

Study on the Treatment of Wastewater Containing Carbon Tetrachloride by Nanometer Zero-Valent Iron Prepared with Leaf Extracts

Xiaoyuan Su¹, Yue Cheng², Qian Wei², Shuzhen Yu²

¹Jingdezhen Environmental Monitoring Station, Jingdezhen Jiangxi

²Materials Science and Engineering of Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen Jiangxi

Email: cy_jci@163.com

Received: Jul. 14th, 2017; accepted: Jul. 31st, 2017; published: Aug. 3rd, 2017

Abstract

Nano zero-valent iron was synthesized by green methods based on purple leaf barberry leaves extract as a reducing agent and stabilizer. In order to explore the best extraction conditions of the purple leaf barberry leaves extract, we used orthogonal test. The results showed that the contributions of the factors to the polyphenols extracting could be list in descending order as follows: extraction temperature > solid-liquid ratio > extraction time > ethanol concentration. In addition, the best extracting conditions were temperature of 50°C, ethanol and liquid solid ratio of leaves was 60:1 ml/g and leaching time was 30 min and ethanol concentration was 40%. Purple leaf barberry leaves extract and synthesis nano zero valent iron were analyzed and characterized by XRD, SEM, TEM and FTIR. Green synthesis of nano zero-valent iron adsorption performance was detected, by aiming at carbon tetrachloride adsorption. The influences of adsorption performance by the initial concentration, pH and dosing quantity were investigated. The result show that under the constant as pH and additive quantity, initial concentration of 4 mg/L, 110 min degradation reaction rate effect was 98.19%. When the initial concentration of carbon tetrachloride and zero-valent iron dosing quantity invariable condition, the optimum condition for pH is 6.1, the reaction of 110 min, the degradation rate was 99.6%. When carbon tetrachloride under the constant initial concentration and pH, the best dosing quantity is 0.12 g/L, the degradation rate is 97.89%. This reduction reaction is in line with the first order reaction kinetics model.

Keywords

Purple Leaf Barberry Leaves, Green Synthesis, Nano Zero-Valent Iron, The Adsorption of Reduction, Carbon Tetrachloride

树叶提取液制备纳米零价铁及处理含四氯化碳废水的研究

苏晓渊¹, 成岳², 魏倩², 余淑贞²

¹景德镇市环境监测站, 江西 景德镇

²景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇

Email: cy_jci@163.com

收稿日期: 2017年7月14日; 录用日期: 2017年7月31日; 发布日期: 2017年8月3日

摘要

利用紫叶小檗树叶提取液绿色制备的纳米零价铁。采用正交试验探究紫叶小檗树叶提取液最佳提取条件, 结果表明, 提取因素的重要性依次为浸提温度 > 固液比 > 浸提时间 > 乙醇浓度。最佳试验组合为浸提温度50℃、乙醇和树叶的液固比为60:1 mL/g、浸提时间为30 min、乙醇浓度为40%。采用XRD、SEM、TEM及FT-IR对紫叶小檗树叶提取液和合成的纳米零价铁进行了分析表征。以四氯化碳废水为目标吸附物, 检测合成的纳米零价铁对四氯化碳的吸附还原性能。考察了初始浓度、pH和投加量对吸附还原性能的影响。结果表明: 当pH和投加量一定时, 初始浓度为4 mg/L时, 反应时间110 min时, 合成的纳米零价铁对四氯化碳的降解率最高为98.19%。当四氯化碳初始浓度和零价铁的投加量不变的条件下, pH = 6.1, 反应110 min时, 降解率为99.6%。当四氯化碳初始浓度和pH一定时, 投加量为0.12 g/L, 降解率为97.89%。该还原反应符合一级反应动力学模型。

关键词

紫叶小檗树叶, 绿色合成, 纳米零价铁, 吸附还原, 四氯化碳

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

传统的纳米铁合成和改性方法如化学试剂和改性剂选用不当可能会对环境造成二次污染, 同时也增加了应用成本, 为了尽可能减小这种风险, 目前针对纳米零价铁颗粒合成技术研究重点放在绿色生物材料的利用上[2], 既实现了“变废为宝”也符合绿色化学发展趋势。通过各种表面改性使 nZVI 在水体中更均匀地分散, 增强它的反应活性。

四氯化碳是一种难降解有机氯化物, 化学性质稳定, 具有生物毒性, 在自然环境中能够长期稳定地存在, 因而会对生态环境造成长期的危害; 又由于其具有高度挥发性和类脂物可溶性, 很容易被皮肤、粘膜吸收从而对人体造成严重毒害[1]。因此, 四氯化碳废水的处理引起了广泛关注。本文采用紫叶小檗树叶提取液绿色合成纳米零价铁, 考查其去除四氯化碳的性能。

2. 试验

2.1. 主要试剂和仪器

乙醇(C_2H_5OH , C.P, 南昌鑫光精细化工厂), 硫酸亚铁 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 浙江临平化工试剂厂, 四氯化碳 CCl_4 , A.R, 上海试剂四厂), 酒石酸亚铁($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$, A.R, 上海九亿化学试剂有限公司), 没食子酸 $C_7H_6O_5$, A.R, 西陇化工股份有限公司), 酒石酸亚铁($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$, A.R, 上海九亿化学试剂有限公司), 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), 磷酸氢二钾($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) (A.R, 广东汕头市西陇化工厂), 盐酸(HCl, A.R, 国药集团上海公司), 氢氧化钠(NaOH, A.R, 西陇化工股份有限公司)去离子水(实验室自制)。

仪器: 高速组织捣碎机(JJ-2 型, 无锡沃信仪器有限公司)电热鼓风干燥箱(101-2A 型, 天津市泰斯特仪器有限公司), pH/电导计(DZS-708-A 型, 上海雷磁仪器厂), 恒温水浴振荡器(HH-6 型, 国华电器有限公司), 离心机(TDZ5-WS, 湘仪离心机仪器有限公司), 微波炉(M1-236A 型, 广东美的厨房电器制造有限公司); AKDL-II-16 型纯水器(台湾艾柯, 成都康宁实验专用纯水设备厂)。

2.2. 树叶提取液提取条件试验

选择乙醇浓度(A)、紫叶小檗树叶的用量与乙醇的液固比(B)、浸提时间(C)、温度(D)的三个不同水平, 采用 L9(34)正交表进行试验。按照正交表的顺序, 准确称取 2 g 树叶于 250 ml 烧杯中, 加入一定浓度的乙醇溶液, 放入微波炉中处理规定时间, 微波后于一定温度水浴器(HH-6 型, 国华电器有限公司)中浸提不同时间。将浸提后的液体在转速 4000 r/min 离心机离心 5 min, 取上清液于烧杯中备用。

取 1 ml 的上述提取液于 25 ml 容量瓶中, 加入 4 ml 蒸馏水, 再加入酒石酸亚铁 5 ml, 静置 5 min, 用配置好的 pH 值为 7.5 的磷酸盐 缓冲溶液定容至刻度线, 摇匀, 在 540 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 试剂空白作参比, 测定吸光度, 测定树叶提取液中多酚的含量[3]。以提取液中茶多酚含量为考查指标, 通过正交试验的极值计算结果(表 1), 找出个因素的主次关系, 并且找到树叶提取茶多酚的最佳组合。

2.3. 纳米零价铁的制备

准确称取 2.78 g 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 于 100 ml 的烧杯中, 加入去离子水(实验室制备), 搅拌溶解后定容在 100 ml 的容量瓶中, 即配置成 0.1 mol/L 的硫酸亚铁溶液。以多酚含量最多的树叶提取液与 0.1 mol/L 的硫酸亚铁溶液体积比 2:1 混合, 放入磁力搅拌器上搅拌 1 h 制备出纳米零价铁悬浮液。将纳米零价铁悬浮液放入离心管中, 以转速 4000 r/min 离心 5 min 后拿出, 缓慢倒出上清液, 刮出底层的纳米零价铁于小坩埚里放入真空干燥箱中 65℃低温烘干 12 h。样品冷却后放入研钵中研磨成粉, 装袋备用。

2.4. 样品表征

在最佳提取条件下提取的树叶提取液制备的纳米零价铁样品, 物相分析采用德国布鲁克 AXS 有限公司(Bruke AXS GmbH)生产的 D8 ADVANCE 粉末 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 管电压为 40 kV, 以 $CuK\alpha$

Table 1. The orthogonal experiment factor level

表 1. 正交试验因素水平表

位级因素	乙醇浓度(A) %	液固比(B)	浸提时间(C) min	浸提温度(D) °C
1	40	30:1	30	25
2	70	60:1	60	50
3	100	90:1	90	75

为辐射源, 管电流为 40 mA, 扫描步长 0.2 o/s, 扫描范围 5~40 o。微观结构采用日本电子公司生产的 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)透射电子显微镜分析, 加速电压为 200 kV, 红外分析采用 Nicolet5700 型(美国热电集团)傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定。

2.5. 纳米零价铁还原试验

移取配置好的四氯化碳溶液 100 ml 于 250 ml 的锥形瓶中, 加入一定量的纳米零价铁, 用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值, 放入恒温水浴振荡器中振荡 1 h 后取出, 用注射器吸取溶液透过滤纸过滤进入顶空瓶中 10 ml 的溶液, 将顶空瓶放入气相色谱仪中检测出四氯化碳的浓度。顶空气相色谱条件: 柱温 45℃, 进样口温度 200℃, 检测器温度 200℃。四氯化碳的保留时间为 2.275 min。四氯化碳标准曲线的方程为 $y = 26592x + 28185$, $R^2 = 0.9918$ 。

2.6. 反应动力学研究

纳米零价铁处理四氯化碳废水的反应属于非均相反应, 反应过程可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型[4]来描述。

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{KbC}{1+bC} \quad (1)$$

式中, K 为固体表面的反应速率常数; b 为与固体的吸附热和温度有关的常数。当反应物浓度很低时, $bC < 1$, 式(1)可写成(2)和(3)。

$$v = -\frac{dC}{dt} = KbC = kC \quad (2)$$

式中, $k = Kb$, 此时, 反应简化为一级反应。对式 2 积分得

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (3)$$

即 $\ln(C/C_0)$ 与时间 t 成线性关系, 斜率 k 即为表观速率常数。

纳米零价铁处理四氯化碳废水过程的反应动力学曲线按照(3)式进行拟合。

3. 结果分析与讨论

3.1. 紫叶小檗树叶提取多酚正交试验

紫叶小檗树叶提取多酚正交试验结果见表 2。根据表 1 正交试验计算极值 R 的大小, 可得紫叶小檗树叶提取液的提取因素的重要性依次为: $D > B > C > A$, 即浸提温度 $>$ 固液比 $>$ 浸提时间 $>$ 乙醇浓度。最佳试验组合为 $D_2B_2C_1A_1$, 即树叶在浸提温度为 50℃, 乙醇和树叶的液固比为 60:1 mL/g, 浸提时间为 30 min, 乙醇浓度为 40% 的条件下提取效果最佳。却志群等[5]提取铁观音茶叶中茶多酚的含量最高为 15.5%。

3.2. 合成的纳米零价铁样品表征

图 1 表示绿色合成的纳米零价铁, 在图中 $2\theta = 44.9^\circ$ 没有出现零价铁(α -Fe)的特征峰, 这表明绿色合成的 nZVI 是非晶体的, 这与 S.Machado 等[6]人的研究一致。这一特点可以用来区别是用绿色合成的方法制备的纳米零价铁还是用硼氢化钠制备的纳米零价铁。

图 2 和图 3 分别为紫叶小檗树叶提取液制备的纳米零价铁的 SEM 图和 TEM 图。由图 2 和图 3 可知, 树叶制备的纳米零价铁粒子呈球状或椭球状, 但部分也存在团聚现象, 颗粒大小比较均匀, 粒径约为 20~50 nm, 铁粒子周围有呈浅黑灰色树叶生物质包裹层, 膜厚度比较均匀; 包裹后粒子呈现出明显的核壳结构

Table 2. Purple berberis leaves extract orthogonal test
表 2. 紫叶小檗树叶提取多酚正交试验

试验列号	A	B	C	D	多酚含量(mg/L)
1	1	1	1	1	55.68
2	1	2	2	2	62.31
3	1	3	3	3	58.58
4	2	1	2	3	57.47
5	2	2	3	1	54.94
6	2	3	1	2	61.37
7	3	1	3	2	61.68
8	3	2	1	3	62.42
9	3	3	2	1	47.73
\bar{K}_1	58.857	58.277	59.823	52.783	
\bar{K}_2	57.927	59.89	55.837	61.787	
\bar{K}_3	57.277	55.893	58.4	59.49	
R	1.58	3.997	3.987	9.003	

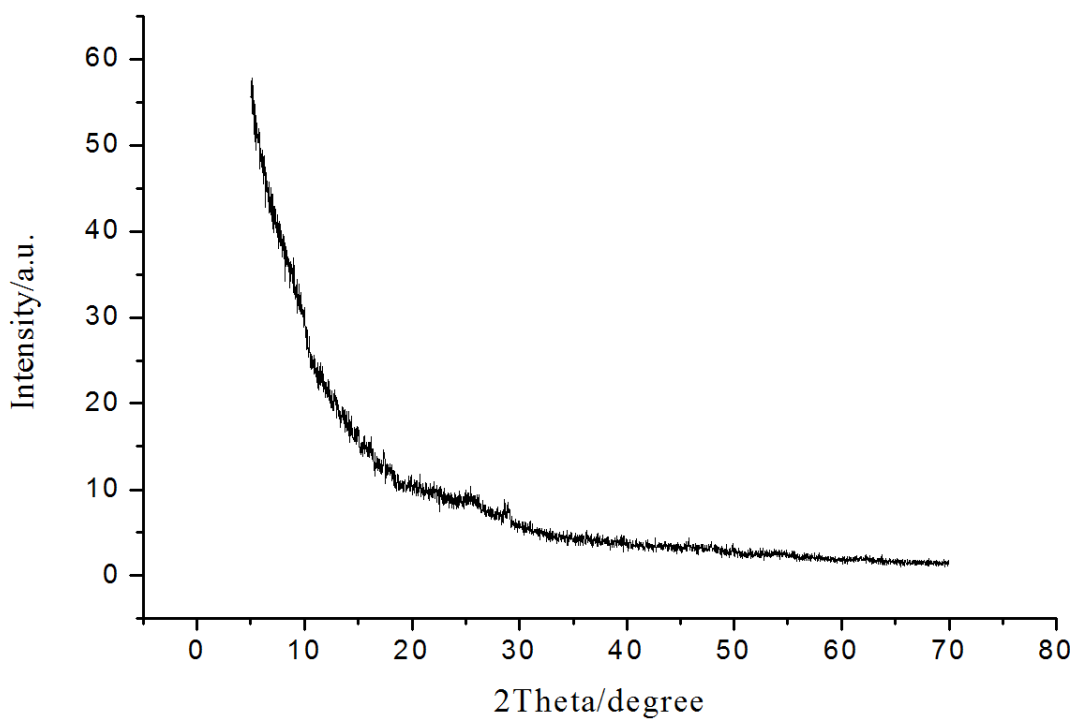


Figure 1. Green synthesis of nano zero-valent iron XRD
图 1. 绿色合成的纳米零价铁 XRD 图

[7], 核壳粒子外形为圆形。

图 3(a)和图 3(b)分别是紫叶小檗树叶提取液和合成的纳米零价铁在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的红外扫描。从图 3(a)可知, 3286 和 2931 cm^{-1} 左右的吸收峰是羟基自由基的振动吸收峰, 1722 cm^{-1} 处的强吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$

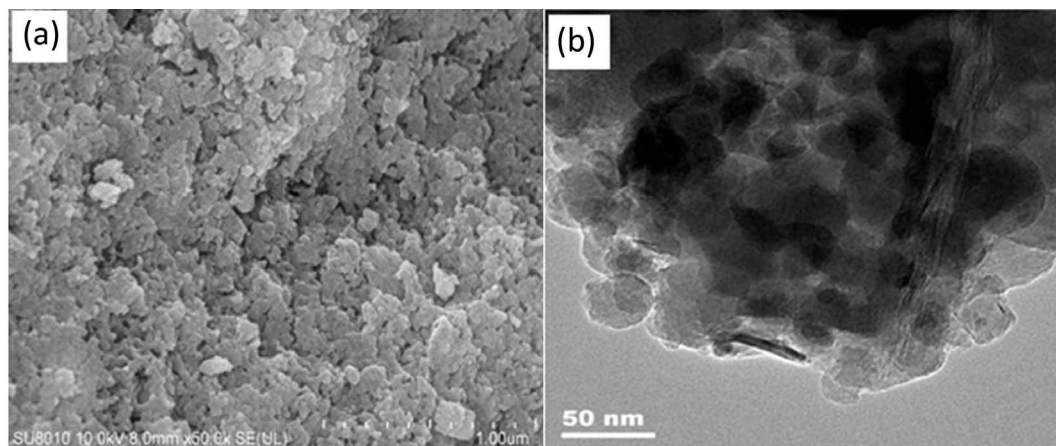


Figure 2. SEM (a) and TEM (b) of nZVI synthesized with tree leaves extract
图 2. 树叶提取液制备的纳米零价铁 SEM (a)和 TEM (b)

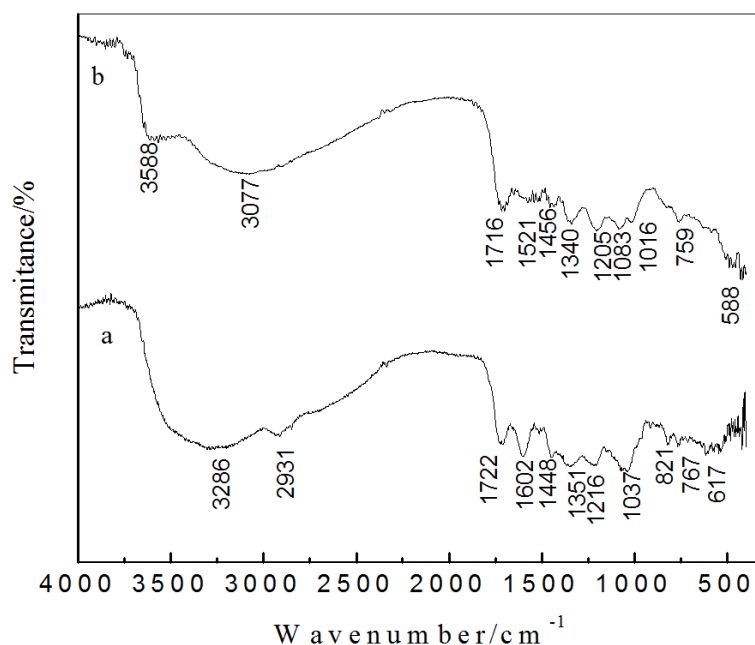


Figure 3. FT-IR spectrum of (a) tree leaves extracts and (b) nZVI synthesized with leaves extracts

图 3. 红外光谱图(a)树叶提取液(b)合成纳米零价铁

伸缩振动峰, 1602 cm^{-1} 、 1448 和 1351 cm^{-1} 处的吸收峰为紫叶小檗树叶中苯环或杂芳环的骨架振动峰, 在 1216 cm^{-1} 处的吸收峰为紫叶小檗提取液的特征峰, 1037 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-O-C 的对称伸缩吸收峰, 821 、 767 和 617 cm^{-1} 处的吸收峰为紫叶小檗树叶提取液中指纹区的吸收峰。在图 3(b)中, 3588 cm^{-1} 处的吸收峰为提取制备的 NZVI 产品中含有 O-H 官能团, 588 cm^{-1} 处的吸收峰为紫叶小檗树叶提取液在指纹区的吸收峰[8]。比较图 3(a)和图 3(b), nZVI 的红外图谱与紫叶小檗提取液各个官能团的特征吸收峰的变化不大, 但是在图 3(b)中, 提取液在与 Fe^{2+} 反应后 2931 和 1037 cm^{-1} 附近吸收峰几乎全部消失, 说明这两类物质可能包裹在 nZVI 外部。图 3(a)在 1722 cm^{-1} 附近是 C=O 的伸缩振动峰在反应后减弱说明带有 C=O 官能团的化合物参与的反应并可能包裹在 NZVI 表面[9]。图 3(a)和图(b)中 1602 和 1521 cm^{-1} , 1448 和 1445 cm^{-1} 处可能都是芳香族化合物中 C=C 的伸缩振动峰[9] [10], 反应前后吸收峰位置红移, 说明提

取液中的 C=C 都参与了反应。588 cm^{-1} 出现了 Fe 的吸收峰[11], 但是未出现零价铁的吸收峰, 这可能是 nZVI 的表面被紫叶小檗提取液中的有机物包裹, 这些有机物如多酚是纳米零价铁的掩蔽剂和稳定剂。这结果与 SEM 和 TEM 的结果相一致, 并与黄兰兰等[12]人的研究结果一致。

紫叶小檗树叶提取液生物分子中 C=C 可能被氧化为醛, 而带有 C=O 键的醛酮类物质可以被氧化为羧基, 而此时 Fe^{2+} 被还原为 NZVI。提取液中都是由大量的 C、O 元素构成, 符合红外分析图中出现的大量的有关于 C、O 的官能团。根据红外光谱的分析可以看出, 紫叶小檗树叶提取液中的吸收峰大多都发生了变化, 说明紫叶小檗树叶提取液中的有机物大多数参与了合成 NZVI 的反应, 或者有机物则有部分是包裹在 NZVI 表面, 使合成的 NZVI 更加稳定不容易被氧化。

3.3. 初始四氯化碳浓度的影响

控制初始溶液的 pH 不变, 纳米零价铁的投加量为 0.08 g/L, 调节溶液中四氯化碳的浓度分别为 1、2、3、4 和 5 mg/L, 降解率结果见图 4。从图 4 可知, 在温度、pH、投加量相同的条件下, 在 35~65 min 内, 纳米零价铁对四氯化碳的去除效率呈明显上升趋势, 反应 65 min 时, 初始浓度为 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L 和 5 mg/L 降解率分别为 92.14%, 90.34%, 96.46%, 98.02% 和 97.74%。反应 110 min 时, 初始浓度为 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L 和 5 mg/L 降解率分别为 95.44%, 93%, 96.21%, 98.19% 和 98.01%。由数据和图的分析可知, 该反应在 65 min 时, 反应趋于稳定。初始浓度为 4 mg/L 时, 降解率效果最好, 为 98.19%。

从图 5 可知, 四氯化碳的初始浓度为 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L 和 5 mg/L 时, 表观反应速率常数 K 值分别为 0.01391, 0.01191, 0.01597, 0.01647 和 0.01779 min^{-1} 。线性相关系数 R^2 值分别为 0.9203, 0.9459, 0.6117, 0.57689 和 0.66433。随着四氯化碳初始浓度的增加, 四氯化碳的表观反应常数增加, $\ln(C/C_0)$ 与 t 呈现良好的线性关系。因此, 在不同的四氯化碳初始浓度下, 纳米零价铁对于四氯化碳的还原过程均符合准一级反应动力学模型。樊文井等[13]作了流变相法制备包裹型 Starch/ Fe^0 及去除水中 Cr(VI) 的反应动力学的研究, 研究结果表明在不同初始 Cr(VI) 浓度下, 包裹型 Starch/ Fe^0 对 Cr(VI) 的还原过程均符合准一级反应动力学模型, 本文研究结果与其一致。

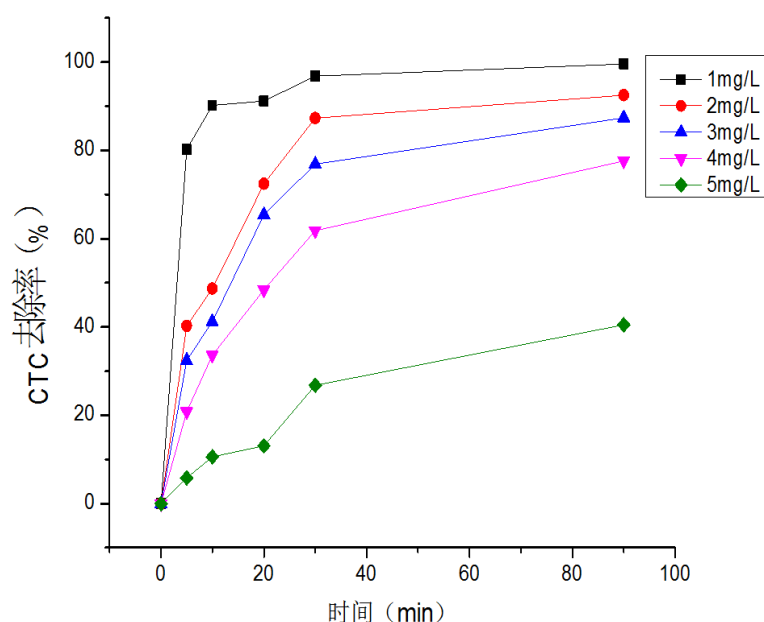


Figure 4. Effect of initial concentration on the removal of CTC

图 4. 初始浓度对 CTC 去除率的影响

3.4. pH 对降解率的影响

控制初始溶液的浓度为 4 mg/L, 投加量为 0.08g/L, 调节溶液的 pH 值分别为 2.33, 3.0, 4.0, 5.0, 6.1 和不调 pH 六份, 降解率结果见图 6。由图 6 可知, 在投加量和初始浓度相同的条件下, 溶液 pH 为 6.1 和空白样的脱氯效果相差不大, 最佳条件为 pH = 6.1, 反应 110 min 时, 降解率为 99.6%。揣小明等 [13] 利用零价铁去除四氯化碳的批试验研究中, 在试验范围内, pH = 6 降解率最佳, 降解率为 76.81%。因此本文绿色合成的纳米零价铁降解率明显高很多。

图 7 为不同 pH 值的反应动力学曲线拟合。由图 7 可知, 四氯化碳的初始 pH 值为 2.33, 3.0, 4.0,

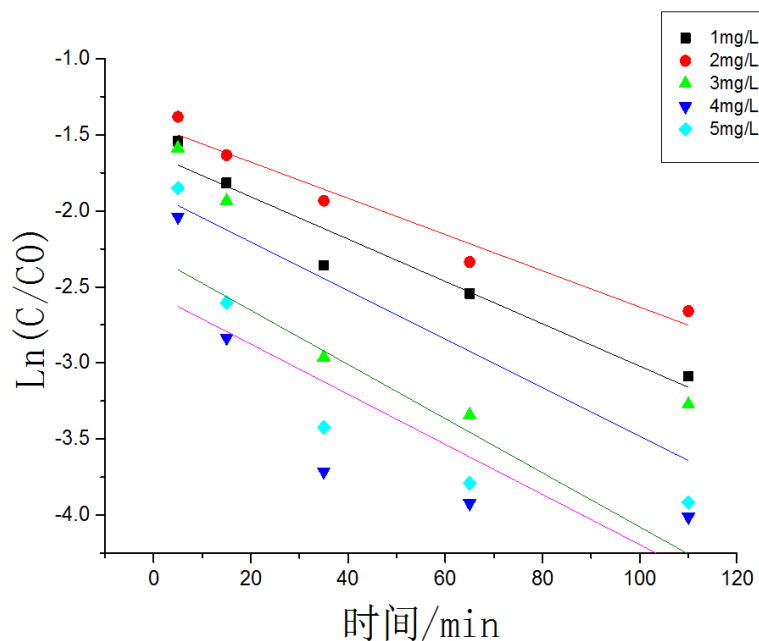


Figure 5. Reaction kinetics curve fitting in different initial concentration

图 5. 不同初始浓度的反应动力学曲线拟合

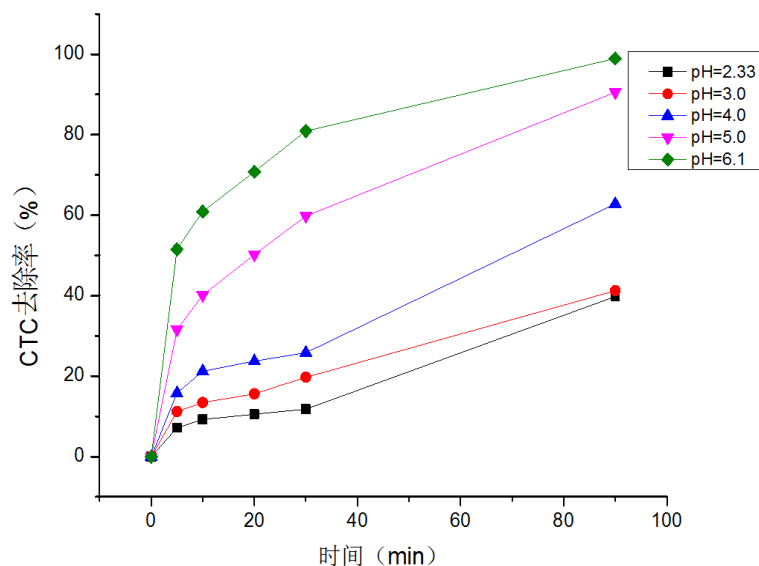


Figure 6. Effect of pH on the removal of CTC

图 6. pH 对 CTC 去除率的影响

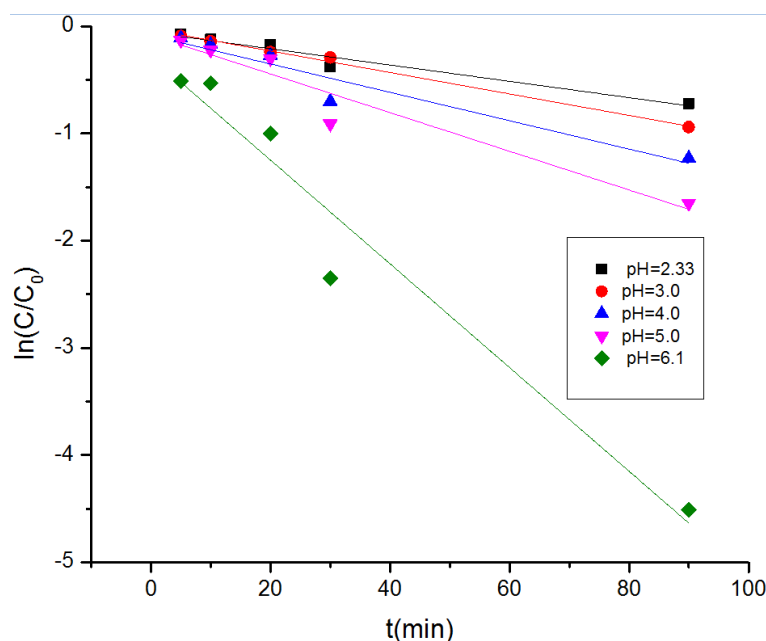


Figure 7. Kinetic curve fitting in different pH values
图 7. 不同 pH 值的反应动力学曲线拟合

5.0, 6.1 时, 表观反应速率常数 K 值分别为 0.01773, 0.01846, 0.02162, 0.02835 和 0.0304 min^{-1} 。线性相关系数 R^2 值分别为 0.79672, 0.79374, 0.79909, 0.89233 和 0.69412。随着四氯化碳的 pH 增加, 四氯化碳的表观反应常数增加, $\ln(C/C_0)$ 与 t 呈现较好的线性关系。因此, 在不同的 pH 值下, 纳米零价铁对于四氯化碳的还原过程均能符合准一级反应动力学模型。

3.5. 样品投加量的影响

初始溶液的初始浓度为 4 mg/L, 不调节 pH, 样品投加量分别为 0.06 g/L, 0.08 g/L, 0.10 g/L, 0.12 g/L 和 0.14 g/L 每隔 15 min 分三次投加, 空白样投加量为 0.06 g/L 完全投加, 比较降解率。从图 8 中的分布可以得出, 相对于其他分次投加的样, 空白样的降解率效果最好。在 110 min 时, 降解率到达了 98.7%。在分批投加的样品中, 反应 5 min 时, 投加量分别为 0.02 g/L, 0.027 g/L, 0.03 g/L, 0.04 g/L 和 0.047 g/L 的降解率为 68.04%, 74.9%, 76.08%, 79.7% 和 80.56%。反应 65 min 时, 三次分批投加都已经投加完, 投加量都达到了 0.06 g/L, 0.08 g/L, 0.10 g/L, 0.12 g/L 和 0.14 g/L, 降解率为 91.06%, 92.3%, 93.56%, 96.9% 和 97.06%。随着投加量和反应时间的增加, 降解率明显增加。当投加量从 0.10 g/L 增加到 0.12 g/L 时, 降解率有大幅度的提高, 降解率增加了 2.99%。继续增加投加量, 降解率增加很小。因此, 在初始浓度和 pH 相同的条件下, 最佳投加量为 0.12 g/L, 降解率为 97.89%。

由图 9 可知, 投加量为 0.06 g/L, 0.08 g/L, 0.10 g/L, 0.12 g/L 和 0.14 g/L 时, 表观反应速率常数 K 值分别为 0.00412, 0.01142, 0.00746, 0.0115 和 0.01367 min^{-1} 。线性相关系数 R^2 值分别为 0.71539, 0.84738, 0.80399, 0.84047 和 0.81356。随着投加量增加, 表观反应常数增加, $\ln(C/C_0)$ 与 t 呈现较好的线性关系。因为随着投加量的增加提供更多 Fe^0 表面积和相应的反应位点, 使得反应速率增大。

3.6. 还原脱氯机理

在绿色合成的纳米零价铁去除三氯甲烷的反应过程中, 纳米颗粒均匀分散在溶液中, 经过一段时间其表面的生物质开始溶解, 使 Fe^0 部分暴露出来, 一部分同水和其中的溶解氧发生反应, 过程如式(4)、(5)、(7)所示:

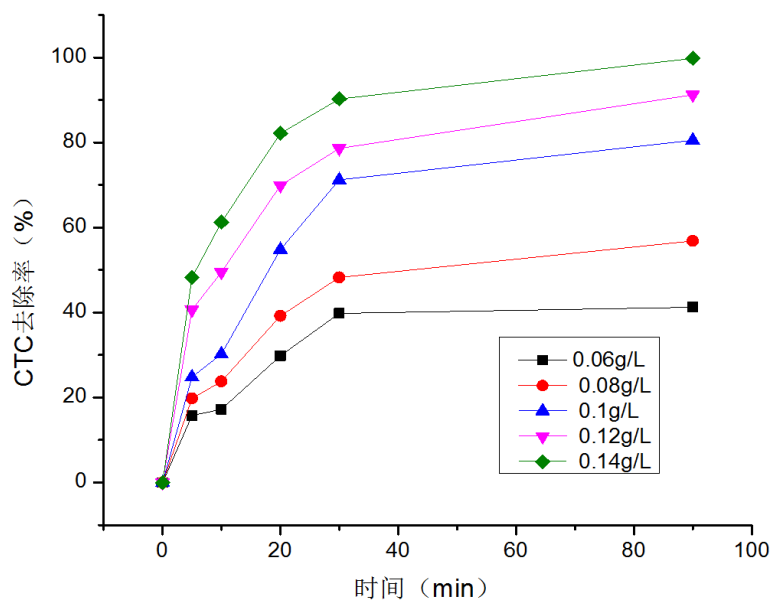


Figure 8. The effect of dosage on the removal of CTC

图 8. 投加量对 CTC 去除率的影响

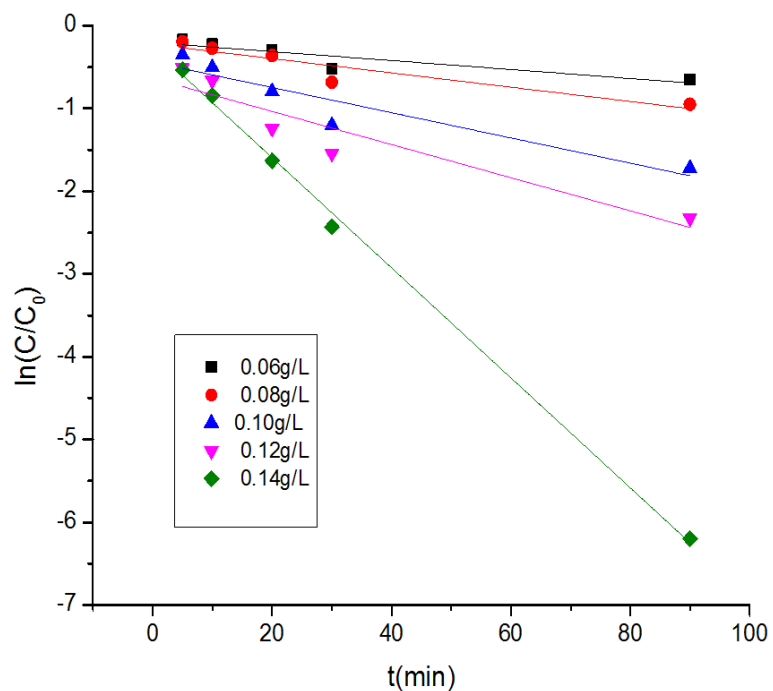
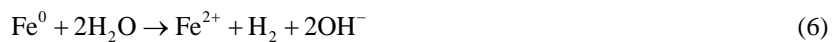
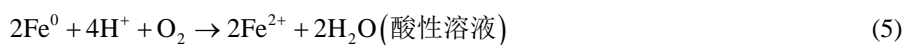


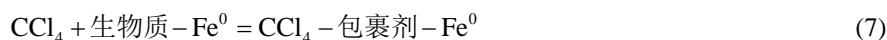
Figure 9. Kinetic curve fitting of different sample dosage

图 9. 不同样品投加量的反应动力学曲线拟合



由于纳米零价铁比表面积较大，且生物质也具有一定的吸附能力，因此可以将溶液中的大量的四氯

化碳吸附到表面, 然后发生氧化还原反应生成 Cl^- , 反应过程如式(7)、(8) [14]、(9)、(10)和(11)所示。



4. 结论

1) 紫叶小檗树叶提取液正交试验的结果为提取因素的重要性依次为: 浸提温度 > 固液比 > 浸提时间 > 乙醇浓度。最佳试验组合为浸提温度为 50°C , 乙醇和树叶的液固比为 60:1 mL/g, 浸提时间为 30 min, 乙醇浓度为 40%。

2) 紫叶小檗树叶提取液制备的纳米零价铁表征结果为零价铁粒子呈球状或椭球状, 颗粒大小比较均匀, 粒径约为 2.5~8 μm , 铁粒子周围有呈浅黑灰色树叶生物质包裹层, 膜厚度比较均匀; 包裹后粒子呈现出明显的核壳结构, 核壳粒子外形为圆形。红外表征结果和 SEM 和 TEM 结果一致。

3) 当 pH 和投加量不变的条件下, 初始浓度为 4 mg/L 时, 反应 110 min 时降解率最高, 为 98.19%。当四氯化碳初始浓度和零价铁的投加量不变的条件下, 最佳条件为 pH = 6.1, 反应 110 min 时, 降解率为 99.6%。当四氯化碳初始浓度和 pH 不变的条件下, 最佳投加量为 0.12 g/L, 降解率为 97.89%。纳米零价铁处理四氯化碳废水的反应, 符合一级反应动力学模型。

基金项目

国家自然科学基金项目(56218018)。

参考文献 (References)

- [1] 孟亚峰. 零价铁还原降解四氯化碳废水研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [2] 杜毅, 王向宇. 新型纳米零价铁的绿色合成和改性工艺研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 337-347.
- [3] 许陈. 法桐落叶中植物多酚的测定与提取研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- [4] Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, **77**, 165-173. <https://doi.org/10.1205/095758299529983>
- [5] 却志群, 陈继鹏, 张运良. 铁观音茶叶中茶多酚提取工艺条件的优化[J]. 湖南农业科学, 2014, 19: 5-7.
- [6] Machado, S., Pacheco, J.G., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T. and Delerue-Matos, C. (2015) Characterization of Green Zero-Valent Iron Nanoparticles Produced with Tree Leaf Extracts. *Science of the Total Environment*, **533**, 77-81.
- [7] O'Connor, C.J., Kolesnichenko, V., Carpenter, E., et al. (2001) Fabrication and Properties of Magnetic Particles with Nanometer Dimensions. *Synthetic Metals*, **122**, 547-557.
- [8] Wang, Q.L., Snyder, S., Kim, J., et al. (2009) Aqueous Ethanol Modified Nanoscale Zero Valent Iron in Bromate Reduction: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Environmental Science & Technology*, **43**, 3293-3299. <https://doi.org/10.1021/es803540b>
- [9] Luo, F., Chen, Z., Mallavarapu, M., et al. (2014) Biomolecules in Grape Leaf Extract Involved in One-Step Synthesis of Iron-Based Nanoparticles. *RSC Advances*, **4**, 53467-53474. <https://doi.org/10.1039/C4RA08808E>
- [10] Lu, F., Sun, D., Huang, J., et al. (2014) Plant-Mediated Synthesis of Ag-Pd Alloy Nanoparticle and Their Application as Catalyst toward Selective Hydrogenation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**, 1212-1218. <https://doi.org/10.1021/sc500034r>
- [11] 翁秀兰, 林深, 陈征贤. 天然膨润土负载纳米铁的制备及其对阿莫西林的降解性能[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(1): 17-23.

-
- [12] 黄兰兰, 翁秀兰, 陈祖亮. 绿茶萃取液合成纳米铁颗粒及其对孔雀绿的降解性能[J]. 福建师范大学学报, 2013, 29(4): 65-72.
- [13] 樊文井, 成岳, 焦创, 曾小军, 王维. 流变相法制备包裹型 Starch/Fe⁰ 及去除水中 Cr(VI) 的反应动力学研究[J]. 功能材料, 2014, 19(45): 19035-19039.
- [14] 揣小明, 单爱琴, 刘敬武, 等. 利用零价铁去除四氯化碳的批试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 762-766.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org