚提取率一开始呈均匀增长趋势; 而当叶酒比达到一定数值后多酚的溶解率基本达到饱和, 因此, 多酚提取量增加缓慢<sup>[12]</sup>。综合考虑 MB 去除率与原料用量, 选择  $15 \text{ g}:400 \text{ mL}^{-1}$  为最佳提取叶酒比。

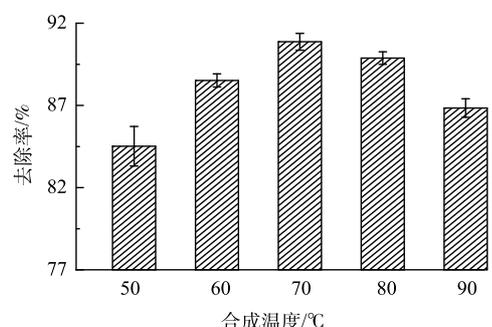
优化合成铁碳比的结果 (图 1(b)) 表明, 随着铁碳比增大, 去除率先增大后减小, 当铁碳比为 20:1 时去除率最大。究其原因, 随着 Fe 的比例增多, 材料中能通过还原反应去除 MB 的成分增多<sup>[13]</sup>。因此, 当铁碳比从 6:1 增大到 20:1 时, MB 去除率逐渐增大。然而当 Fe 的比例继续增



(a) 叶酒比



(b) 铁碳比



(c) 合成温度

图 1 不同制备条件对材料去除 MB 的影响

Fig. 1 Effect of synthesis conditions on MB adsorption

大,生物碳的比例过低时,生物炭对纳米铁负载作用过小,导致纳米铁严重团聚并减少了吸附位点,因此当铁碳比从 20:1 增大到 30:1 时去除率减小。后续实验中将铁碳比设为 20:1 进行制备。

优化合成温度的结果(图 1(c))表明,当合成温度是 70 °C 时去除率最大。究其原因,以前的研究<sup>[14]</sup>表明,纳米铁去除污染物的主要有效成分是  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Fe}^{2+}$ ,当 ZY-FeNPs@BC 的合成温度较低时,不利于酚类将  $\text{Fe}^{2+}$  还原为  $\text{Fe}^0$ <sup>[15]</sup>;而当合成温度过高时铁的不稳定性增强,可能导致已合成的部分  $\text{Fe}^0$  又转化为铁氧化物<sup>[16]</sup>,同时还可能会增加  $\text{Fe}^{2+}$  转化成  $\text{Fe}^{3+}$  的可能性<sup>[17]</sup>。从而使材料有效成分减少并降低了 MB 去除率。因此,过低或过高的温度都不好,居中的 70 °C 是更好的合成温度,在后续实验中将 70 °C 作为合成温度。

## 2.2 表征结果

图 2(a) 表明生物炭(BC)的表面比较粗糙,有许多孔隙结构且形状不规则,这为负载 ZY-FeNPs 提供了丰富的表面。当没有 BC 的负载和分散作用时,利用叶片提取液合成的 ZY-FeNPs(图 2(b))的颗粒聚集在一起,发生了严重的团聚,甚至整体团聚成了板块状。而负载在 BC 上以后,ZY-FeNPs 的颗粒分布的比较均匀(图 2(c)和图 2(d)),颗粒的团聚有所减小,这有利于提供更多的反应位点。吸附 MB 以后,ZY-FeNPs@BC 表面覆盖了一层物质(图 2(e)),材料的部分孔隙被吸附物填充,同时颗粒物的体积变大。ZY-FeNPs@BC 的 TEM 图像(图 2(f))表明,材料颗粒的粒径大约为 40~80 nm,在分布上具有一定的链状结构。ZY-FeNPs@BC 的元素映射图(图 2(g)~(j))表明,Fe、C 与 O 三种主要元素成分均均匀的分布在材料表面上。

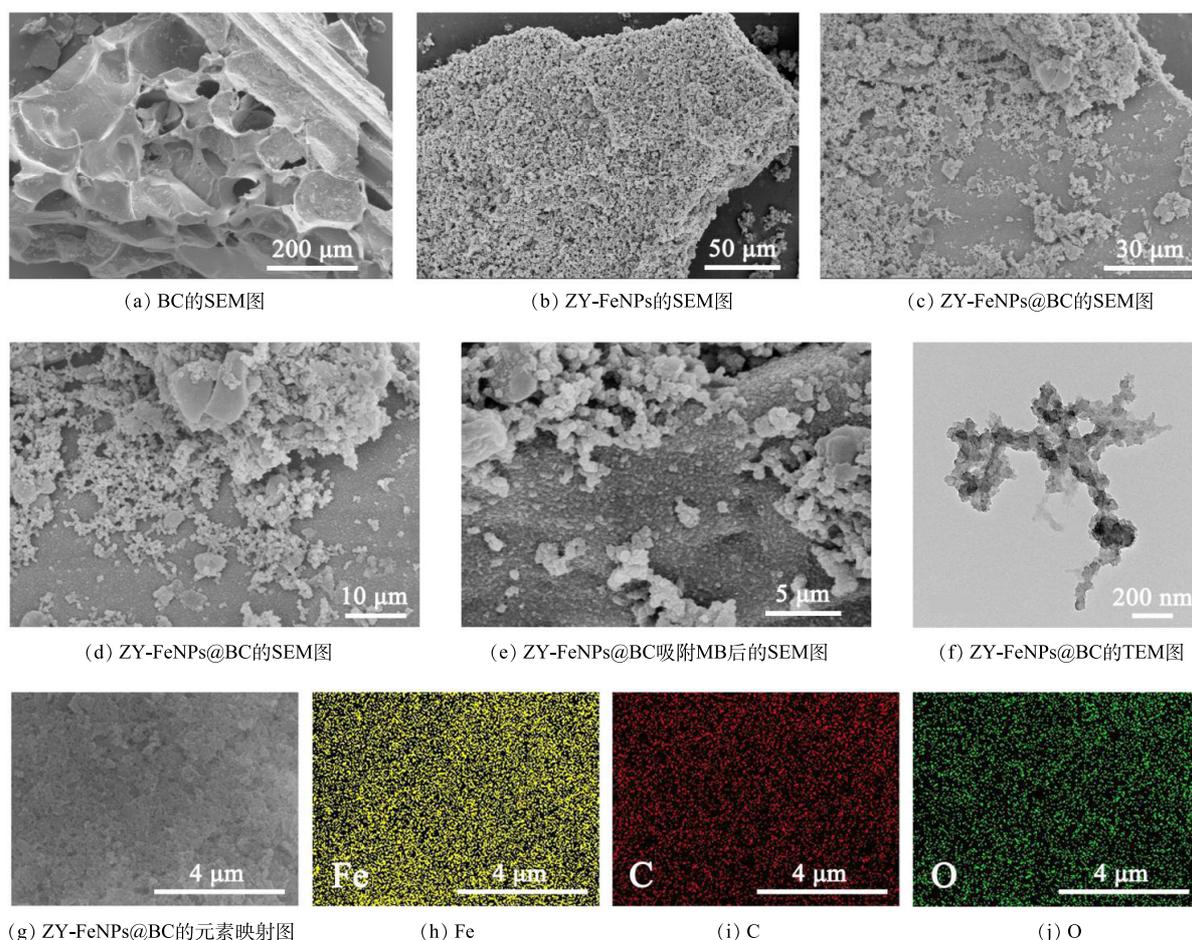


图 2 SEM、TEM 与元素映射图

Fig. 2 SEM, TEM and elemental mapping images

ZY-FeNPs@BC 吸附前的 EDS 图谱(图 3(a))表明材料含有 Fe、C 和 O,在 2~2.4 eV 内的峰是喷金产生的 Pt 峰,这表明 ZY-FeNPs 成功的负载在 BC 上,成功的绿色合成了 ZY-FeNPs@BC。图 2(b) 表明,吸

附 MB 后 ZY-FeNPs@BC 中 Fe 的峰有所减弱, 这说明 Fe 元素参加了反应, 并且在反应中被消耗了一部分。XRD 的结果 (图 3(d)) 表明, 吸附前 ZY-FeNPs@BC 在  $2\theta=30.9^\circ$  处有一个比较明显的特征峰, 其对应于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220) 晶面<sup>[18]</sup>, 在  $18.3^\circ$  附近的宽峰对应于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[19]</sup>, 在  $2\theta=44.7^\circ$  处有  $\text{Fe}^0$  的特征峰<sup>[20]</sup>。在  $2\theta=24^\circ$  处出现了作为还原剂和封盖剂的叶片提取液中的生物分子的峰<sup>[21]</sup>。在  $2\theta=20.9^\circ$  与  $23.3^\circ$  处有石墨的特征峰<sup>[22]</sup>。这可能与制备生物炭过程中生物质热解后有机物质的石墨化有关。XRD 结果表明绿色合成的纳米铁已经成功地负载在生物炭的表面。

BC、ZY-FeNPs、ZY-FeNPs@BC 吸附前和吸附 MB 后的 FTIR 图谱如图 3(d) 所示。在  $3418\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应于紫叶李叶片提取物内多酚中 O—H 的伸缩振动<sup>[23]</sup>。在  $2925$ 、 $2854$  和  $816\text{ cm}^{-1}$  处的峰分别属于脂类中 C—H 的伸缩振动和芳香环中 C—H 的弯曲振动<sup>[24-25]</sup>。在  $1620\text{ cm}^{-1}$  处的峰是由于羧基中 C=O 的伸缩振动<sup>[26]</sup>。在  $1445\text{ cm}^{-1}$  处的峰与叶片提取液内酚类化合物中 C=C 基团的伸缩振动有关<sup>[23]</sup>。在  $1115\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应于多糖中 C—O—C 的伸缩振动<sup>[25]</sup>。ZY-FeNPs、ZY-FeNPs@BC 和 ZY-FeNPs@BC-MB 在  $607\text{ cm}^{-1}$  处的峰与 Fe—O 的伸缩振动有关<sup>[27]</sup>。这证明了 ZY-FeNPs 成功地负载在 BC 上。吸附 MB 以后, 在  $607\text{ cm}^{-1}$  处的峰减弱, 可能是由于 Fe—O 与 MB 的相互作用导致的。在  $885\text{ cm}^{-1}$  处的新峰对应于 Fe—O—H, 可能是由于 Fe 在反应时结合了一部分 O—H<sup>[25]</sup>。在  $1330\text{ cm}^{-1}$  处的新峰对应于 N—H 的弯曲振动<sup>[25]</sup>, 这也验证了 MB 吸附在 ZY-FeNPs@BC 上面。

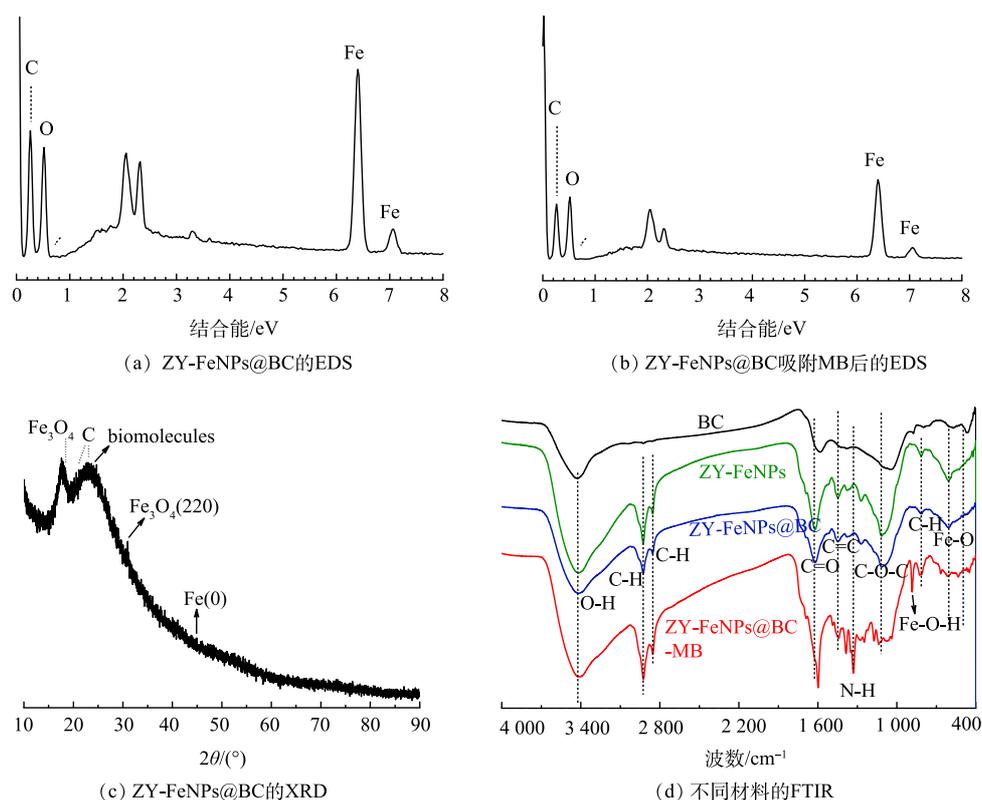


图 3 ZY-FeNPs@BC 吸附前后的 EDS、XRD 与 FTIR 图

Fig. 3 EDS spectra, XRD patterns and FTIR spectra of ZY-FeNPs@BC before and after adsorption

### 2.3 ZY-FeNPs@BC 去除 MB 的影响因素

吸附时间对去除 MB 的影响 (图 4(a)) 表明, 在最初的 5 min 内去除率急剧增加, 5 min 以后去除率继续增加, 但增速逐渐放缓, 吸附 120 min 以后去除率变化不明显, 基本达到平衡。这是因为 5 min 后吸附位点逐渐被 MB 占据, 有效吸附位点减少。在后续实验中选择 120 min 为吸附时间进行研究。不同吸附温度的结果表明, 当 ZY-FeNPs@BC 剂量为  $0.02\text{ g}$ 、初始 MB 质量浓度为  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, MB 去除率随着反应温度的升高而增大。从  $25^\circ\text{C}$  时的  $85.2\%$  分别增大到  $45^\circ\text{C}$  时的  $87.9\%$  和  $60^\circ\text{C}$  时的  $92.1\%$ 。这是因为更高的温度

可以增大溶液中的活化分子数,增强材料与 MB 分子间的有效碰撞频率,从而增加反应速率<sup>[28]</sup>。温度升高有利于 MB 的去除,表明该反应是个吸热过程。

不同初始 pH 的结果(图 4(b))表明,随着初始 pH 的增加,MB 去除率逐渐升高,当 pH 为 11 时去除率最大为 92.6%,而当 pH 为 5 和 3 时分别减小到 75.1% 和 70.0%。究其原因,MB 是阳离子染料,带正电荷<sup>[29]</sup>。随着初始 pH 的增大,ZY-FeNPs@BC 表面更容易带上负电荷,这有利于增强材料和带正电荷的 MB 之间的静电吸引,因此初始 pH 增加时 MB 去除率增大。初始 MB 浓度与去除率的关系(图 4(c))表明,当初始 MB 质量浓度从 50 mg·L<sup>-1</sup> 升高到 150 mg·L<sup>-1</sup> 时,60 °C 时的去除率从 93.0% 逐渐减小到 70.1%。这是因为随着 MB 浓度增加,吸附位点逐渐被占据,有效吸附位点逐渐较少,因此去除率逐渐减小。

考虑到中国部分河流中实际阴离子的浓度大约是 2 mmol·L<sup>-1</sup><sup>[30-32]</sup>,因此把阴离子浓度设置为 2 mmol·L<sup>-1</sup> 来研究其对去除 MB 的影响。图 4(d)表明,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对去除 MB 几乎没有影响,而 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 分别使 MB 去除率减小了 3.7% 和 4.1%。这是因为 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 都能与 MB 阳离子形成离子对,从而阻碍 MB 阳离子的活性<sup>[33]</sup>,因此,导致 MB 去除率减小。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 分别使 MB 去除率增加了 9.9% 和 10.9%。这是因为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 都能在水中发生水解而产生 OH<sup>-</sup>,OH<sup>-</sup> 增多有利于去除 MB(如图 4(b))。总体上看,2 mmol·L<sup>-1</sup> 的阴离子对去除 MB 的影响不大,ZY-FeNPs@BC 仍可以对 MB 保持较好的去除效果。

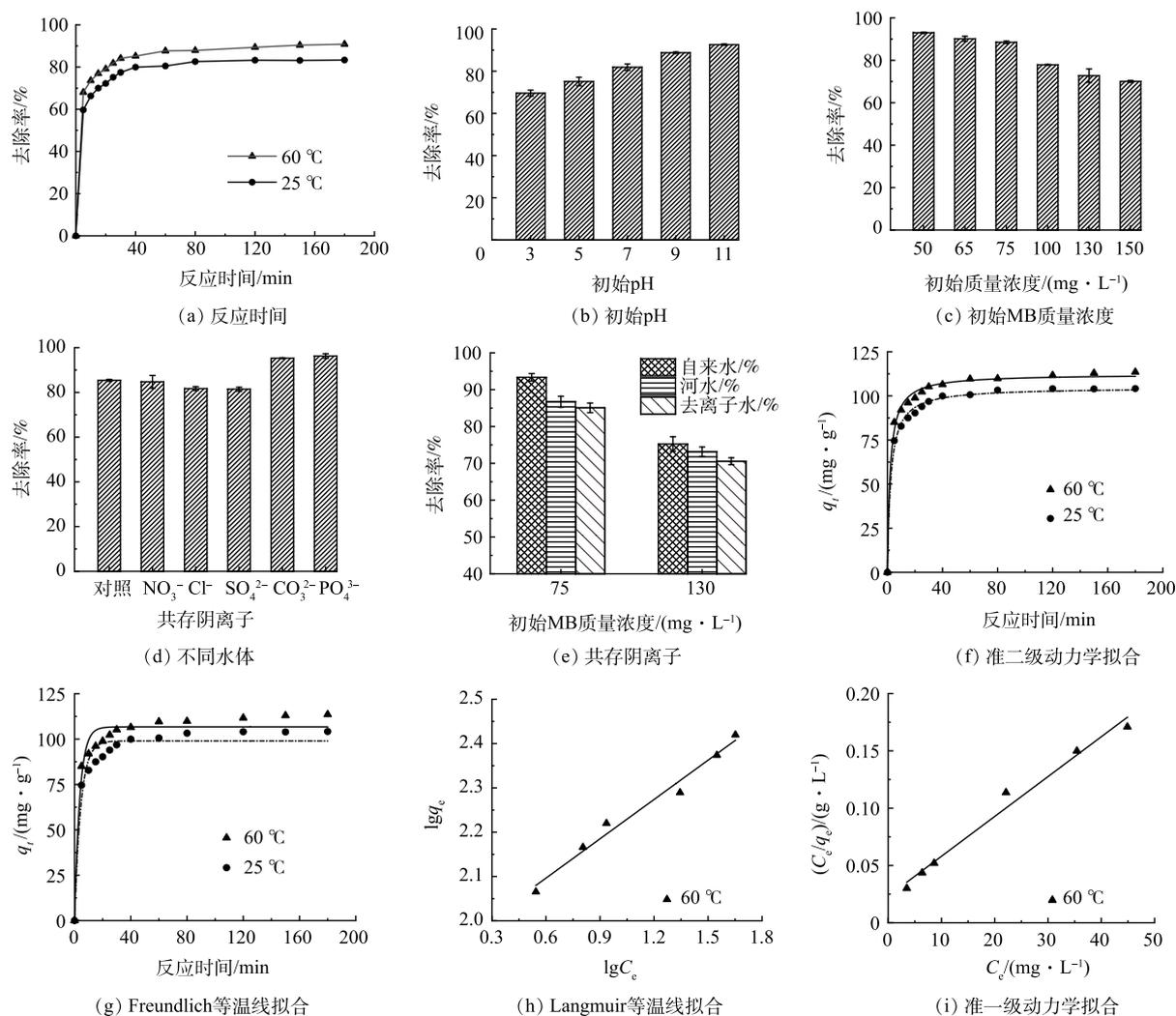


图 4 不同实验因素对去除 MB 的影响; ZY-FeNPs@BC 吸附 MB 的动力学与等温线拟合曲线

Fig. 4 Effect of experimental conditions on MB removal, adsorption kinetics and isotherms model fitting curves for MB adsorption onto ZY-FeNPs@BC

不同水体中去除 MB 的结果 (图 4(e)) 表明, 在 60 °C 吸附温度和自然 pH 下, MB 在自来水、河水、去离子水中的去除率依次减小。究其原因, 图 4(b) 表明 pH 越大则有利于去除 MB, 本文使用的自来水、河水、去离子水的 pH 分别为 8.24、8.42、7.39。因此自来水 (pH 为 8.24) 和河水 (pH 为 8.42) 中的去除率大于去离子水 (pH 为 7.39) 中的。虽然河水的 pH (8.42) 比自来水 (8.24) 的高, 但河水含有低浓度的有机物<sup>[14]</sup>, 这可能会抑制吸附剂对河水中 MB 的去除; 同时自来水中主要含有无机盐<sup>[34]</sup>, 他们可能会增强 MB 与材料间的静电吸引, 从而增强自来水中 MB 的去除。因此, 自来水中的去除率大于河水中的。

## 2.4 吸附动力学

动力学拟合结果如图 4(f)~(g) 与表 1 中所示。结果表明, 数据散点和 SOM 曲线 (图 4(f)) 的吻合程度更好, 数据散点对 SOM 曲线的偏移量更小, SOM 的  $R^2$  值更大为 0.995 和 0.994, 表明吸附过程可以更好的用 SOM 来描述。25 °C 与 60 °C 下参数  $k_2$  的值分别是 0.004 0 与 0.004 5, 说明升高温度后 ZY-FeNPs@BC 的反应活性和去除能力更强。纳米铁类吸附剂去除污染物的过程包含静电吸附与还原等过程。通常 FOM 更适用于含有静电吸附等作用的物理吸附, 而 SOM 更适用于含有氧化还原等作用的化学吸附<sup>[35-37]</sup>。因此根据本次动力学拟合结果推测 ZY-FeNPs@BC 去除 MB 时的主要吸附方式为化学吸附。此外, FOM 的两个相关系数  $R^2$  也比较大 (0.960 和 0.962), 这表明在吸附界面上可能还存在一部分物理吸附如静电作用。

## 2.5 吸附等温线

等温线拟合结果如图 4(h)~(i) 和表 2 中所示。表 2 表明 LGM 模型的相关系数  $R^2$  (0.983 3) 大于 FEH 模型的 (0.974 7), 这表明 LGM 模型可以更好的描述 ZY-FeNPs@BC 对水中 MB 的吸附行为, 对 MB 的吸附是在一个均匀表面上发生的一种单层吸附行为。LGM 模型的  $R_L$  的值都介于 0 和 1 之间, 说明 ZY-FeNPs@BC 对 MB 的吸附是比较顺利的。LGM 模型计算得出的 60 °C 时的最大吸附量  $q_m$  (287.67  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和实验得出的吸附能力 (262.77  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 更加接近。结合不同吸附温度的结果, 当吸附温度由 25 °C 增大到 60 °C 时 MB 的吸附量增大, 表明 ZY-FeNPs@BC 对 MB 的去除反应是吸热的。

将已有研究中的负载纳米铁的生物炭与本研究中的 ZY-FeNPs@BC 对 MB 的吸附容量进行了比较, 结果如表 3 所示。由于温度和 pH 等实验条件的不同会影响吸附容量, 很准确地比较吸附容量是有难度的。尽管如此, 表 3 表明 ZY-FeNPs@BC 比某些材料具有更好的吸附能力。作为一种绿色合成的吸附剂, 本文的 ZY-FeNPs@BC 具有多种优点和应用潜力。

## 2.6 热力学研究

温度对污染物的去除有重要影响, 因此把 0.02 g 的 ZY-FeNPs@BC 加入到 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MB 溶液 50 mL 中, 保持自然 pH, 并分别在 298 K、

表 1 ZY-FeNPs@BC 吸附 MB 的动力学拟合参数

Table 1 Fitting results of kinetic rate constants of MB adsorption by ZY-FeNPs@BC

T/°C	SOM			FOM		
	$k_2$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_1$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
25 °C	0.004 0	104.77	0.995	0.225 7	98.98	0.960
60 °C	0.004 5	112.35	0.994	0.267 7	106.72	0.962

表 2 ZY-FeNPs@BC 对 MB 的吸附等温线拟合参数

Table 2 Fitting results of adsorption isotherm constants of MB removal by ZY-FeNPs@BC

T/°C	Freundlich			Langmuir			
	$K_F/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$n$	$R^2$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R_L$	$R^2$
60	82.99	3.38	0.974 7	287.67	0.149	0.042 7~0.118 1	0.983 3

表 3 不同材料对 MB 的吸附量

Table 3 Adsorption capacity of different reported materials to MB

吸附材料	吸附容量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	数据来源
生物炭负载薰衣草纳米零价铁	236.89	[38]
生物炭负载花生皮纳米铁	250	[39]
豌豆皮生物炭负载磁性纳米铁	175.44	[40]
功能化生物炭负载纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$	285.25	[41]
玉米芯生物炭负载纳米零价铁	118.06	[42]
水稻壳生物炭负载纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$	645.08	[43]
玉米芯生物炭负载纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$	39.66	[44]
柠檬皮生物炭负载纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$	26.36	[45]
牛油果皮生物炭负载纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$	62.1	[46]
生物炭负载紫叶李树叶纳米铁	287.67	本研究

318 K 与 333 K 下吸附 120 min。

热力学参数结果如表 4 中所示。由表 4 可知,  $\Delta H^0$  为  $16.345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 是正值, 说明 ZY-FeNPs@BC 与 MB 之间的反应是一个吸热过程, 更高的温度有利于反应的进行。 $\Delta G^0$  的 3 个结果均是负值, 说明对 MB 的吸附是一个自发性的反应; 随着温度由 298 K 增大到 333 K,  $\Delta G^0$  的结果由  $-6.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  逐渐减小到  $-9.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其数值变得更负, 表明随着反应温度增大, 吸附 MB 反应的自发性程度在增大, 发生反应变得更加容易。

$\Delta S^0$  的结果是正值, 说明随着材料吸附 MB 的进行, 反应体系的随机性有所增大。

## 2.7 再生回用性及与传统材料对比

为了研究 ZY-FeNPs@BC 去除 MB 的再生回用性, 当每次吸附结束后, 用真空过滤器收集 ZY-FeNPs@BC, 然后用乙醇多次清洗, 用冻干机重新干燥后采用相同的吸附实验条件得出去除率。由图 5(a) 可见, 经过 4 次循环后, MB 的去除率变化较小, 从第 1 次循环的 93.0% 降低到第 4 次循环的 84.72%。这表明 ZY-FeNPs@BC 的重复利用性与循环稳定性较好, 能够作为吸附剂被重复用于 MB 废水的去除。

采用传统方法合成 FeNPs@BC 时, 保持铁/碳质量比为 20:1 不变, 用 0.2 M 的  $\text{NaBH}_4$  溶液代替提取液作为还原剂, 将  $\text{Fe}:\text{BH}_4$  的摩尔比设置为 20:45, 将  $\text{NaBH}_4$  滴加至  $\text{FeSO}_4$  溶液中后继续搅拌反应 30 min, 经过离心和冷冻干燥后得到了传统 FeNPs@BC。采用上述相同方法但不加生物炭, 合成时通入或不通入  $\text{N}_2$  分别制备了传统 FeNPs( $\text{N}_2$ ) 和传统 FeNPs, 并在相同吸附条件下对比了六种材料对 MB 的去除效果。图 5(b) 表明, 绿色合成的 ZY-FeNPs@BC 对 MB 的去除率远大于传统 FeNPs@BC。究其原因, 利用  $\text{NaBH}_4$  合成传统 FeNPs@BC 时一般需要较多的生物炭, 如铁/碳质量比为 20:18<sup>[47]</sup> 或 20:55<sup>[48]</sup> 时对 MB 的去除效果较好。而过少的生物炭对 FeNPs 的负载和分散作用有限, FeNPs 的团聚仍较严重, 本文合成的传统 FeNPs@BC 对 MB 去除率较低可能是由于上述原因导致的。由于合成时通入  $\text{N}_2$  能一定程度抑制 FeNPs 的氧化, 因此传统 FeNPs( $\text{N}_2$ ) 的去除率略高于传统 FeNPs。活性炭对 MB 的去除率低于生物炭 (图 1(b)), 可能是由于活性炭中的灰分较多, 孔隙结构较少, 比表面积更小导致的<sup>[49]</sup>。

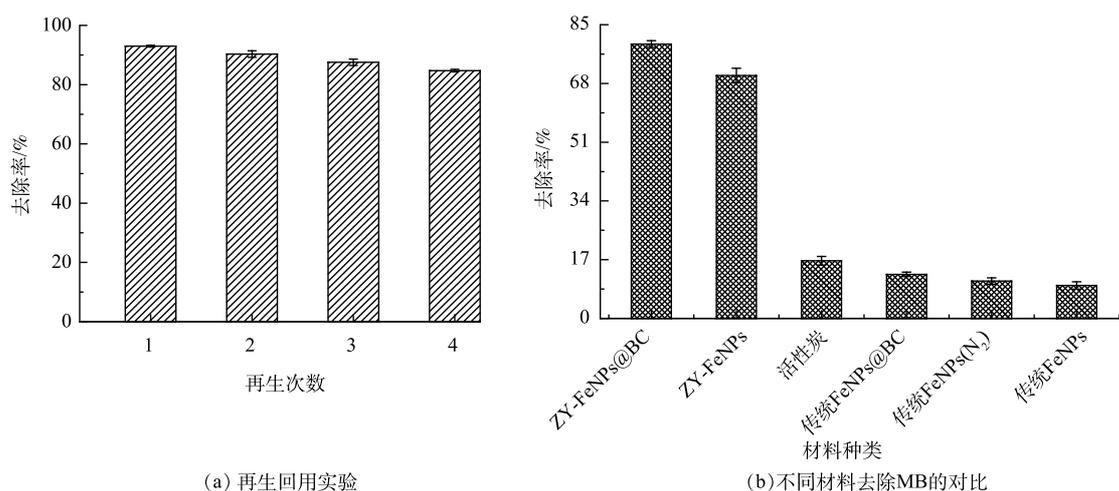


图 5 ZY-FeNPs@BC 的再生回用性; 传统材料、绿色合成材料、活性炭去除 MB 的对比

Fig. 5 Regeneration and reusability of ZY-FeNPs@BC. Comparison of removal efficiencies of MB among traditional materials, green synthesized materials, and activated carbon

## 2.8 ZY-FeNPs@BC 去除 MB 的机理

为了研究 MB 的去除机理, 使用 XPS 表征方法分析了 ZY-FeNPs@BC 表面的化学成分在反应前后的变化。在全谱图 (图 6(a)) 中检测到了 Fe、C、O 等元素, 吸附后在 400 eV 附近的峰对应于 N1s, 表明 ZY-FeNPs@BC 成功地把 MB 去除并将其固定在吸附剂的表面上。Fe2p 的谱图如图 6(b) 所示。在 709.7 eV 处

的峰属于  $\text{Fe}^0$ <sup>[13]</sup>, 在 711.5 eV 与 724.8 eV 处的峰属于  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[50]</sup>, 713.7 eV 与 727.2 eV 处的峰对应于  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[51]</sup>。和 MB 反应后,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^0$  峰面积之总和与  $\text{Fe}^{3+}$  峰面积的比从 3.18 减小到了 2.08, 说明 ZY-FeNPs@BC 表面上的部分  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^0$  被氧化成了  $\text{Fe}^{3+}$ , ZY-FeNPs@BC 与 MB 的反应是一个氧化还原过程, 反应过程中 ZY-FeNPs@BC 上的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^0$  提供了电子。C1s 的谱图如图 6(c) 所示, 在 284.7 eV 处的峰属于 C—C 官能团, 在 286.3 eV 处的峰代表 C—O 官能团, 在 288.4 eV 处的峰属于 O—C=O 官能团<sup>[52]</sup>。ZY-FeNPs@BC 与 MB 反应后, C—C 的峰面积比例增大, 而 C—O 和 O—C=O 的峰面积比例减小。这种比例变化可能与官能团和 MB 分子间的电子转移有关。O1s 的谱图如图 6(d) 所示, 在 531.6 eV 处的峰代表 C—O 官能团<sup>[52]</sup>, 在 532.7 eV 处的峰代表 COOH 官能团<sup>[53]</sup>, 在 533.1 eV 处的峰代表 C=O 官能团<sup>[54]</sup>。ZY-FeNPs@BC 与 MB 反应后, C—O 和 C=O 的峰面积比例减小, 而 COOH 的峰面积比例增大, 这种比例变化可能也与官能团和 MB 分子间的电子转移有关。

吸附后 N1s 的谱图 (图 6(e)) 表明, 反应后在 399.4、400.0 和 400.7 eV 处的峰分别属于 N—H 官能团、Pyri-N (吡啶型氮)、 $\text{N}^+$  (带正电荷氮)<sup>[25]</sup>。这也与反应后 FTIR 结果 (图 3(d)) 中检测到 N—H 官能团相吻合。

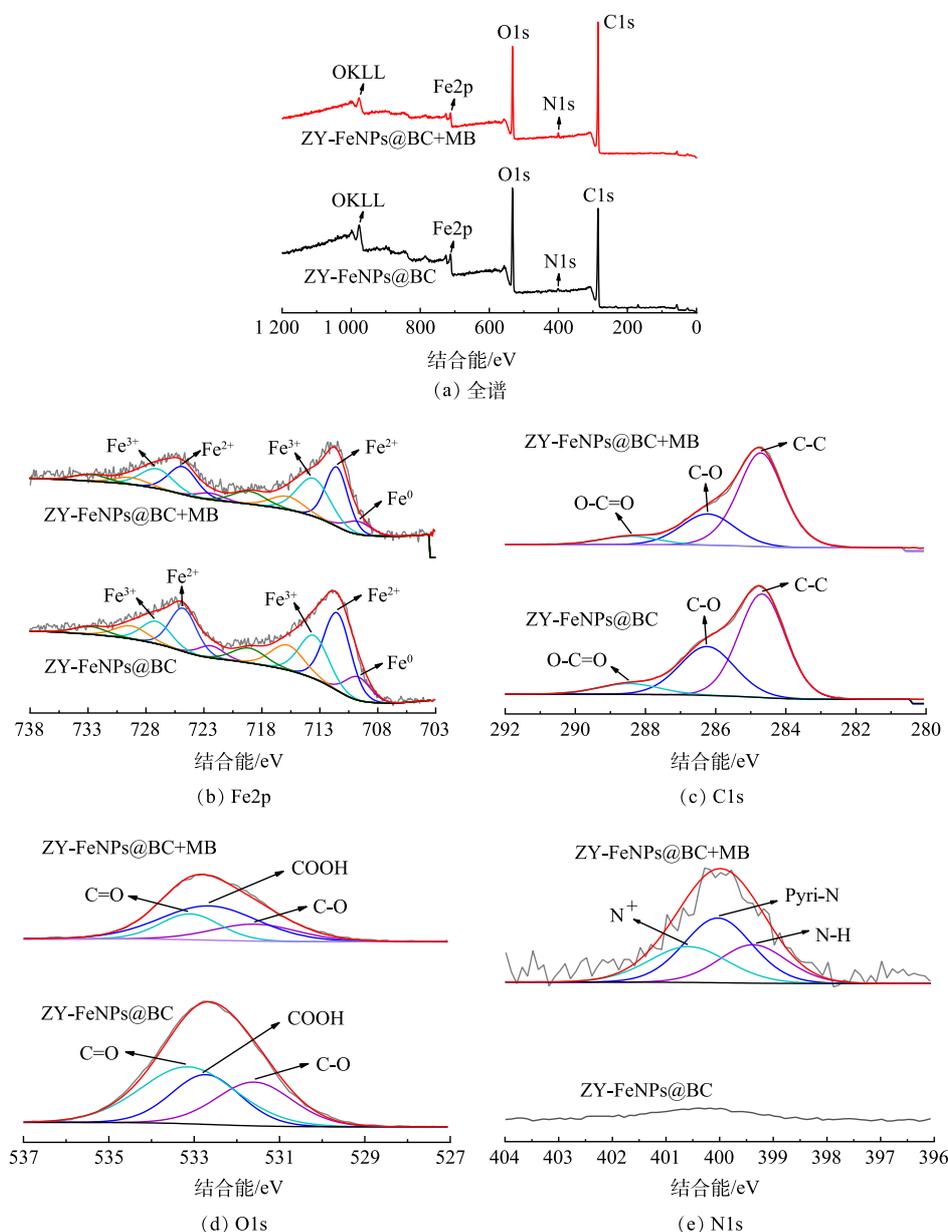


图 6 ZY-FeNPs@BC 吸附 MB 前后的 XPS 图

Fig. 6 XPS spectra of ZY-FeNPs@BC and ZY-FeNPs@BC+MB

反应后生成的 N—H 是 MB 分子中吩噻嗪环上的 N 原子发生加氢反应的产物<sup>[10]</sup>；Pyri-N 来源于 MB 分子中连接着不饱和碳的 N 原子(图 7)，同时也说明 MB 分子中可能只有一部分 N 发生了加氢反应。N<sup>+</sup>可能来源于 MB 分子中带正电荷的 N 原子(图 7)，同时也说明 MB 分子中部分带正电荷的 N 原子没有得到电子，可能是通过静电吸引等物理性吸附方式固定在 ZY-FeNPs@BC 的表面上。

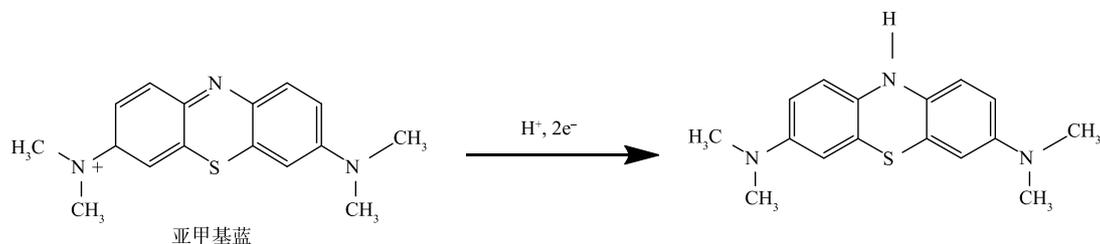


图 7 MB 分子的加氢反应过程

Fig. 7 Hydrogenation process of MB molecule

综合上述分析，ZY-FeNPs@BC 对 MB 的去除机理可以分为 3 个阶段：第 1 阶段(物理性吸附)：MB 分子通过 N<sup>+</sup>和材料上 COO<sup>-</sup>等之间的静电作用、氢原子和材料上 COO<sup>-</sup>等之间的氢键作用，以及 MB 苯环与材料苯环之间的  $\pi$ - $\pi$  作用等方式吸附在 ZY-FeNPs@BC 材料的表面上。第 2 阶段(加氢反应)：溶液中的水分子还原会产生 H<sub>2</sub>，ZY-FeNPs@BC 中的 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>0</sup> 提供电子转移到 MB 分子中。MB 分子吩噻嗪环上的双键 N 原子(C=N)附着在一个 H<sup>+</sup>上，N 原子打破 C=N 双键同时接受一个电子，使得显色基团 C=N 双键通过加氢反应变成了无色的 C—N—H 键，生成了无色 MB，从而实现了染料颜色的去除。同时，MB 分子脱去 Cl<sup>-</sup>，分子中带正电荷的吡啶型 N<sup>+</sup>接受一个电子，从阳离子分子转变为中性分子。加氢反应过程如图 7 所示。第 3 阶段(沉淀作用)：加氢反应和脱氯后，无色 MB 中的一部分填充进生物炭的孔隙中，沉淀并吸附在生物炭的表面上。另一部分沉淀并吸附在纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sup>0</sup> 的表面上。ZY-FeNPs@BC 去除水中 MB 的机理如图 8 所示。

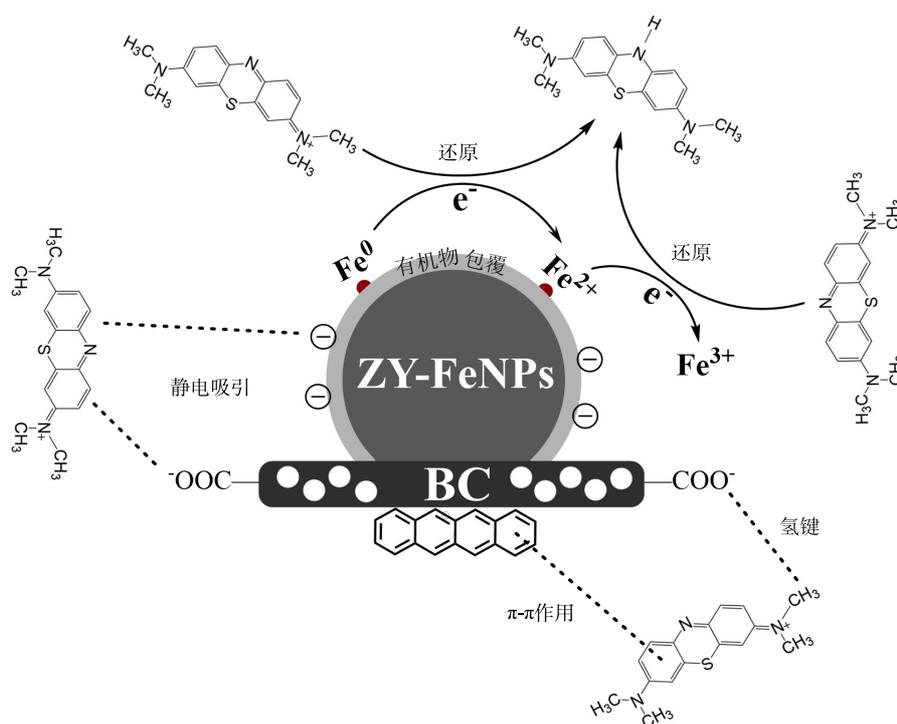


图 8 ZY-FeNPs@BC 去除 MB 的机理

Fig. 8 Mechanism of MB removal by ZY-FeNPs@BC

### 3 结论

1) 本研究使用紫叶李树叶等成功的绿色合成了 ZY-FeNPs@BC, 当提取叶酒比是 15 g:400 mL、合成铁碳比是 20:1、合成温度是 70 °C 时制备的材料对 MB 的去除率更高。负载在生物炭上的 ZY-FeNPs 更加均匀的分布在生物炭的表面上, 降低了团聚性, 提高了对 MB 的去除率。

2) 吸附温度或初始 pH 的增大, 或初始 MB 浓度的减小, 有利于 MB 的去除。当共存阴离子是 2 mmol·L<sup>-1</sup>, 以及在河水或自来水里, ZY-FeNPs@BC 仍能较好的去除较低浓度的 MB。对 MB 的去除符合 Langmuir 等温线与准二级动力学模型, 在反应温度是 60 °C、自然 pH 时, 对 MB 的最大吸附量是 287.7 mg·g<sup>-1</sup>。

3) ZY-FeNPs@BC 去除 MB 时首先通过静电吸附、氢键和  $\pi$ - $\pi$  等作用吸附在材料表面上, 然后 Fe<sup>2+</sup> 或 Fe<sup>0</sup> 提供电子并通过加氢反应把 MB 分子中吩噻嗪环上的显色基团 C=N 双键转化成无色的 C—N—H 键, 最后通过沉淀等过程实现对 MB 的去除。

### 参考文献

- [1] 吕鹏翼, 马文凯, 魏渤惠, 等. 改性电炉钢渣-多元 LDHs 对亚甲基蓝染料的脱色性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(3): 915-925.
- [2] 王轩栋, 施小宁, 杨秀娟. Pickering 乳液模板多孔 WG-g-PNaA 水凝胶去除水体中的亚甲基蓝[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(12): 3270-3279.
- [3] 王亚男, 李伟, 贾欠欠, 等. 三氧化钨的生物合成及其对亚甲基蓝的光降解[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(12): 3297-3307.
- [4] 邹成龙, 徐志威, 裴发辉, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SA/GO 凝胶球的制备及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(1): 121-132.
- [5] 陈垂汉, 孙建洋, 李莹, 等. 印染污泥制备活性炭对亚甲基蓝的吸附[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(7): 1872-1878.
- [6] 许艺文. 向日葵叶制备绿色纳米铁复合材料对水中 U(VI) 的去除机制[D]. 衡阳: 南华大学, 2022.
- [7] 邓真宇. 向日葵绿色制备纳米铁过程中还原成分的作用机理研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2020.
- [8] 姚平. 植物多酚纳米银的绿色制备及其对合成染料的催化降解[D]. 苏州: 苏州大学, 2019.
- [9] SLIJEPCVIC N, RADENOVIC D, BELJIN J, et al. A novel co-contaminated sediment treatment approach: *Quercus petraea* leaf-extracted nZVI supported on native clay and biochar for potentially toxic elements and PAHs removal[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2024, 24: 509-524.
- [10] ABDELKRIM S, MOKHTAR A, DJELAD A, et al. Insights into catalytic reduction of dyes catalyzed by nanocomposite beads Alginate@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Experimental and DFT study on the mechanism of reduction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129595.
- [11] YAYAYURUK A, YAYAYURUK O, TUKENMEZ E, et al. Application of polycarboxylic acid brushes on polystyrene-divinylbenzene microbeads for the removal of Lead from water[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2021, 49: 2000215.
- [12] 谭国辉, 王泽行, 王汝鑫, 等. 紫叶李叶片总多酚提取工艺优化及抗氧化活性研究[J]. *现代园艺*, 2022, 45(9): 17-20.
- [13] RONG K, LI X, YANG Q, et al. Removal of aqueous vanadium(V) by green synthesized iron nanoparticles supported on corn straw biochar[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 120: 170-181.
- [14] RONG K, WANG J, LI X, et al. Removal of Cr(VI) by iron nanoparticles synthesized by a novel green method using Yali pear peels extracts: optimization, reactivity, and mechanism[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14: 4355-4368.
- [15] 辛海艳. 纳米铁催化剂的绿色合成及其催化应用[D]. 泉州: 华侨大学, 2017.
- [16] 丁敬林. 负载纳米零价铁的生物炭活化过硫酸盐去除雌二醇的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2021.
- [17] 濮梦婕. Fe/C 基非均相催化材料活化过硫酸钠降解水中典型有机污染物的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [18] BILICI Z, ISIK Z, AKTAS Y, et al. Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye and hexavalent chromium removal from solutions[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31, 100826.
- [19] 许培俊, 冯鑫, 王临江, 等. 溶剂热法制备羧基化超顺磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒及其磁致变色研究[J]. *功能材料*, 2021, 52(1): 1026-1032.
- [20] 闫奇, 郑乾送, 周江敏, 等. 生物炭负载羧甲基纤维素钠稳定化纳米铁对水中六价铬的去除[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(3): 579-587.
- [21] 刘沁文, 丁爱中, 梁信, 等. 桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)[J]. *环境科学*, 2022, 43(12): 5657-5666.
- [22] WAQAS M, ABURIAZAIZA A, MIANDAD R, et al. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 477-488.
- [23] RONG K, Wang J, Zhang Z, et al. Green synthesis of iron nanoparticles using Korla fragrant pear peel extracts for the removal of aqueous Cr(VI)[J]. *Ecological Engineering*, 2020, 149: 105793.
- [24] CHENG L, JI Y, Liu X. Insights into interfacial interaction mechanism of dyes sorption on a novel hydrochar: Experimental and DFT study[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 233: 116432.
- [25] 姚时, 张鸣帅, 李林璇, 等. 茶渣负载纳米四氧化三铁复合材料制备及其对亚甲基蓝的吸附机理[J]. *环境化学*, 2018, 37(1): 96-107.
- [26] KONCZYK J, KLIZIAK K, KOLODYNSKA D. Adsorption of vanadium (V) ions from the aqueous solutions on different biomass-derived biochars[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 114958.
- [27] ZHOU A, QIU Z, YANG J, et al. A magnetic chitosan for efficient adsorption of vanadium (V) from aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(50): 76263-76274.
- [28] 王虹. 凹凸棒石/纳米铁复合材料的制备及去除亚甲基蓝的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2020.
- [29] 简浩. 筒青霉—生物炭联用去除废水中 Cr(VI)、甲基橙、亚甲基蓝的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [30] 郭大勇, 吴姗姗, 王旭刚, 等. 南洛河可溶性碳与阴离子含量周年变化及其影响因素分析[J]. *河南科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(1): 68-73.
- [31] 王小平, 闫春辉. 广西盘阳河水无机阴离子和矿质元素含量分析[J]. *微量元素与健康研究*, 2013, 30(6): 47-50.
- [32] 胡西旦·格拉吉丁. 离子色谱法在河水阴离子中的应用[J]. *新疆师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 26(4): 65-68.
- [33] 何佩霖. 磁性油菜籽壳对水中孔雀石绿与亚甲基蓝的吸附作用及机理[D]. 成都: 成都医学院, 2022.
- [34] 杨贵德. 磁性介孔碳复合材料的合成及其在水体污染修复中的应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [35] 吕丹. 硫化纳米零价铁对水中 Cr(VI) 和 Cd(II) 的去除性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.

- [36] 张德锦. 硫掺杂纳米零价铁-生物炭复合材料强化厌氧还原硝基化合物的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [37] 程丽. 生物炭负载硫铁化合物的绿色合成及其去除水中铅的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.
- [38] 祁宝川, 赵居芳, 陈伟红, 等. 薰衣草提取液绿色合成生物炭负载纳米零价铁去除水中亚甲基蓝的研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(4): 247-54.
- [39] 赵志豪, 潘自斌, 陈祖亮. 生物炭负载铁纳米颗粒的制备及其反应活性评估[J]. 当代化工研究, 2024(1): 38-40.
- [40] RUBANGAKENE N, ELKADY M, ELWARDANY A, et al. Effective decontamination of methylene blue from aqueous solutions using novel nano-magnetic biochar from green pea peels[J]. *Environmental Research*, 2023, 220: 115272.
- [41] AHMED M, ZHOU J, NGO H, et al. Nano-Fe<sup>0</sup> immobilized onto functionalized biochar gaining excellent stability during sorption and reduction of chloramphenicol via transforming to reusable magnetic composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 571-581.
- [42] DING W, HABINEZA A, ZENG X, et al. Adsorption of methylene blue and methyl orange on nano zero-valent iron (nZVI) coated biochar: column adsorption experiments[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2022, 260: 169-178.
- [43] GUO D, WU J, FENG D, et al. Mechanism of efficient magnetic biochar for typical aqueous organic contaminant combined-adsorption removal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 247: 107795.
- [44] Guel-NAJAR N, RIOS-HURTADO J, MUZQUIZ-RAMOS E, et al. Magnetic biochar obtained by chemical coprecipitation and pyrolysis of corn cob residues: Characterization and methylene blue adsorption[J]. *Materials*, 2023, 16: 3127.
- [45] LI Z, ZHOU M, LIU N, et al. Engineered biochar derived from lemon peel waste for highly efficient removal of organic pollutants from water [J]. *Arabian Journal of chemistry*, 16(10), 105158.
- [46] PRABAKARAN E, PILLAY K, BRINK H, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic-biochar nanocomposite derived from avocado peel and its performance as an adsorbent for the removal of methylene blue from wastewater [J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 18: 100123.
- [47] 吴威, 龚继来, 曾光明, 等. 氧化石墨烯负载纳米零价铁的制备及其对亚甲基蓝的吸附[J]. 化工环保, 2015, 35(4): 426-431.
- [48] 张杨, 周桃, 叶加权, 等. 尾菜生物质炭/纳米铁的制备及去除水中亚甲基蓝的性能[J]. 化工管理, 2019(7): 89-90.
- [49] 赵浩然, 陈佳玲, 张文博, 等. 甘蔗渣生物炭对亚甲基蓝的脱除性能[J]. 华南师范大学学报(自然科学版) [J]. 2021, 53(6): 50-60.
- [50] XIAO C, HU Y, LI Q, et al. Carbon-doped defect MoS<sub>2</sub> co-catalytic Fe<sup>3+</sup>/peroxymonosulfate process for efficient sulfadiazine degradation: Accelerating Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> cycle and O<sub>2</sub> dominated oxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 159587.
- [51] WANG D, SUO M, LAI S, et al. Photoinduced acceleration of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> cycle in heterogeneous FeNi-MOFs to boost peroxodisulfate activation for organic pollutant degradation [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2023, 321: 122054.
- [52] ZHANG P, O'CONNOR D, WANG Y, et al. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121286.
- [53] 宋宏娇, 季斌, 杨雨婷, 等. 菠萝皮生物炭负载纳米零价铁去除水中的铬[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(13): 342-347.
- [54] YI Y, TU G, TSANG P, et al. Green synthesis of iron-based nanoparticles from extracts of *Nephrolepis auriculata* and applications for Cr(VI) removal [J]. *Materials Letters*, 2019, 234: 388-391.

(责任编辑: 曲娜)

## Removal performance and mechanism of aqueous methylene blue by green synthesized iron nanoparticles supported on corn straw biochar

RONG Kun<sup>1,2</sup>, LI Xueping<sup>2,\*</sup>, CHEN Hong<sup>2</sup>, GAO Qi<sup>3</sup>, YANG Qian<sup>2</sup>, LI Ruimin<sup>2</sup>, ZHENG Huanqiang<sup>2</sup>, ZOU Meiling<sup>2</sup>, YIN Zhenjiang<sup>2</sup>

1. Guangxi Key Laboratory of Theory and Technology for Environmental Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. College of Biological and Environmental Engineering, Shandong University of Aeronautics, Binzhou 256600, China; 3. Binzhou Academy of Agricultural Sciences, Binzhou 256600, China

**Abstract** Cherry plum iron nanoparticles-loaded biochar (ZY-FeNPs@BC) was synthesized using cherry plum leaf extract as the reducing agent. The synthesis method was optimized in terms of the ratio of leaf to ethanol, ratio of iron to carbon, and synthesis temperature. The ZY-FeNPs@BC was characterized by SEM-EDS, FTIR, XRD, and XPS. Experiments were conducted to study the effects of time, temperature, initial methylene blue (MB) concentration, initial pH, co-existing anions, and real water on the removal of MB. And the removal mechanisms were analyzed with the combination of adsorption isotherms and kinetics. The results show that the removal efficiency rose with the increase of pH or adsorption temperature. Under the conditions of 2 m mol·L<sup>-1</sup> coexisting anions, river water or tap water, ZY-FeNPs@BC could still had a good performance on the removal of MB with low concentration. The removal of MB followed quasi-second-order kinetics and the Langmuir model, and the removal process was spontaneous and endothermic. At natural pH and the temperature of 60 °C, the maximum adsorption amount to MB was 287.7 mg·g<sup>-1</sup>. After 4 regeneration and recycles, ZY-FeNPs@BC still had a good performance on MB removal. The MB removal mechanisms by ZY-FeNPs@BC included electrostatic adsorption, C=N hydrogenation, co-precipitation, etc. This study not only contributes to the reuse of plant solid waste but also provides an environmentally friendly method for removing MB pollution.

**Keywords** iron nanoparticles; cherry plum leaf; biochar; methylene blue; green synthesis