

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2023.03.011

高岭土负载绿色合成纳米铁的制备及其对孔雀石绿和铅离子的去除性能研究

蔡婉玲¹, 张建森²

(1. 福建船政交通职业学院机械与智能制造学院, 福建 福州 350007;

2. 福建师范大学环境与资源学院, 福建 福州 350007)

摘要:红背桂树叶提取物绿色合成铁纳米颗粒(Fe NPs)在水环境修复领域具有很高的应用潜力。但由于Fe NPs存在团聚、易氧化等不稳定因素,在去除污染物时抑制了反应活性。为了解决这一问题,使用一步法制备了高岭土负载Fe NPs(K-Fe NPs),并系统地检测了其对于孔雀石绿和Pb²⁺混合污染物的去除反应活性。采用X射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)对Fe NPs、高岭土和K-Fe NPs进行表征和分析。3种材料对比实验结果表明,K-Fe NPs对单独的孔雀石绿和Pb²⁺的去除效率(99.10%和93.41%)优于Fe NPs(93.67%和85.33%)和高岭土(32.54%和12.50%)。此外,K-Fe NPs经过4次重复循环对孔雀石绿和Pb²⁺的去除率仍分别为74.02%和55.48%。结果表明,K-Fe NPs在染料和重金属离子复合污染修复领域具有一定应用前景。

关键词:绿色合成;铁纳米颗粒;孔雀石绿;高岭土;Pb²⁺

中图分类号:TB383.1; X703 文献标志码:A 文章编号:1673-1891(2023)03-0061-07

Preparation of Kaolin-supported Green Synthesized Fe NPs and Its Removal Efficiency on Malachite Green and Pb²⁺ from Aqueous Solution

CAI Wanling¹, ZHANG Jiansen²

(1.School of Mechanical and Intelligent Manufacturing, Fujian Chuanzheng Communications College, Fuzhou, Fujian 350007, China; 2. College of Environmental and Resource Sciences, Fujian Normal University,

Fuzhou, Fujian 350007, China)

Abstract: Green synthesized iron nanoparticles (Fe NPs) by Euphorbia Cochinchensis extract have high application potential in the field of water environment remediation. However, due to the agglomeration, easy oxidization and other unstable factors of Fe NPs, the reaction activity was inhibited in the removal of pollutants. To solve this problem, kaolin-supported Fe NPs (K-Fe NPs) were prepared and their reaction activity has been tested systematically on the removal of mixed contaminants malachite green and Pb²⁺. X-ray diffraction (XRD) and Fourier Translation Infrared Spectroscopy (FTIR) were used to characterize Fe NPs, Kaolin, and K-Fe NPs. The comparative experiment results of three materials demonstrated that the removal efficiency on individual malachite green and Pb²⁺ using K-Fe NPs (99.10% and 93.41%) was better than Fe NPs (93.67% and 85.33%) and Kaolin (32.54% and 12.50%). Furthermore, the removal efficiencies of four reuse cycles were still 74.02 % and 55.48% on malachite green and Pb²⁺ respectively. In conclusion, K-Fe NPs has certain application prospects in the field of dye and heavy metal ion composite pollution remediation.

Keywords: green synthesized; iron nanoparticles; malachite green; Kaolin; Pb²⁺

0 引言

由于金属铅(Pb)具有耐腐蚀性、良好的延展性,且易于与其他金属形成合金,因此在许多行业中得到广泛应用。而Pb²⁺也作为常见的添加剂应

用于颜料、印刷、化工和铅酸电池等工业领域^[1-2]。在纺织业中,铅常作为颜料成分在铅白、铅丹、铅铬黄、密陀僧等染料中大量使用。由于Pb²⁺是毒性最大的重金属之一,大量使用和废弃的Pb²⁺排放到环境中,成为生态系统中一种长期存在的重金属污

收稿日期:2023-03-31

基金项目:福建船政交通职业学院校科教发展基金(Z202206011)。

作者简介:蔡婉玲(1992—),女,福建东山人,讲师,博士研究生,主要研究方向:水污染修复技术,e-mail:2021016@fjpc.edu.cn。

染^[2-3]。铅中毒是蓄积性的,当人体接触水体环境中的 Pb^{2+} 污染含量达到一定程度时, Pb^{2+} 会对人体的血液系统、神经系统等造成产生严重的损害,如肾功能障碍、记忆力减退等^[4]。长期摄入铅污染,尤其对儿童的身体健康和智力发展具有难以逆转的伤害。因而,铅污染已成为当今世界严重的环境污染问题之一,引起国内外研究学者的高度重视^[5]。

值得注意的是,在电镀和纺织行业中,生产废水中含有的染料和 Pb^{2+} ,多种污染物共存可能形成更加危险的混合水污染^[3]。孔雀石绿(Malachite Green, MG)是一种典型的阳离子三苯基甲烷染料,化学名称四甲基代二氨基三苯甲烷($C_{23}H_{25}N_2$),易溶于水,水溶液呈蓝绿色。它不仅广泛应用于纺织印染行业,如丝绸、羊毛、棉花、皮革、陶瓷和纸张的染色,还被应用于水产养殖和食品行业的抗真菌、抗微生物和抗寄生虫^[1]。由于孔雀石绿成本低、容易获得,使用过程中产生的废水排放到生态系统中,对生态系统中的动物、植物和有益微生物造成毒性作用。孔雀石绿还是一种致癌物质,能长时间在鱼类体内残留,通过食物链对哺乳动物和人类产生致畸、致癌、致突变等作用^[6]。

研究学者对单一污染物的去除性能、机理和环境行为等进行了大量研究且取得了详细的研究成果。但是,水体污染一般同时含有多种污染物。水中的染料和重金属离子都具有毒性,两者的混合污染废水会严重威胁水生生态系统的平衡^[7]。同时去除染料和重金属离子混合污染的研究有助于探索混合污染在去除过程中的去除机理。这将对污水处理工艺的设计和运行、污水修复和达标排放起到重要作用。因此,开发一种同时去除废水中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 污染的修复材料对于保护环境和人类健康至关重要^[1]。

去除废水中染料和重金属污染物的技术有很多,如光催化降解、膜过滤、生物修复^[4,7]。但这些方法在实际应用中存在化学试剂、专用设备投资成本高、操作过程复杂、容易造成二次污染等局限^[8]。因此,需要一种绿色、环保、高效的新技术来去除这些污染物。吸附法由于操作简单、效率高、无二次污染、经济实用等优点,越来越受到人们的重视^[8-9]。目前研究最多的用于污水净化的吸附剂有活性炭、石墨烯材料、金属有机框架、金属纳米颗粒以及由各种材料组成的复合材料等。其中,具有成本效益、环境友好性和实用性的铁基纳米颗粒成为研究热点之一。事实证明,利用绿色纳米技术开发环境友好的方法制备纳米铁是可行的^[10]。因

此,利用植物等天然物质代替有害试剂制备铁基纳米颗粒是快速大规模生产环境修复剂的有效方法。

前期研究工作表明红背桂树叶提取液中含有多酚类、类黄酮、酶和蛋白质等活性成分,在绿色合成过程中可作为还原剂和包封剂用于制备铁纳米颗粒(Fe NPs)^[11]。同时,Fe NPs已被证实在土壤重金属钝化和水中抗生素去除等环境修复领域具有很高的应用潜力^[12-13]。但是,Fe NPs存在一些不稳定因素,如团聚、容易氧化等缺点,导致反应活性在去除污染物时受到抑制。为了解决这些问题,选用成本低,且具有热和机械稳定性的高岭土(一种常见的黏土矿物)作为Fe NPs负载材料^[14-15],用于合成高岭土和绿色纳米铁的复合材料。此外,据报道,单一高岭土还可以作为吸附剂去除废水中的重金属离子和染料^[16]。而吸附能力较低的高岭土与活性较强的材料组合形成复合材料,才能达到比单一材料更好地去除水体中目标污染物的效果。因此,我们使用高岭土作为Fe NPs的载体合成高岭土负载绿色合成铁纳米颗粒(K-Fe NPs),以增强绿色合成Fe NPs在重金属离子(Pb^{2+})和染料(孔雀石绿)去除过程中的稳定性。

本实验通过制备结构更稳定、去除性能更高的纳米复合材料K-Fe NPs,以提高对纺织印染废水中孔雀石绿和 Pb^{2+} 的去除能力。为了达到这一目的,采用XRD和FTIR对Fe NPs、高岭土和K-Fe NPs的物理化学性质进行了表征。此外,通过批量实验,系统比较了3种材料在不同实验条件下的去除效率:(1)单独去除孔雀石绿;(2)单独去除 Pb^{2+} ;(3)同时去除混合污染物(孔雀石绿和 Pb^{2+})。另外,在不同温度条件下,研究了温度对K-Fe NPs去除混合污染物的影响。最后,对孔雀石绿与 Pb^{2+} 混合污染溶液进行4次循环使用,以探究K-Fe NPs的实际应用前景。

1 材料和方法

1.1 实验材料

本文所用化学品都是分析纯级别的,没有特殊说明,未经进一步处理直接使用。孔雀石绿($C_{23}H_{25}N_2$)购自上海阿拉丁试剂有限公司。硝酸铅($Pb(NO_3)_2$)购自中国上海国药化学试剂有限公司。高岭土由龙岩高岭土有限公司供应。六水合氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$,化学纯)购自麦克林生化有限公司。无水乙酸钠(CH_3COONa , $\geq 99\%$)和无水乙醇(CH_3CH_2OH , $\geq 99.7\%$)购自光华科技股份有限公司。红背桂树叶采自福建省福州市福建师范大学仓山校区。

1.2 绿色合成纳米铁颗粒的制备

红背桂树叶在 60 °C 干燥箱中干燥 60 min, 碾碎成小于 2 mm × 2 mm 的碎片。使用 1 000 mL 烧杯, 加入 30.0 g 碾碎的红背桂树叶与 500 mL 去离子水, 混合后盖上保鲜膜并刺几个小孔, 置于 80 °C 水浴锅中加热 60 min, 冷却后过滤得到红背桂树叶提取液。将 5.40 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 去离子水中, 得到 Fe^{3+} 溶液。在氮气气氛下, 将 200 mL Fe^{3+} 溶液与 400 mL 配制好的树叶提取物混合, 使用磁力器搅拌 60 min, 过滤后用去离子水冲洗 3 次, 获得黑色固体。将上述黑色固体加适量水超声搅拌, 形成均匀的胶体后, 冷冻干燥 48 h, 得到 Fe NPs。

1.3 K-Fe NPs 的制备

K-Fe NPs 的合成采用了与 Fe NPs 相似的途径。不同之处在于, 在与红背桂树叶提取物混合之前, 将 Fe^{3+} 溶液加入有 1.20 g 高岭土(过 220 目筛)的三颈烧瓶中。在氮气氛围下, 在三颈瓶中滴加红背桂树叶提取液。经过相同的反应、清洗和干燥过程, 得到 K-Fe NPs。

1.4 分析与表征

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 ADV ANCE) 对反应前后的高岭土、制备好的 Fe NPs 和 K-Fe NPs 样品进行 XRD (Cu $\text{K}\alpha$) 表征, 扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$, 电流为 40 mA, 电压为 40 kV。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR): 使用美国 Thermo Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内对反应前后的高岭土、制备好的 Fe NPs 和 K-Fe NPs 样品进行分析。

溶液中 Pb^{2+} 和孔雀石绿的含量分别使用火焰原子吸收分光光度计 (AAS, AA240FS/Z) 和紫外分光光度计 (UV-Vis, 上海美泰仪器有限公司 UV-9000 分光光度计) 进行测定。

1.5 不同材料单独和同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+}

去除实验设置于 50 mL 玻璃管中, 置于恒温振荡器上以 250 r/min 的速度进行。孔雀石绿溶液和 Pb^{2+} 的初始质量浓度分别为 20 mg/L 和 10 mg/L。振荡 3、5、10、20、40、60、90、120、180、300 min 后, 用紫外-可见分光光度法和原子吸收光谱法测定溶液中污染物浓度的变化, 从而计算得到不同污染物的去除效率和不同反应材料的活性。在反应温度分别为 20、30 和 40 °C 时, 探讨温度对孔雀石绿和 Pb^{2+} 同时从水溶液中去除的影响。重复实验条件为: 20 mL 孔雀石绿和 Pb^{2+} 混合溶液 (质量浓度分别为 20 mg/L 和 10 mg/L)、K-Fe NPs 用量为 0.02 g、反应时间

300 min 和温度 30 °C 的条件下循环使用 4 次 K-Fe NPs 去除复合溶液的污染物。

2 结果与讨论

2.1 不同材料单独及同时去除孔雀石绿、 Pb^{2+} 污染研究

2.1.1 不同材料去除孔雀石绿的对比

高岭土、Fe NPs 和 K-Fe NPs 对水体中孔雀石绿的去除效果如图 1 所示。从图 1 可知, 3 种材料对孔雀石绿的去除效率均随着时间的增长而上升, 但不同材料对孔雀石绿的去除效率存在较大的差异。在反应时间达到 60 min 时, K-Fe NPs 对孔雀石绿的去除效率达到 78.48%, 而 Fe NPs 和高岭土对孔雀石绿的去除效率仅分别为 65.82% 和 24.77%。相比于 Fe NPs 和 K-Fe NPs, 单独投加高岭土时, 300 min 时对孔雀石绿的去除效率仅有 32.54%, 高岭土对孔雀石绿的去除效果最差。在同等实验条件下, 当反应时间达到 300 min 的时候, Fe NPs 对孔雀石绿的去除效率达到 93.67%, 而 K-Fe NPs 对孔雀石绿的去除效率高达 99.10%。实验结果表明, K-Fe NPs 对孔雀石绿的去除效果比 Fe NPs 和高岭土好。这是由于 Fe NPs 表面具有大量的活性位点, 因此具有较高的反应活性, 但由于其自身容易发生团聚和氧化, 在去除污染物的过程中稳定性和分散性较差, 限制了 Fe NPs 对孔雀石绿的去除效果。相比于单独的 Fe NPs, K-Fe NP 表现出更好的去除性能, 这是因为高岭土作为 Fe NPs 的负载基质可有效提高分散性, 使得 K-Fe NP 在反应过程中保持相对的稳定性, 进而 Fe NP 的反应活性得以充分发挥, 因此表现出了最优的去除效果^[17]。

2.1.2 不同材料去除 Pb^{2+} 的对比

高岭土、Fe NPs、K-Fe NPs 对水体中 Pb^{2+} 的去除

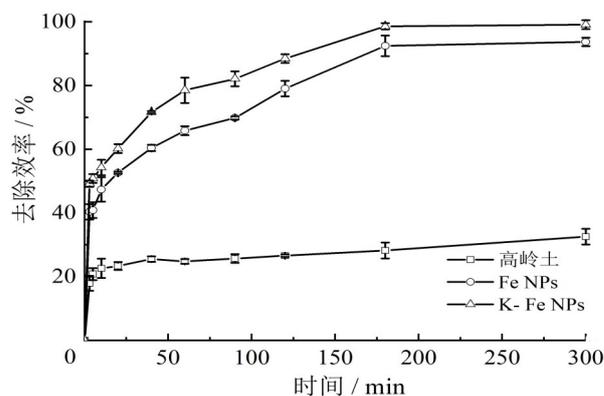


图1 高岭土、Fe NPs、K-Fe NPs 去除单独的孔雀石绿

效果如图 2 所示。与 3 种材料单独去除孔雀石绿的趋势相同,3 种材料对 Pb^{2+} 的去除效率均随着时间延长而增大,并且高岭土对 Pb^{2+} 的去除效果最差,K-Fe NPs 的效果最佳。在反应时间为 3 min 的时,Fe NPs 和 K-Fe NPs 对 Pb^{2+} 的去除效果较好,分别已经达到 47.74% 和 52.85%,而高岭土对 Pb^{2+} 的去除效率仅为 2.66%。当反应时间到达 300 min 时,K-Fe NPs 对 Pb^{2+} 的去除效率达到 93.41%,Fe NPs 仅次于 K-Fe NPs,为 85.33%,而高岭土最终对 Pb^{2+} 的去除效率仅为 12.50%。

2.1.3 不同材料同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染的对比

高岭土、Fe NPs、K-Fe NPs 同时去除水体中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 随时间变化的研究如图 3 所示。从图 3a 中可以发现 K-Fe NPs 在 60 min 和 300 min 时对混合污染中的孔雀石绿的去除效率分别为 63.85% 和 86.87%,而 Fe NPs 和高岭土在 60 min 和 300 min 的时候对该种混合污染中的孔雀石绿的去除效率仅为 60.25% 和 19.61% (60 min)、76.44% 和 22.26% (300 min)。从图 3b 中可以得出 K-Fe NPs 在 60 min 和 300 min 时对混合污染中的 Pb^{2+} 的去除效率分别为 71.80% 和 80.34%,而 Fe NPs 和高岭土在

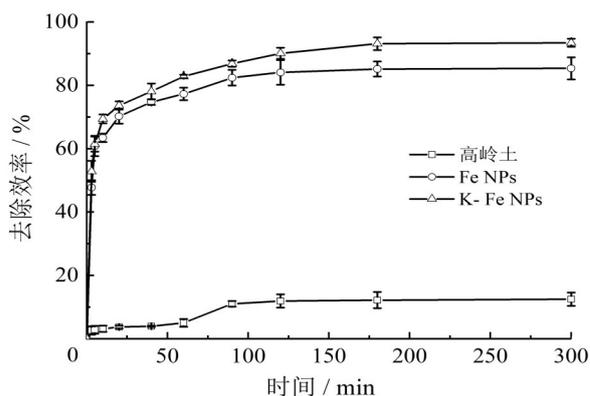


图 2 高岭土、Fe NPs、K-Fe NPs 去除单独的 Pb^{2+}

60 min 和 300 min 的时候对混合污染中的 Pb^{2+} 的去除效率仅为 68.88% 和 4.34% (60 min)、75.73% 和 9.55% (300 min)。随着反应时间的增加,3 种材料去孔雀石绿和 Pb^{2+} 的去除效率的增长速度明显下降,这主要因素是由于一定的材料投加量具有一定的表面活性位点,当污染物与材料发生反应后,材料的反应活性降低,同时水体中的污染物浓度下降,使得材料表面的活性位点和污染物的接触机会降低,因此去除效率的增长速度减缓。

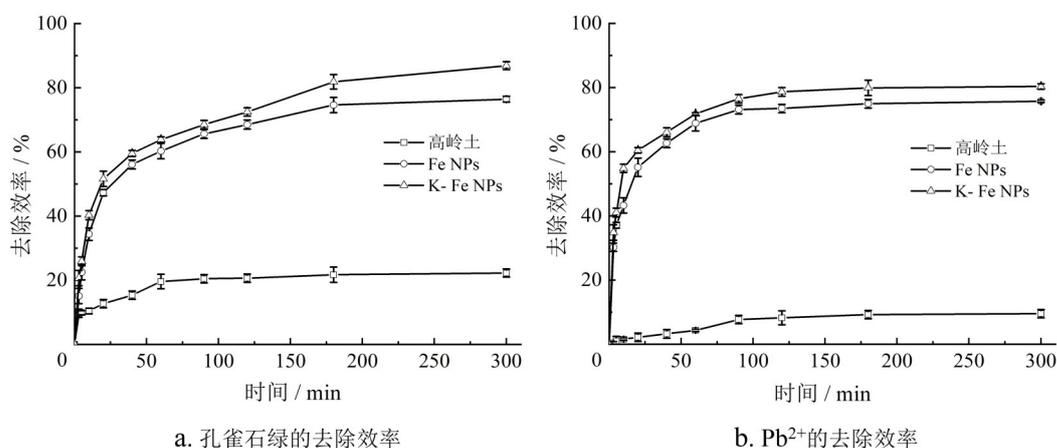


图 3 高岭土、Fe NPs、K-Fe NPs 同时去除水体中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 的效率

与单独去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 相比,去除混合污染物中,K-Fe NPs 对孔雀石绿和 Pb^{2+} 的效率在 300 min 的时候达到 86.87% 和 80.40%,而在单独去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 的实验中,效率却为 99.10% 和 93.41%。孔雀石绿和 Pb^{2+} 在单独体系中其去除率比复合污染体系中高,这是因为在 K-Fe NPs 同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 反应体系中,孔雀石绿和 Pb^{2+} 存在着竞争反应的关系,孔雀石绿和 Pb^{2+} 会同时占据 K-

Fe NPs 表面的反应活性位,减缓各自的去除效率^[18]。实验证明,K-Fe NPs 相对于 Fe NPs 和高岭土对混合污染物中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 都具有更好的去除效果。

2.2 不同材料表征

2.2.1 傅里叶红外光谱

使用傅里叶红外光谱分析 3 种不同材料及其 K-Fe NPs 去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 后各个材料中含有的

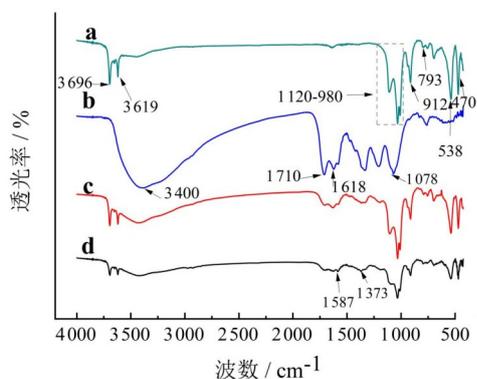
化学键或官能团的信息,结果如图4所示。图4a是高岭土的红外谱图所示,3700~3600 cm^{-1} 吸收谱带为OH的伸缩振动,以3620 cm^{-1} 为中心的峰对应于内部OH的伸缩振动,而以3697 cm^{-1} 为中心的吸收峰是由内表层OH引起^[19]。高岭土中大部分成分为二氧化硅,1000~1200 cm^{-1} 为Si-O伸缩振动吸收峰^[19-20]。在912 cm^{-1} 和793 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别代表高岭土中方晶石的Al-OH弯曲振动和Si-O的伸缩振动^[21]。另外,以470 cm^{-1} 和538 cm^{-1} 为中心的吸收峰分别归因于Si-O-Si变形和Al-O-Si拉伸振动^[21]。

图4b显示的是使用红背桂树叶提取液绿色合成纳米铁材料的红外谱图,在1618 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由于合成过程中红背桂树叶提取液中多酚类化合物中的C=C芳环的伸缩振动导致的^[22]。以1710 cm^{-1} 为中心的吸收峰则对应于C=O的伸缩振动,而于3400 cm^{-1} 处的强吸收峰是由于带有O-H的化合物大量附着在合成的Fe NPs的表面导致^[23]。

比较图4a,4b和4c(K-Fe NPs)可知,K-Fe NPs的红外光谱保留了高岭土,Fe NPs两个材料各个官能团的特征吸收峰,这是因为K-Fe NPs的表面被高岭土包裹。将K-Fe NPs用于去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染后,K-Fe NPs表面出现了对应于孔雀石绿的新吸收峰,如图4d所示。如以1587 cm^{-1} 处为中心的峰是由于孔雀石绿结构中苯环的C=C伸缩振动导致,1373 cm^{-1} 处则对应于孔雀石绿的 CH_3 不对称弯曲振动^[24-25]。红外结果表明,K-Fe NPs被成功合成,且孔雀石绿在去除过程中部分被吸附于K-Fe NPs材料表面。

2.2.2 XRD

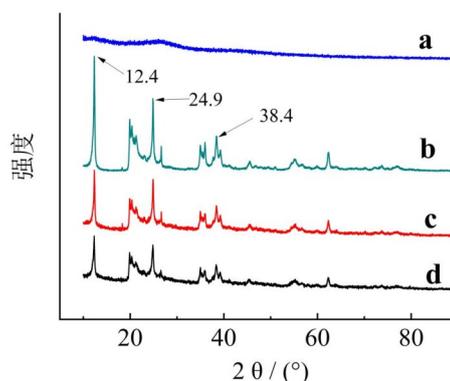
用X射线衍射仪对高岭土、Fe NPs、K-Fe NPs去除复合污染前后的晶型结构进行表征,结果如图



注:a.Fe NPs b.K-Fe NPs反应前c.K-Fe NPs反应后 d.样品

图4 高岭土的FTIR图谱()

5所示。使用绿色方法合成的Fe NPs材料XRD谱图如图5中a线,绿色合成的是Fe NPs以非晶态形式存在。高岭土的XRD图谱如图5中b线所示,其中衍射角于12.4°,24.9°和38.4°处为高岭土的特征峰^[21,26]。K-Fe NPs反应前后(图5中c线和d线)与高岭土的衍射峰吻合,但是衍射峰的强度降低。这是由于Fe NPs和孔雀石绿均是以无定形的形式存在。另外K-Fe NPs反应前后没有形成新的衍射峰,说明Fe NPs的负载过程中高岭土的晶格结构仍然保持稳定^[27]。

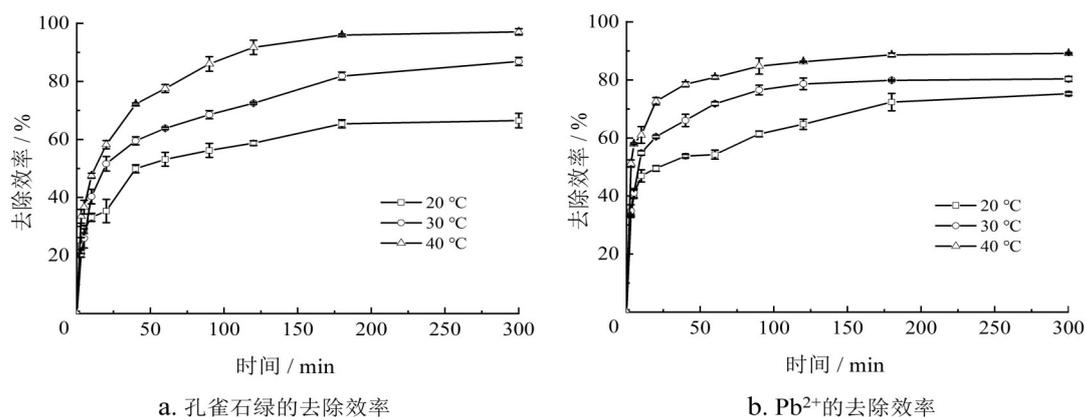


注:a.高岭土;b.K-Fe NPs反应前;c.K-Fe NPs后;d.样品。

图5 Fe NPs的XRD图谱

2.3 不同温度对K-Fe NPs同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染的影响

在不同温度条件下,考察K-Fe NPs对复合污染水体中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 的去除效果,实验结果如图6所示。图6a为孔雀石绿去除效果图,当反应温度为30°C,反应时间为300 min时,K-Fe NPs对复合污染中孔雀石绿的去除效率为86.87%。而反应温度为20°C时,K-Fe NPs对复合污染中的孔雀石绿的去除效率仅为66.49%。当实验温度升高到40°C时,去除效率提高到97.05%。图6b为 Pb^{2+} 的去除效果,K-Fe NPs对复合污染中 Pb^{2+} 的去除效果随温度的变化趋势与图6a中对复合污染中的孔雀石绿的效率效果相同,随反应温度升高,去除效率上升。当反应温度为20°C,K-Fe NPs对复合污染中 Pb^{2+} 的去除效率为75.24%。随着反应温度升高到30和40°C时,K-Fe NPs对复合污染中的 Pb^{2+} 的去除效率分别升高到80.34%和89.14%。在实验设置的温度条件下,随着实验温度的增高,K-Fe NPs对混合污染物的去除效率也增高。这是由于温度升高,有利于污染物在水溶液中扩散运动,增大污染物与K-Fe NPs的接触几率,从而提高去除效率^[28]。

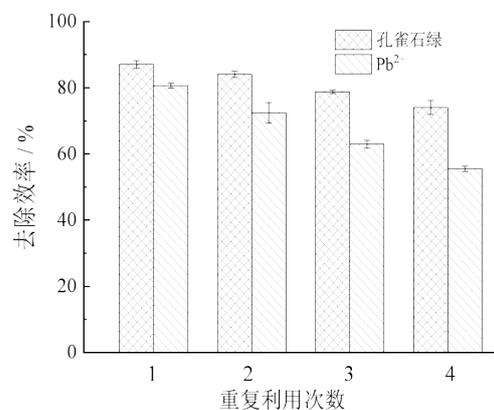
图6 不同温度下K-Fe NPs同时去除水体中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 效率

2.4 K-Fe NPs同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染的重复利用

与大多数水污染修复材料相同, K-Fe NPs的可重复使用性能被视为评价该材料在水污染处理应用前景的重要因素之一。如图7所示, 在K-Fe NPs投加量为0.02 g时, 探究了K-Fe NPs同时去除水体中的孔雀石绿染料和 Pb^{2+} 重金属离子复合污染的重复利用效果。实验条件下, K-Fe NPs循环使用4次对复合污染中孔雀石绿的去除效率依次为87.02%、84.03%、78.78%和74.02%。同时, 经历4个循环, K-Fe NPs对复合污染物中 Pb^{2+} 的去除效率分别为80.62%、72.46%、62.99%和55.48%。虽然在连续4个循环中, 每次循环后的复合污染物的去除效率都较上一次下降, 第4次循环使用后K-Fe NPs对复合污染物中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 的去除效率仍高达74.02%和55.48%。这是由于K-Fe NPs表面的活性位点在之前的循环使用过程中被复合污染物占用, 孔隙被污染物堵塞, 致使反应活性逐渐降低。总体来说, K-Fe NPs是一种经济高效且环境友好的去除染料和 Pb^{2+} 重金属离子的潜在环境修复材料。

3 结束语

本文使用绿色合成法, 利用红背桂树叶提取液合成Fe NPs, 以高岭土为载体, 合成K-Fe NPs, 并将其用于孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染的去除。K-Fe NPs同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染的过程中, 对孔雀石绿和 Pb^{2+} 的去除效率分别为86.87%和80.34%,

图7 K-Fe NPs同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染的重复利用试验

而Fe NPs对这2种污染物的去除效率仅为76.44%和75.73%。对比K-Fe NPs单独去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 与K-Fe NPs同时去除孔雀石绿和 Pb^{2+} 复合污染的试验结果表明, K-Fe NPs在去除这2种污染物时, 孔雀石绿和 Pb^{2+} 污染物之间存在竞争吸附关系。Fe NPs结构不稳定, 易团聚, 以高岭土为载体制备合成K-Fe NPs, 提高了对混合污染物的去除效率。另外, 随着温度的升高, K-Fe NPs对孔雀石绿和 Pb^{2+} 的复合污染的去除效率也随之增加。在重复使用4次之后, K-Fe NPs对复合污染物中的孔雀石绿和 Pb^{2+} 的去除效率仍高达74.02%和55.48%, 说明K-Fe NPs对复合污染的修复具有较高的效率, 且可重复利用, 具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] DIL E A, GHAEDI M, ASFARAM A, et al. Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb^{2+} ions and malachite green dye: chemometric optimization and modeling[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 34: 677-691.
- [2] POUREBRAHIM F, GHAEDI M, DASHTIAN K, et al. Simultaneous removing of Pb^{2+} ions and alizarin red S dye after their com-

- plexation by ultrasonic waves coupled adsorption process: spectrophotometry detection and optimization study[J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 35: 51–60.
- [3] ZHANG F, TANG X, HUANG Y, et al. Competitive removal of Pb(2+) and malachite green from water by magnetic phosphate nanocomposites[J]. *Water Res*, 2019, 150: 442–451.
- [4] MADDURI S, ELSAYED I, HASSAN E B. Novel oxone treated hydrochar for the removal of Pb(II) and methylene blue (MB) dye from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127683.
- [5] COELHO G F, GONÇALVES JR A C, TARLEY C R T, et al. Removal of metal ions Cd(II), Pb(II), and Cr(III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 73: 514–525.
- [6] DE ANDRADE F V, DE OLIVEIRA A B, SIQUEIRA G O, et al. MnFe₂O₄ nanoparticulate obtained by microwave-assisted combustion: An efficient magnetic catalyst for degradation of malachite green cationic dye in aqueous medium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106232.
- [7] CHAUDHARI A U, TAPASE S R, MARKAD V L, et al. Simultaneous decolorization of reactive Orange M2R dye and reduction of chromate by *Lysinibacillus* sp. KMK-A[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 262: 580–588.
- [8] LIN Y, JIN X, KHAN N I, et al. Bimetallic Fe/Ni nanoparticles derived from green synthesis for the removal of arsenic (V) in mine wastewater[J]. *Environ Manage*, 2022, 301: 113838.
- [9] DEHBI A, DEHMANI Y, OMARI H, et al. Comparative study of malachite green and phenol adsorption on synthetic hematite iron oxide nanoparticles (α-Fe₂O₃) [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21: 100637.
- [10] ZHANG P, HOU D, LI X, et al. Greener and size-specific synthesis of stable Fe–Cu oxides as earth-abundant adsorbents for malachite green[J]. *Mater Chem A Mater*, 2018, 6: 9229–9236.
- [11] CAI W, WENG X, CHEN Z. Highly efficient removal of antibiotic rifampicin from aqueous solution using green synthesis of recyclable nano-Fe₃O₄ [J]. *Environ Pollut*, 2019, 247: 839–846.
- [12] LIN J, SU B, SUN M, et al. Biosynthesized iron oxide nanoparticles used for optimized removal of cadmium with response surface methodology[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 627: 314–321.
- [13] WENG X, OWENS G, CHEN Z. Synergetic adsorption and Fenton-like oxidation for simultaneous removal of ofloxacin and enrofloxacin using green synthesized Fe NPs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122871.
- [14] ZHANG X, LIN S, CHEN Z, et al. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism[J]. *Water Res*, 2011, 45(11): 3481–3488.
- [15] AKPOTU S O, LAWAL I A, DIAGBOYA P N, et al. Engineered geomeedia kaolin clay-reduced graphene oxide-polymer composite for the remediation of olaquinox from water[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(38): 34054–34065.
- [16] BAI T, ZHAO K, GAO Q, et al. Kaolin/CaAlg hydrogel thin membrane with controlled thickness, high mechanical strength, and good repetitive adsorption performance for dyes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(11): 4958–4967.
- [17] 翁秀兰, 陈征贤, 林深, 等. 膨润土负载纳米铁用于降解水体中阿莫西林[J]. *环境化学*, 2012, 31(4): 450–456.
- [18] 曾慎亮, 翁秀兰, 童玉贵, 等. 绿色合成纳米铁同时去除水体中的Pb(II)和Cd(II) [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(11): 3538–3544.
- [19] 陆银平, 刘钦甫, 张玉德, 等. 改性纳米高岭土的制备及特性研究[J]. *矿物岩石*, 2008(4): 43–46.
- [20] 毛艳丽, 罗世田, 吴俊峰, 等. 高岭土磁性复合材料表面印迹聚合物选择性吸附分离环丙沙星[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(1): 81–88.
- [21] JIANG M Q, WANG Q P, JIN X Y, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(1): 332.
- [22] 刘清, 郑嘉鸿, 招国栋. 红背桂叶提取液合成纳米铁及对U(VI)的去除研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(7): 178–182.
- [23] 郭梦羽, 翁秀兰, 曾慎亮, 等. 不同树叶提取液绿色合成纳米铁的制备及应用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4864–4870.
- [24] TANG R, HONG W, SRINIVASAKANNAN C, et al. A novel mesoporous Fe-silica aerogel composite with phenomenal adsorption capacity for malachite green[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119950.
- [25] 吴茵, 陈敏, 刘洁. 刺芹侧耳对孔雀石绿的脱色降解及其产物分析[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 2844–2851.
- [26] 蒋明琴. 改性高岭土对废水中重金属离子的吸附性能研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2009.
- [27] 金晓英, 陈文瑞, 郑敏, 等. 铁盐改性高岭土吸附结晶紫的研究[J]. *矿物学报*, 2012, 32(2): 254–258.
- [28] 杨可然, 林秋钦, 翁秀兰, 等. 包覆型纳米铁基材料降解孔雀绿[J]. *化工中间体*, 2022(9): 51–53.