

# 膨润土负载 $\text{Fe}^0$ 处理高效氟氯氰菊酯模拟废水

陈维雨思, 张宇峰\*, 姚佳晔, 孙聪聪, 田学鹏, 刘仁彬

(南京工业大学, 江苏南京 211800)

**摘要:**研究了膨润土负载  $\text{Fe}^0$  作为催化剂的非均相芬顿体系对含菊酯类农药废水的处理效果。通过单因素实验探究了 pH、双氧水的投加量、催化剂的投加量、反应时间、反应温度 5 个因素对处理效果的影响;并通过设计正交实验探究最佳反应条件。结果表明最佳处理条件为:pH=3、双氧水投加量为 0.3 mL、催化剂投加量为 0.5 g、反应温度为 30℃、反应时间为 60 min,对高效氯氟氰菊酯模拟废水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率达到 64.28%。在此最优条件下对催化剂进行回收实验,结果表明,催化剂的可回收利用性良好,重复使用 2 次后的去除效果仍保持在 59% 左右。

**关键词:**膨润土;纳米零价铁;非均相芬顿法;高效氯氟氰菊酯

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0161-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.035

## Treatment of simulated lambda-cyhalothrin-containing wastewater by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron

CHEN Wei-yusi, ZHANG Yu-feng\*, YAO Jia-ye, SUN Cong-cong, TIAN Xue-peng, LIU Ren-bin  
(Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

**Abstract:** A heterogeneous Fenton system using bentonite-supported  $\text{Fe}^0$  as catalyst is synthesized for the treatment of the simulated wastewater containing lambda-cyhalothrin. The influences of pH value, dosage of hydrogen peroxide, catalyst dosage, reaction time and reaction temperature on the treatment efficiency are studied by means of single factor experiments. The optimum conditions determined by designed orthogonal experiments are as follows: pH value is 3, the dosage of hydrogen peroxide is 0.3 mL, catalyst dosage is 0.5 g, reaction temperature is 30℃ and reaction time is 60 min. The removal rate of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  from simulated wastewater containing lambda-cyhalothrin can achieve 64.28% under optimum conditions. Recovery experiments of catalysts performed under these optimum conditions illustrate that the prepared catalyst has a good recyclability, the  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate over it can still remain around 59% after be 2 times of repeated uses.

**Key words:** bentonite; nanoscale zero valent iron; heterogeneous Fenton method; lambda-cyhalothrin

拟除虫菊酯类农药生产废水具有盐分含量高、有机物种类多且含量极高、难以生物降解、不易处理等特点<sup>[1]</sup>。研究表明,一些低浓度的拟除虫类菊酯可以使人体部分细胞迅速非正常增值<sup>[2]</sup>。有的甚至会造成人体内分泌系统混乱,成为癌症和其他生理性病变的诱因。未处理达标废水中的菊酯还会随着水环境渗透到土壤和大气环境中,最终进入食物链体系,威胁到人体的健康安全<sup>[3]</sup>。

当前治理该种废水的常用方法仍是生物处理法,但其处理成本高,处理工艺复杂。根据菊酯类生产废水含有大量难以生化降解污染物的特点,可以把目光投向反应设备简单,无需高温高压,可以处理难降解有机物的芬顿处理法<sup>[4]</sup>。非均相 Fenton 催化氧化法是用固态的带铁元素催化剂来代替液态的铁离子与双氧水进行反应,生成强氧化剂羟基自由基。 $\text{Fe}^0$  是一种使用十分广泛的非均相芬顿试剂,相较于铁氧化物和普通的固体铁而言,有着更细小的颗粒和更大的比表面积,但却容易形成团聚,影响

反应效果<sup>[5]</sup>。膨润土是市面上常见的黏土矿物之一,且具有较为不错的吸附性,不易产生二次污染<sup>[6]</sup>,廉价易得,是十分优质的负载材料。负载  $\text{Fe}^0$  后,不仅可以减少  $\text{Fe}^0$  的团聚现象,提高反应效率,还能产生一定的吸附效果<sup>[7]</sup>。膨润土负载  $\text{Fe}^0$  催化剂,因其本身带有的磁性还具有可回收性,在一定意义上降低了处理成本。

高效氯氟氰菊酯是我国菊酯类农药中使用较为广泛的一种。笔者以高效氯氟氰菊酯模拟废水为研究对象,以水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值为指标,探究膨润土负载纳米零价铁-非均相芬顿法对菊酯模拟废水的处理效果。考察了 pH、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量、催化剂投加量、反应时间、反应温度 5 个因素对处理效率的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

七水合硫酸亚铁(AR)、硼氢化钾(AR)、膨润土(CP)、无水乙醇(AR)、氢氧化钠(AR)、30%过氧

收稿日期:2017-08-15

作者简介:陈维雨思(1992-),女,硕士生,研究方向为水处理,471033028@qq.com;张宇峰(1970-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事工业“三废”治理与资源化、污染物在环境中的迁移转化规律和生物效应、清洁生产、环境功能材料的开发与应用,通讯联系人, zhangyufeng99@126.com。

化氢、市售高效氯氟氰菊酯农药。

### 1.2 配制高效氯氟氰菊酯模拟废水

取 0.5 mL 市售高效氯氟氰菊酯农药定容至 1 000 mL,多次测量得到其 COD<sub>Cr</sub> 均值约为 343.73 mg/L。

### 1.3 膨润土负载 Fe<sup>0</sup> 催化剂的制备 (B-nZVI)

通过液相还原法制备膨润土负载 Fe<sup>0</sup> 催化剂。称取 2 g 膨润土与 200 mL 蒸馏水于三口烧瓶中,在氮气保护下均匀搅拌 1 h。加入 10 g 七水合硫酸亚铁持续搅拌 1 h。加入 20 mL 无氧乙醇。将硼氰化钾与氢氧化钠混合溶液置于恒压漏斗中,在剧烈搅拌下,向三口烧瓶中逐滴滴加,滴加完成后持续搅拌反应 30 min。磁性分离,用无水乙醇和蒸馏水交替冲洗,于真空干燥箱内 60℃ 烘干,研磨、过筛<sup>[8]</sup>。

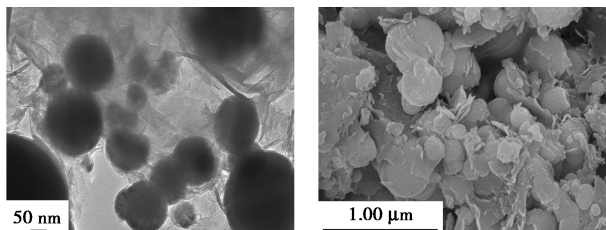
### 1.4 实验方法

取 100 mL 高效氯氟氰菊酯模拟废水置于 150 mL 锥形瓶内,用浓度为 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH,加入适量 B-nZVI 型催化剂、适量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,将锥形瓶置于震荡器内,不同温度下以转速 200 r/min 进行震荡。一定时间后取出,用 NaOH 调节 pH 至 9~10。过滤吸取上清液,用微波消解法测定水样 COD<sub>Cr</sub> 值。每次实验重复 2 次,取均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膨润土负载 Fe<sup>0</sup> (B-nZVI) 催化剂的表征

Fe<sup>0</sup> 由于本身性质会存在严重的团聚现象,从而导致在处理废水时降低了催化面积,无法充分发挥催化性能<sup>[5]</sup>。膨润土负载 Fe<sup>0</sup> 的 TEM 形貌图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,负载的 Fe<sup>0</sup> 形态良好,基本为球形,粒径均匀,直径约为 150 nm。Fe<sup>0</sup> 较好地分散在层片状的膨润土上,大大减少了团聚现象。由图 1(b)可以看出,其中层片状结构为膨润土,近似于球状的物质为纳米零价铁,作为负载,膨润土可以很好地负载 Fe<sup>0</sup>,且有效地减少其团聚现象。不仅可以提高 Fe<sup>0</sup> 的催化性能,也能提供一定的吸附效果。



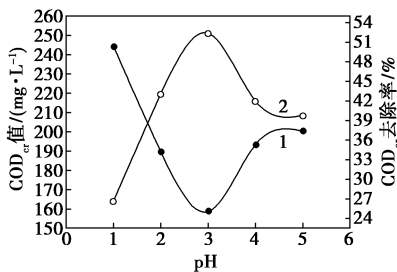
(a) 20 000×

(b) 50 000×

图 1 膨润土负载 Fe<sup>0</sup> 的 TEM 形貌

### 2.2 初始 pH 的影响

分别调节 pH 为 1、2、3、4、5,加入 0.50 g B-nZVI 和 0.50 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。在 30℃ 下振荡 40 min。采用微波消解法测定水样中 COD<sub>Cr</sub> 的含量。实验结果如图 2 所示。



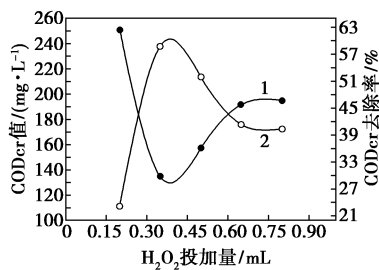
1—COD<sub>Cr</sub> 值;2—COD<sub>Cr</sub> 的去除率

图 2 pH 对模拟废水中 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

pH 对非均相芬顿反应的影响主要表现在以下 3 个方面:强氧化剂·OH 的生成、铁离子在溶液中的形态和催化剂表面的钝化膜厚度。由图 2 可以看出,当 pH 小于 3 时,不利于氧化剂·OH 的生成,反应速率降低,并且当 pH 比较低时,B-nZVI 表面的钝化膜也相对较薄,此时 COD<sub>Cr</sub> 的去除率随着 pH 的增大而升高。当 pH 过高时,不仅使钝化膜相应的变厚<sup>[9]</sup>,而且使得催化剂失去部分催化活性,溶液中还会产生过量的 OH<sup>-</sup> 离子,抑制反应的进行,所以此时去除率反而随着 pH 的升高而降低。实验结果显示,该反应的最佳 pH 为 3,COD<sub>Cr</sub> 的去除率达最高为 52.32%。

### 2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的影响

调节 pH 为 3,加入 0.5 g B-nZVI,分别加入 0.20、0.35、0.50、0.65、0.80 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,30℃ 下振荡 40 min。采用微波消解法测定水样中 COD<sub>Cr</sub> 的质量浓度,结果如图 3 所示。



1—COD<sub>Cr</sub> 值;2—COD<sub>Cr</sub> 的去除率

图 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对模拟废水中 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

由图 3 可以看出,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量小于 0.35 mL 时,COD<sub>Cr</sub> 的去除率随着投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 值的升高而升

高;当  $H_2O_2$  投加量大于 0.35 mL 时,  $COD_{Cr}$  的去除率却逐渐下降,这是因为  $H_2O_2$  的投加量过高时,使反应  $\cdot OH$  的生成量受到一定程度的抑制,同时,过量的  $H_2O_2$  会捕捉  $\cdot OH$ ,促进  $\cdot OH$  重新转化为水,从而失去氧化能力<sup>[10]</sup>。因此,  $H_2O_2$  的最佳投加量为 0.35 mL,此时,  $COD_{Cr}$  去除率为 58.69%。

## 2.4 催化剂投加量的影响

调节 pH 为 3,分别加入 0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 g 的 B-nZVI,加入 0.35 mL 30%  $H_2O_2$ ,30℃ 下振荡 40 min。采用微波消解法测定水样中  $COD_{Cr}$  的质量浓度,结果如图 4 所示。

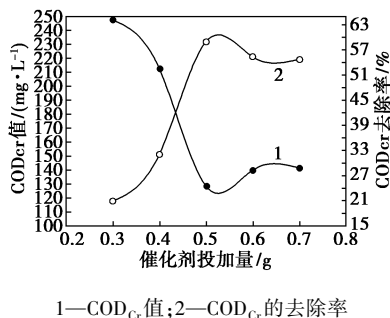


图 4 催化剂投加量对模拟废水中  $COD_{Cr}$  去除效果的影响

由图 4 可以看出,催化剂投加量过少,会导致反应的速度十分的缓慢,起不到很好的催化效果,所以在催化剂 B-nZVI 的投加值小于 0.50 g 时,  $COD_{Cr}$  的去除率随着 B-nZVI 投加值的升高而上升。随着催化剂投加量的上升,溶液中可供反应的表面积会随之增加,这相当于增加了反应表面的活性点位。但是,催化剂的过量会使  $\cdot OH$  大量而迅速的产生,短时间内过多的羟基自由基极易积聚,相互反应生成水,最终不利于羟基自由基的生成<sup>[11]</sup>。所以当 B-nZVI 的投加量大于 0.50 g 时,  $COD_{Cr}$  去除率呈现下降趋势。催化剂 B-nZVI 的最佳投加值为 0.50 g,  $COD_{Cr}$  的去除效果为 58.92%。

## 2.5 反应时间的影响

调节 pH 为 3,加入 0.50 g B-nZVI、0.35 mL 30%  $H_2O_2$ ,30℃ 下分别振荡 20、40、60、80、100 min。采用微波消解法测定水样中  $COD_{Cr}$  的质量浓度,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,当反应时间小于 60 min 时,  $COD_{Cr}$  的去除率随着反应时间的增加而升高,在反应刚开始的一段时间里,催化生成的  $\cdot OH$  具有极强的氧化性,能够十分迅速地氧化分解废水中的有机污染物,所以除率随着反应时间的增加而呈现跳跃

式上升<sup>[12]</sup>。随着时间的增加,反应渐渐达到极限,总体趋势逐渐趋于平稳,稳定在 61% 左右。因此,反应的最佳时间确定为 60 min,此时  $COD_{Cr}$  的去除率为 61.34%。

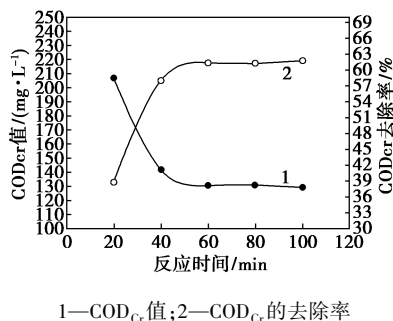


图 5 催化反应时间对模拟废水中  $COD_{Cr}$  去除效果的影响

## 2.6 反应温度的影响

调节 pH 为 3,加入 0.50 g B-nZVI、0.35 mL 30%  $H_2O_2$ ,分别在 20、25、30、35、40℃ 下振荡 60 min。采用微波消解法测定水样中  $COD_{Cr}$  的质量浓度,结果如图 6 所示。

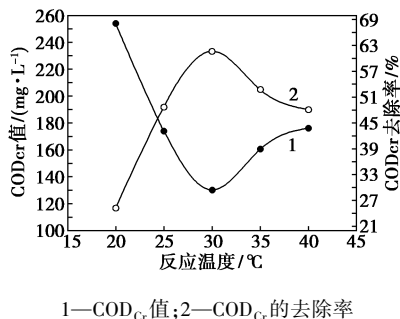


图 6 反应温度对模拟废水中  $COD_{Cr}$  去除效果的影响

由图 6 可以看出,反应温度也会对高效氯氟氰菊酯模拟废水的处理效果产生一定的影响。温度过低时,反应速度缓慢,在 20℃ 时,去除率仅有 25.25%。随着温度的升高,羟基自由基被激活,可加快  $\cdot OH$  的生成速率和有机物的降解速率<sup>[12]</sup>。但是,过高的温度又会导致  $H_2O_2$  分解为氧气和水,在加快正反应的同时,加快副反应的进行。因此,在 30℃ 之后,随着温度从 30℃ 上升到 40℃,  $COD_{Cr}$  的去除率从 61.63% 下降到 48.07%。

## 2.7 正交试验

根据单因素实验所确定的最佳实验条件来设计实验水平,如表 1 所示。选取 pH、 $H_2O_2$  投加量、催化剂投加量、反应时间 4 个因素设计正交实验。以非均相芬顿法对高效氯氟氰菊酯的去除率为指标,

利用极差分析来研究确定去除高效氯氟氰菊酯的各因素影响顺序和最优条件组合。结果如表 2 所示。

表 1 正交实验因素水平表

水平	因素			
	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量/mL	B-nZVI 投加量/mg	反应时间/min
1	2.5	0.30	0.45	50
2	3.0	0.35	0.50	60
3	3.5	0.40	0.55	70

表 2 高效氯氟氰菊酯模拟废水正交实验结果

序号	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量/mL	B-nZVI 投加量/mg	反应时间/min	实验 1	实验 2	均值
					COD <sub>Cr</sub> 去除率/%	COD <sub>Cr</sub> 去除率/%	COD <sub>Cr</sub> 去除率/%
1	2.5	0.30	0.45	50	51.74	52.74	52.24
2	2.5	0.35	0.50	60	55.72	55.72	55.72
3	2.5	0.40	0.55	70	52.74	53.73	53.23
4	3.0	0.30	0.50	70	63.88	64.68	64.28
5	3.0	0.35	0.55	50	60.70	59.70	60.20
6	3.0	0.40	0.45	60	63.68	62.69	63.18
7	3.5	0.30	0.55	60	62.09	63.68	62.89
8	3.5	0.35	0.45	70	58.71	59.70	59.20
9	3.5	0.40	0.50	50	59.70	59.70	59.70
K <sub>1</sub>	1.6119	1.7940	1.7463	1.7214			
K <sub>2</sub>	1.8766	1.7512	1.7970	1.8179			
K <sub>3</sub>	1.8179	1.7612	1.7632	1.7672			
k <sub>1</sub>	0.5373	0.5980	0.5821	0.5738			
k <sub>2</sub>	0.6255	0.5837	0.5990	0.6060			
k <sub>3</sub>	0.6060	0.5871	0.5877	0.5891			
极差 R	0.2647	0.0428	0.0507	0.0965			

由表 2 可以看出, pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、B-nZVI 投加量、反应时间这 4 个因素的 R 值分别为 0.2647、0.0428、0.0507、0.0965。影响顺序为: pH > 反应时间 > 催化剂投加量 > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量。即 pH 对去除率的影响最大, 反应时间、催化剂投加量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量次之。由表 2 中 K 值可知, 最佳反应条件为 pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.3 mL, 催化剂投加量为 0.5 g, 反应时间为 60 min。此条件下 COD<sub>Cr</sub> 的去除率为 64.28%。

### 2.8 B-nZVI 回收重复利用实验

由于实所制得的 B-nZVI 具有良好的磁性, 因此可以通过吸铁石吸附的方式进行固液分离。在正交实验得到的最优条件下进行回收实验。B-nZVI 催化剂总共回收并循环使用 3 次, 分别测得其处理后水样中 COD<sub>Cr</sub> 的值。实验结果如表 3 所示。

表 3 循环次数对 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

循环使用/次	0	1	2	3
COD <sub>Cr</sub> 去除率/%	64.61	58.46	59.34	49.17

由表 3 可以看出, 在 B-nZVI 的催化下, 溶液中 COD<sub>Cr</sub> 的初始去除率为 64.61%。第 1 次、第 2 次回收后循环利用, COD<sub>Cr</sub> 的去除率略有下降, 但仍保持在 59% 左右。第 3 次回收循环利用后, COD<sub>Cr</sub> 的去除率降幅较大, 为 49.17%。这是由于 Fe<sup>0</sup> 在之前的使用中不断溶出消耗, 不可避免地脱落损失造成的<sup>[13]</sup>。但根据实验结果可知, B-nZVI 催化剂回收可再利用性较好。回收处理后, 至少可以重复利用 1~2 次。从经济角度来讲, B-nZVI 型催化剂较强的可回收重复利用性降低了处理废水的成本。

### 3 结论

(1) B-nZVI 非均相芬顿体系的反应机理主要包括催化剂本身的磁性吸引和吸附作用以及非均相芬顿体系产生的·OH 的氧化作用。

(2) 通过单因素实验得出了影响实验结果的 5 个因素的最佳值分别为: pH=3, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量为 0.35 mL, B-nZVI 催化剂投加量为 0.5 g, 反应时间为 60 min, 反应温度为 30℃。

(3) 通过正交实验得到影响处理效果的主要参数的主次顺序依次为: pH > 反应时间 > 催化剂 B-nZVI 投加量 > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量。正交实验的最优处理条件为: 在 pH 为 3 时, 投加 0.3 mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 g 的 B-nZVI, 并反应 60 min。在此最佳处理条件下, 高效氯氟氰菊酯模拟废水中 COD<sub>Cr</sub> 的去除率为 64.28%。

(4) 通过对催化剂 B-nZVI 的回收利用实验可知, B-nZVI 型催化剂的可回收利用性较强。2 次回收重复利用后, 对 COD<sub>Cr</sub> 的去除率依旧可以维持在 59% 左右。

### 参考文献

[1] 薛鹏程, 刘锋, 黄天寅, 等. 农药废水处理工程实例[J]. 水处理技术, 2016, 42(2): 126-132.  
 [2] 黄青春, 于晓芹, 吴锡伟, 等. 高效氯氟氰菊酯和氯菊酯对动物离体细胞活性的影响[J]. 农药学报, 2015, 17(1): 41-47.  
 [3] Yogesh K Dhuriya, Pranay Srivastava, Rajendra K Shukla, et al. Prenatal exposure to lambda-cyhalothrin alters brain dopaminergic signaling in developing rats[J]. Toxicology, 2017, 386: 49-59.  
 [4] 姜程程, 商志娟, 王进岗, 等. Fenton 与类 Fenton 技术的研究与应用[J]. 广州化工, 2016, (10): 11-13.

# 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

Milli-Q 超纯水处理系统,美国 Millipore 公司生产;320 型 pH 计,瑞士 Mettler Toledo 公司生产;DF-101D 恒温加热磁力搅拌器,巩义市英峪予华仪器厂生产;7890F 气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司生产;SX2-2.5-10 箱式电阻炉,山东龙口市先科仪器公司生产。

硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝、碳酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙酸异丙酯,分析纯,天津凯力达化工贸易有限公司生产;氢气,高纯,大连光明设计院生产。

## 1.2 方法

采用共沉淀方法制备加氢催化剂。将金属盐(硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝)和碳酸钠分别配置成 1.0 mol/L 的溶液,在搅拌下缓慢滴加到沉淀发生器中,沉淀温度为 60~80℃,控制沉淀 pH 在 7~8 之间直至沉淀完全,沉淀物经老化、抽滤、洗涤、成型后,在 110℃ 下干燥 6 h,得到催化剂前驱体,将其压片,筛分出 20~40 目的样品,450~550℃ 下煅烧 5 h,即得催化剂,催化剂使用之前经氢气还原活化,还原温度为 250℃,还原时间为 3 h。

加氢产物分析在天美 GC-7890F 气相色谱仪上(PEG-2000 毛细管柱)进行,采用峰面积归一法计算含量。反应转化率和选择性分别为:

$$\text{原料的转化率} = \frac{\text{转化原料的摩尔分数}}{\text{反应物中原料的摩尔分数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产物的收率} = \frac{\text{生成产物的摩尔数}}{\text{反应物中原料的摩尔数}} \times 100\% \quad (2)$$

# 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂制备条件的筛选

### 2.1.1 沉淀方法对催化剂活性的影响

共沉淀法分为正滴、反滴和并流滴加法。不同的滴加方法对催化剂结构和组成有很大的影响,最终导致催化剂活性不同。控制沉淀温度为 60℃,铜锌质量分数为 60% (Cu:Zn 摩尔比为 1:1),分别用不同的滴加方法制备催化剂前驱体。其中,正滴法是将碳酸钠溶液滴入到金属盐溶液中;反滴法是将金属盐溶液滴入到碳酸钠溶液中;并流滴定是将碳酸钠溶液和金属盐溶液一起滴入到沉淀器中。在反应温度为 230℃,反应压力为 4.0 MPa, LHSV = 0.2 h<sup>-1</sup> 的条件下考察催化剂的活性,反应结果如表 1 所示。

表 1 沉淀方法对催化剂活性的影响

制备方法	转化率/%	异丙醇产率/%	乙醇产率/%
并流滴	84.69	37.60	25.03
反滴	67.17	37.19	16.66
正滴	66.91	37.50	16.54

注:反应条件:活性组分质量分数为 60%,Cu:Zn 摩尔比为 1:1,沉淀温度为 60℃,煅烧温度为 450℃。

由表 1 可以看出,并流滴加法比正滴法与反滴法制备的催化剂加氢活性有了较大的提高,这是因为正滴法与反滴法在滴加的初始过程中金属盐或者沉淀剂过量,金属离子不能同时沉淀出来,造成催化剂各组分分布不均匀。并流共沉淀法克服了以上缺点,所以催化剂加氢活性较高。以下研究的催化剂前驱体均采用并流滴加法制备。

(上接第 164 页)

[5] Diao Zeng-hui, Xu Xiang-rong, Jiang Dan, *et al.* Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system for the simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 213-222.

[6] 李晨桦, 陈家玮, 膨润土负载纳米铁去除地下水中六价铬研究 [J]. *现代地质*, 2012, (5): 932-938.

[7] 晏长成, 陈维芳, 潘玲, 等. 膨润土负载纳米零价铁去除水中铅的研究 [J]. *水资源与水工程学报*, 2013, 24(6): 20-24.

[8] Chen Zheng-xian, Jin Xiao-ying, Chen Zuliang, *et al.* Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363: 601-607.

[9] Weng Xiulan, Cai Wanling, Lin Shen, *et al.* Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zerovalent iron [J].

*Applied Clay Science*, 2017, 147: 137-142.

[10] Zhang Yun, Li Yimin, Li Jianfa, *et al.* Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171: 526-531.

[11] 林光辉, 吴锦华, 李平. 零价铁与双氧水异相 Fenton 降解活性艳橙 X-GN [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 913-917.

[12] 何灵敏, 金鑫军, 金士威, 等. 零价铁-Fenton 氧化法预处理医药化工废水 [J]. *湖北大学学报*, 2016, 37(5): 407-414.

[13] 卢露露, 王光华, 李文兵, 等. 仿酶型磁性 Fe<sup>0</sup>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合催化剂的制备及其催化性能 [J]. *化工环保*, 2016, 35(6): 634-639.

[14] Arjunan Babuponnsami, Karuppan Muthukumar. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014, (2): 557-572. ■