

# 绿色合成铁纳米颗粒非均相类芬顿体系降解间甲酚的研究

徐婷婷, 张磊, 郭波\*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

**摘要:**以葡萄籽提取液绿色合成铁纳米颗粒(Fe-NPs)为催化剂,采用非均相类芬顿体系对间甲酚的降解进行研究。利用SEM、FT-IR和XRD等对合成的Fe-NPs进行表征分析。考察了溶液初始pH、催化剂质量浓度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量和反应温度对降解的影响。结果表明,在溶液自然pH=6.51、催化剂质量浓度为0.30 g/L、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量为10 mL、反应温度为308.15 K条件下,100 mg/L间甲酚90 min时降解率达到95.75%。在最佳条件下,伪一级和伪二级动力学模型均能有效拟合Fe-NPs对间甲酚的降解过程,包括氧化降解和吸附。

**关键词:**绿色合成;纳米铁;非均相;类芬顿法;间甲酚

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0098-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.021

## Heterogeneous Fenton-like system with green synthesized iron nanoparticles for degradation of m-cresol

XU Ting-ting, ZHANG Lei, GUO Bo\*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Iron nanoparticles (Fe-NPs) are synthesized from grape seed extract, and used as heterogeneous catalyst for the degradation of m-cresol in a Fenton-like system. The properties of Fe-NPs before and after degradation are characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The effects of initial pH value, Fe-NPs dosage, hydrogen peroxide dosage and temperature on the degradation are investigated. The removal efficiency of 100 mg·L<sup>-1</sup> m-cresol can reach 95.75% in 90 min when the dosage of Fe-NPs is 0.30 g·L<sup>-1</sup>, the dosage of 30 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is 10 mL, pH=6.51 and the temperature is maintained at 308.15 K. Under the optimal conditions, both pseudo-first and pseudo-second order kinetic models can effectively fit the degradation process of m-cresol, including oxidative degradation and adsorption.

**Key words:** green synthesis; iron nanoparticles; heterogeneous; Fenton-like; m-cresol

近年来,随着现代工业的发展,有毒有机化合物不可避免地被排放到水环境中,已成为最严重的污染源之一<sup>[1]</sup>。间甲酚是一种重要的化工原料,广泛应用于制药、表面活性剂、除草剂、杀虫剂、防腐剂和树脂等行业<sup>[2-4]</sup>。而这些工业排放的废水中往往含有高浓度的间甲酚,由于间甲酚的毒性、内分泌干扰能力和致癌行为,对生态系统、水供应和人类健康构成严重威胁<sup>[5]</sup>。因此,开发一种高效、经济的方法去除间甲酚已成为废水处理领域的研究热点。

目前,从废水中去除间甲酚的方法主要包括吸附法、生物降解、臭氧氧化和高级氧化过程(AOPS)<sup>[6]</sup>。由于自由基的非选择性和强氧化能力,AOPS对各种污染物的去除效果非常好<sup>[7]</sup>。传统的均相芬顿技术是应用最广泛、最有效的高级氧化技术之一,用

于处理难降解有机污染物废水。但是,均相Fenton法受到最佳pH范围窄、铁循环困难及形成含铁污泥的限制<sup>[8]</sup>。为了解决上述问题,人们开发了非均相类芬顿反应以取代传统的均相芬顿反应。铁纳米颗粒(Fe-NPs)以其优良的吸附性能、大的比表面积和高活化性能,引起了人们的广泛关注<sup>[9-10]</sup>。成功地去除了2,4-二氯苯酚、有机杀虫剂、多环芳烃等难降解有机物质<sup>[11-13]</sup>。

在本研究中,以葡萄籽提取液为还原剂绿色合成的Fe-NPs具有更好的稳定性、抗氧化性和环保特性,能有效活化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>类芬顿降解间甲酚。通过SEM、FT-IR、XRD对Fe-NPs进行表征分析。考察了初始pH、温度、Fe-NPs质量浓度和过氧化氢用量对间甲酚降解的影响,并研究其动力学规律,为绿色

收稿日期:2019-10-18;修回日期:2020-06-05

基金项目:国家自然科学基金(U1610105);山西省重点研究开发项目(201803D31040)

作者简介:徐婷婷(1994-),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制与水质保障,2339437248@qq.com;郭波(1968-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制与水质保障及污染物的纳米催化工艺,通讯联系人,guobo@tyut.edu.cn。

合成 Fe-NPs 非均相类芬顿去除难降解有机物提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂及仪器

HCl、NaOH、 $H_2O_2$  (质量分数为 30%)、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (质量分数 >99.0%) 和无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司生产; 间甲酚, 成都科龙化工试剂厂生产; 以上化学试剂均为分析纯。甲醇, 高效色谱纯, 天津四友精细化学品有限公司生产。所有实验均采用超纯水制备溶液。

数显磁力加热搅拌器, HJ-4A 型, 环宇科学仪器厂生产; pH 计, pHS-3C 型, 仪电科学仪器股份有限公司生产; 数显恒温水浴锅, HH-S6 型, 常州国宇仪器制造有限公司生产; 真空干燥箱, DZF-6021 型, 一恒科技有限公司生产。

### 1.2 Fe-NPs 的制备

从太原当地购买葡萄并采集葡萄籽, 清洗后烘干、粉碎、干燥保存。称取 2 g 葡萄籽粉末于 40 mL 萃取液 [ $V(\text{乙醇}):V(\text{水})=1:1$ ] 中,  $70^\circ\text{C}$  下水浴加热浸提 1 h, 经  $0.22\ \mu\text{m}$  滤膜过滤得到葡萄籽多酚提取液。在氮气保护下, 多酚提取液与等体积的硫酸亚铁溶液混合剧烈搅拌 5 min 后, 溶液颜色变为黑色, 形成 Fe-NPs。

### 1.3 表征方法

利用 SEM (SU8010 型, HITACHI 生产) 观察 Fe-NPs 的形貌, 在工作电压为 10.0 kV、放大率为 20 000 倍的条件下记录样品的照片。利用 FT-IR (Spectrum Two 型, Perkin Elmer 生产) 测定 Fe-NPs 的官能团, 扫描范围为  $450\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。利用 XRD (D8 Advance 型, Bruker 生产) 分析 Fe-NPs 反应前后物质成分, 扫描角度为  $20\sim 90^\circ$ 。

### 1.4 实验方法

Fe-NPs 对间甲酚的降解实验在 250 mL 锥形瓶中批量进行, 持续搅拌以确保 Fe-NPs 在溶液中分布均匀。用稀释后的盐酸和氢氧化钠溶液调节溶液原始 pH。在批量实验中, 向锥形瓶中添加 Fe-NPs 悬浊液和  $H_2O_2$  启动实验。在反应过程中, 以给定的时间间隔取样, 测得间甲酚浓度以计算去除率。所有对照实验均在相同条件下进行 2 次以上, 结果用平均值表示, 并给出标准差。

### 1.5 分析方法

利用高效液相色谱仪 (Elite 1201) 检测间甲酚含量, 并配备紫外线检测器。流动相为甲醇和水

[ $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=60:40$ ], 流速为  $1\ \text{mL}/\text{min}$ , 进样量为  $50\ \mu\text{L}$ , 分析波长为  $272\ \text{nm}$ , 检测时间为  $10\ \text{min}$ , 出峰时间为  $6.24\ \text{min}$ , 根据样品的峰面积得到间甲酚含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe-NPs 表征分析

#### 2.1.1 SEM 分析

绿色 Fe-NPs 反应前后的扫描电镜图如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, Fe-NPs 催化剂近似球状, 形貌大小分布均匀, 粒径为  $50\sim 150\ \text{nm}$ , 这是由于多酚提取液中的基团覆盖在颗粒表面对催化剂进行了保护, 抑制了颗粒的团聚和氧化。然而由于铁颗粒之间的磁力作用和表面能量, 颗粒间存在粘连<sup>[14]</sup>。由图 1(b) 中可以看出, 反应后的 Fe-NPs 颗粒发生明显的腐蚀和团聚。这是因为 Fe-NPs 在类芬顿反应中极易转化为氧化铁, 形成大的块状结构<sup>[15]</sup>。

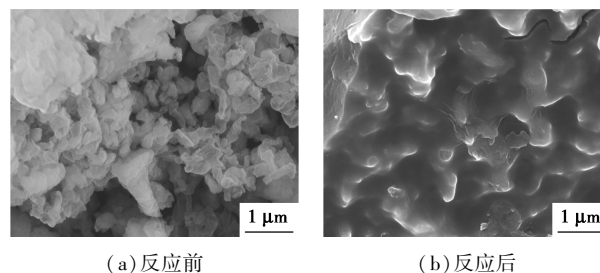
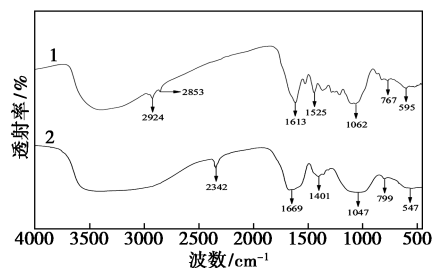


图 1 绿色 Fe-NPs 反应前后的扫描电镜图

#### 2.1.2 FT-IR 分析

绿色 Fe-NPs 反应前后的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中谱线 1 可以看出, 反应前  $2\ 500\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处有较宽的吸收峰, 为 O—H 的伸缩振动峰;  $1\ 613\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 525\ \text{cm}^{-1}$  处为多酚组分中的 C=C 伸缩振动峰;  $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—O—C 伸缩吸收峰。FT-IR 光谱分析证实了来自多酚的官能团的存在。由图 2 中谱线 2 可以看出, 在  $2\ 342$ 、 $1\ 669$ 、 $1\ 401$ 、 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$  处也出现了相对应的峰。结果表



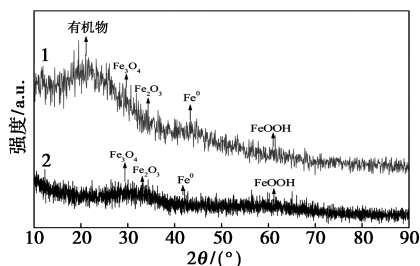
1—Fe-NPs 反应前; 2—Fe-NPs 反应后

图 2 绿色 Fe-NPs 反应前后的红外光谱图

明,葡萄籽提取液中的多酚覆盖于 Fe-NPs 表面使其保持稳定,反应后多酚物质依然存在。而且,反应前后光谱图中,767、595  $\text{cm}^{-1}$  处铁氧化物的存在并没有因反应而发生明显变化,证明 Fe-NPs 在反应过程中具有良好的反应活性。

### 2.1.3 XRD 分析

绿色 Fe-NPs 反应前后的 XRD 图如图 3 所示。利用 XRD 分析了 Fe-NPs 反应前后的结构和组成,表明 Fe-NPs 是无定形的。由图 3 中谱线 1 可以看出,反应前  $2\theta$  为  $44.71^\circ$  处的衍射峰表明 Fe-NPs 中  $\text{Fe}^0$  的存在。当  $2\theta$  为  $28.21^\circ$ 、 $35.21^\circ$  和  $61.45^\circ$  处分别出现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeOOH}$  的微弱特征峰,说明铁氧化物存在于零价铁的表面。在  $2\theta$  为  $20.98^\circ$  处出现了 1 个宽驼峰,为葡萄籽提取液中的有机物质,与 FT-IR 分析结果一致。在图 3 中谱线 2 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征峰增加,而零价铁的衍射峰降低,说明 Fe-NPs 在类芬顿降解间甲酚过程中部分被腐蚀导致铁氧化物的形成。

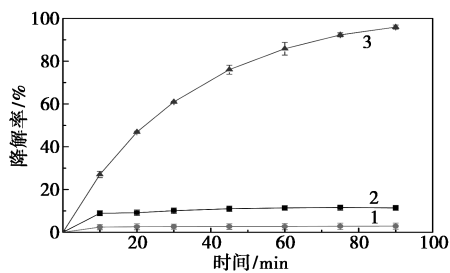


1—Fe-NPs 反应前;2—Fe-NPs 反应后

图 3 绿色 Fe-NPs 反应前后的 XRD 图

## 2.2 对比实验

绿色 Fe-NPs、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Fe-NPs/ $\text{H}_2\text{O}_2$  中间甲酚的降解情况如图 4 所示。由图 4 中可以看出,反应 90 min 时,单独加入绿色 Fe-NPs 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  时间甲酚的浓度变化很小,去除率分别为 11.42% 和 2.89%;而在 Fe-NPs/ $\text{H}_2\text{O}_2$  类芬顿体系中,间甲酚在 90 min



1— $\text{H}_2\text{O}_2$ ;2—Fe-NPs;3—Fe-NPs+ $\text{H}_2\text{O}_2$

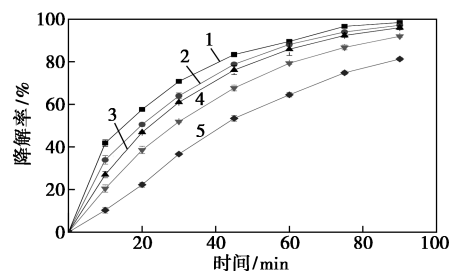
图 4 绿色 Fe-NPs、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、类芬顿系统对降解的影响

内降解了 95.75%。说明虽然 Fe-NPs 不能单独去除间甲酚,但具有很强的催化活性,能够活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 增强间甲酚的降解效果。因此,Fe-NPs/ $\text{H}_2\text{O}_2$  类芬顿反应是降解间甲酚的主要原因,这在类芬顿降解有机物的报道中有类似的发现<sup>[16]</sup>。

## 2.3 间甲酚类芬顿降解的影响参数

### 2.3.1 初始 pH 的影响

溶液初始 pH 对间甲酚降解的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,  $\text{pH} = 3.00$  时降解效果最好,随着 pH 的增大降解效果逐渐变差。这归因于类芬顿反应过程中产生的  $\cdot\text{OH}$  的电位随 pH 的降低而增大,氧化能力增强,从而能够更有效地降解间甲酚。在碱性条件下,降解效果变差,是因为  $\text{OH}^-$  抑制了  $\cdot\text{OH}$  的生成,从而失去了催化能力。然而,间甲酚的降解效果在较宽范围内表现良好,降解率均达到 80% 以上,这比许多报道的非均相类芬顿催化剂高<sup>[17]</sup>。这是由于 Fe-NPs 制备时溶液中含有的多酚物质在其周围具有分散和稳定的缓冲作用。Fe-NPs 在高 pH 下仍具有较高的催化活性,拓宽了废水处理中的 pH 范围。

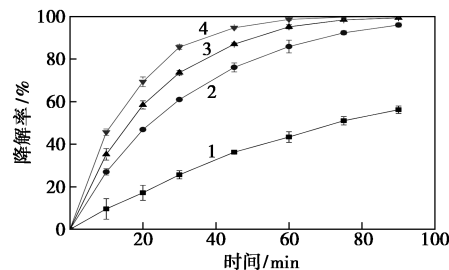


1— $\text{pH} = 3.00$ ;2— $\text{pH} = 5.00$ ;3— $\text{pH} = 6.51$ ;  
4— $\text{pH} = 9.00$ ;5— $\text{pH} = 11.00$

图 5 初始 pH 对间甲酚降解的影响

### 2.3.2 Fe-NPs 质量浓度的影响

在初始 pH 为 6.51 的条件下,Fe-NPs 质量浓度对间甲酚降解的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,Fe-NPs 质量浓度对间甲酚降解效果的影响显著。当质量浓度从 0.20 g/L 提高到 0.30 g/L 时,降



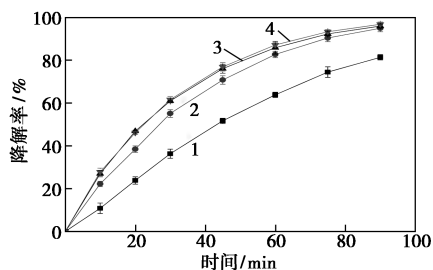
1—0.20 g/L;2—0.30 g/L;3—0.40 g/L;4—0.50 g/L

图 6 Fe-NPs 质量浓度对间甲酚降解的影响

解效果明显增强。主要是由于在一定范围内随着催化剂的增加,  $H_2O_2$  分解的活性位点数量增加, 从而产生更好的降解效果<sup>[18]</sup>。然而, 当 Fe-NPs 质量浓度增加到 0.50 g/L 时, 降解效果没有明显增强。这是因为溶液中过量的  $Fe^{2+}$  消耗了部分  $\cdot OH$ , 从而抑制了间甲酚的降解。此外, 过量的 Fe-NPs 也会还原  $H_2O_2$ , 与有机物竞争。因此, 催化剂的最佳质量浓度为 0.30 g/L。

### 2.3.3 $H_2O_2$ 用量的影响

在 Fe-NPs 质量浓度为 0.30 g/L、pH 为 6.51 的条件下, 考察了  $H_2O_2$  用量对间甲酚降解效果的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 当过氧化氢用量从 10 mL 10% 增加到 10 mL 30% 时, 降解效果增强。这是因为类芬顿体系中  $H_2O_2$  不足, 随着过氧化氢用量的增加促进了  $\cdot OH$  的释放, 提高间甲酚降解效果<sup>[19]</sup>。然而, 当过氧化氢用量继续增加到 15 mL 30% 时, 降解效果却变差。因为  $H_2O_2$  过量时会发生羟自由基清除, 导致降解效果下降<sup>[20]</sup>。因此选定 10 mL 30%  $H_2O_2$  以有效降解间甲酚。

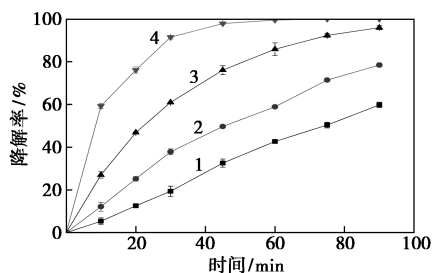


1—10 mL 10%; 2—10 mL 20%; 3—10 mL 30%;  
4—15 mL 30%

图 7  $H_2O_2$  用量对间甲酚降解的影响

### 2.3.4 温度的影响

在 Fe-NPs 质量浓度为 0.30 g/L、10 mL 30%  $H_2O_2$  的条件下, 考察温度对间甲酚降解效果的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出, 间甲酚的去除率随着温度上升而显著提高, 高温有利于反应过程的进行。间甲酚去除率增加的原因是随着反应



1—298.15 K; 2—302.15 K; 3—308.15 K; 4—313.15 K

图 8 温度对间甲酚降解的影响

温度的升高,  $H_2O_2$  产生  $\cdot OH$  自由基速度加快, 而且间甲酚分子在铁纳米粒表面的热运动增加, 碰撞频率增加。在温度为 308.15 K 时, 降解率已经达到 95% 以上。从节能角度出发, 实验选在 308.15 K 下进行。

### 2.4 动力学分析

采用伪一级和伪二级动力学模型对降解进行拟合, 并根据拟合结果计算速率常数和相关系数。伪一级动力学公式为:

$$-\ln(C_t/C_0) = K_1 t \quad (1)$$

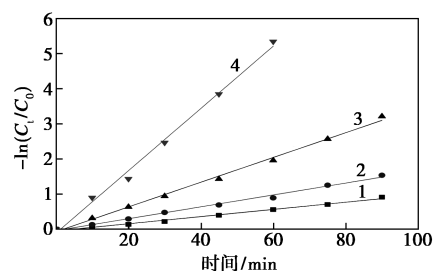
式中:  $C_0$  为间甲酚初始浓度;  $C_t$  为间甲酚在  $t$  min 的浓度;  $K_1$  为一阶反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

伪一级动力学拟合曲线如图 9 所示, 伪二级动力学公式为:

$$-\ln(1/C_t - 1/C_0) = K_2 t \quad (2)$$

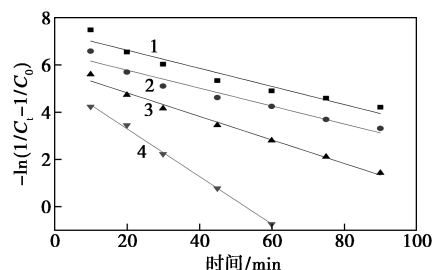
式中:  $K_2$  为二阶反应的速率常数,  $L/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

伪二级降解动力学拟合曲线如图 10 所示, 得到动力学方程的速率常数和相关系数如表 1 所示。



1—298.15 K; 2—302.15 K; 3—308.15 K; 4—313.15 K

图 9 间甲酚降解的伪一级拟合曲线



1—298.15 K; 2—302.15 K; 3—308.15 K; 4—313.15 K

图 10 间甲酚降解的伪二级拟合曲线

表 1 间甲酚类芬顿降解的动力学参数

T/K	伪一级		伪二级	
	$R^2$	$K_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$K_2/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
293.15	0.9893	0.0102	0.9264	-0.0383
298.15	0.9924	0.0169	0.9452	-0.0379
303.15	0.9954	0.0352	0.9869	-0.0498
308.15	0.9932	0.0887	0.9974	-0.1008

伪一级和伪二级动力学模型均能较好拟合类芬顿体系对间甲酚的降解过程,表明该反应过程包括化学氧化和吸附。反应速率常数随反应温度升高而升高,说明温度的升高加速了反应的进行。根据阿雷尼乌斯公式:

$$\ln K_1 = -E_a/RT + \ln A_0 \quad (3)$$

其中: $E_a$  为表观活化能, J/mol;  $A_0$  为指数前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为反应温度, K。

得到绿色 Fe-NPs 对间甲酚的类芬顿降解活化能为  $108.26 \text{ kJ/mol}$ , 说明这是一个表面控制的反应。因为表面控制的反应活化能较大 ( $>29 \text{ kJ/mol}$ ), 而扩散控制的反应活化能较小 ( $8 \sim 21 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[21]</sup>。

### 3 结论

绿色合成的 Fe-NPs 近似球状, 形貌大小分布均匀, 粒径为  $50 \sim 150 \text{ nm}$ , 主要为零价铁, 表面部分被氧化为铁氧化物。有机物覆盖于 Fe-NPs 表面以保持催化剂的稳定与分散, 使得 Fe-NPs 反应过程中具有良好的反应活性。以制备的 Fe-NPs 为催化剂, 采用非均相类芬顿体系对间甲酚降解进行批量实验, 考察溶液初始 pH、Fe-NPs 质量浓度、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量和反应温度对降解的影响。最适实验条件为: 溶液初始 pH 为 6.51、Fe-NPs 质量浓度为  $0.30 \text{ g/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为  $10 \text{ mL } 30\%$ 、反应温度为  $308.15 \text{ K}$ , 反应时间为  $90 \text{ min}$ , 此时间甲酚去除率为  $95.75\%$ 。此外, 在 pH  $3.00 \sim 11.00$  的较宽范围内, 间甲酚保持了高达  $80\%$  以上的去除效率。与传统芬顿/类芬顿方法相比, pH 范围不再是限制因素, 具有更大的应用价值。

### 参考文献

- [1] Li S, Zhang G, Peng W, *et al.* Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294:371-379.
- [2] Yi Y, Zhang H, Ying Y. The preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ZSM-5 catalysts by metal-organic chemical vapour deposition method for catalytic wet peroxide oxidation of m-cresol[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5:17-31.
- [3] Sanders J M, Bucher J R, Peckham J C, *et al.* Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice[J]. *Toxicology*, 2009, 257:33-39.
- [4] Athar H, Pradeep K, Indu M. Treatment of phenolic wastewater in UASB reactor: Effect of nitrogen and phosphorus[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99:8497-8503.
- [5] Henam S D, Thiyam D S, Nongmaithem R S. Degradation and mechanism of m-cresol by silver nanoparticles synthesized using night jasmine (*nyctanthes arbor-tristis*) extracts through ultrasonic-assisted approach[J]. *Environment Engineering*, 2017, 34: 433-442.
- [6] Chu Y Y, Zhang D M, Liu L, *et al.* Electrochemical degradation of m-cresol using porous carbon-nanotube-containing cathode and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub> anode: Kinetics, byproducts and biodegradability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252:306-312.
- [7] Rosenfeldt E J, Linden K G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38:5476-5483.
- [8] Wang M, Fang G, Peng L, *et al.*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\beta$ -CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP) [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 188:113-122.
- [9] Li H, Wan J, Ma Y, *et al.* Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237:487-496.
- [10] Donadelli J A, Carlos L, Arques-Sanz A, *et al.* Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 231:51-61.
- [11] Gan L, Li B, Guo M, *et al.* Mechanism for removing 2,4-dichlorophenol via adsorption and Fenton-like oxidation using iron-based nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2018, 206:168-174.
- [12] Lai B, Zhang Y H, Li R, *et al.* Influence of operating temperature on the reduction of high concentration p-nitrophenol (PNP) by zero valent iron (ZVI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249:143-152.
- [13] Segura Y, Martínez F, Melero J A, *et al.* Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269:298-305.
- [14] Rónavári A, Balázs M, Tolmácsóv P, *et al.* Impact of the morphology and reactivity of nanoscale zero-valent iron (NZVI) on dechlorinating bacteria[J]. *Water Research*, 2016, 95:165-173.
- [15] Ren-Chao L I, Zha S X, Jin X Y, *et al.* Fenton-like Oxidation of 2,4-DCP in Aqueous Solution Using Iron-based Nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 438:87-93.
- [16] Lin W, Yang J, Li Y, *et al.* Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284:1058-1067.
- [17] Kakavandi B, Takdastan A, Pourfadakari S, *et al.* Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Mechanism, kinetic and feasibility studies[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96:329-340.
- [18] Deng J, Dong H, Cong Z, *et al.* Nanoscale zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine [J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 202:130-137.
- [19] Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186:256-264.
- [20] Zhengxian C, Xiaoying J, Zuliang C, *et al.* Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, 363:601-607.
- [21] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 77:110-116. ■