

湿式催化氧化法处理高浓度高盐毒死蜱废水

胡诗越, 原金海*, 唐倩, 覃余, 慎琪琦, 周婧

(重庆科技学院 化学化工学院, 重庆 401331)

摘要: 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 通过超声浸渍法制备了 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 以其为催化剂采用湿式催化氧化法处理高浓度高盐毒死蜱废水。通过 FTIR、XRD、SEM 对催化剂进行了表征。通过单因素实验探讨了反应温度、pH、催化剂用量、氧化剂用量对化学需氧量 (COD) 去除率的影响。采用均匀设计法对湿式催化氧化实验条件进行了优化, 在进水 COD 质量浓度为 13550 mg/L 时, 最优处理条件为反应温度 230 °C, 反应时间 2 h, 进水 pH=7, 质量分数 30% 过氧化氢 5.5 mL, $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用量 0.4 g。在该条件下, COD 去除率达到 90.63%; 各因素影响结果的主次顺序为: 反应温度 > 催化剂用量 > 氧化剂用量 > pH > 反应时间。采用密度泛函理论 (DFT) 方法计算了毒死蜱分子的量子化学参数, 初步探讨了湿式催化氧化降解毒死蜱的可能机理。结果表明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上负载了 MnO_2 、 CeO_2 活性组分, $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能较好地促进 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。湿式催化氧化对废水 COD 的降解过程符合准二级动力学方程。

关键词: 湿式催化氧化; 毒死蜱废水; 工艺优化; 催化剂; 降解机理; 水处理技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 04-0819-09

Treatment of high-concentration and high-salt chlorpyrifos wastewater by catalytic wet air oxidation

HU Shiyue, YUAN Jinhai*, TANG Qian, QIN Yu, SHEN Qiqi, ZHOU Jing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was prepared by ultrasonic impregnation method using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as carrier and was used as catalyst to treat chlorpyrifos wastewater with high concentration and high salt by catalytic wet air oxidation. The catalyst was characterized by FTIR, XRD and SEM. By single factor experiment, the effects of reaction temperature, pH, catalyst dosage and oxidant dosage on chemical oxygen demand (COD) removal rate were investigated. Uniform design method was used to optimize the experimental conditions of catalytic wet air oxidation. When the mass concentration of influent COD was 13550 mg/L, the optimal conditions of catalytic wet air oxidation were as follows: reaction temperature of 230 °C, reaction time of 2 h, influent pH of 7, 30% mass fraction hydrogen peroxide of 5.5 mL, $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst dosage of 0.4 g. Under these conditions, COD removal rate reached 90.63%. The primary and secondary order of various factors affecting the results was reaction temperature > amount of catalyst > amount of oxidant > pH > reaction time. Quantum chemical parameters of chlorpyrifos molecule were calculated by density functional theory method (DFT). Possible mechanism of catalytic wet air oxidation degradation of chlorpyrifos was preliminarily discussed. The results showed that active components MnO_2 and CeO_2 were loaded on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ could better promote H_2O_2 to produce $\cdot\text{OH}$. The degradation process of wastewater COD by catalytic wet air oxidation was in line with the quasi-second-order kinetic equation.

Key words: catalytic wet air oxidation; chlorpyrifos wastewater; process optimization; catalyst; degradation mechanism; water treatment technology

收稿日期: 2021-10-26; 定用日期: 2021-12-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211099

基金项目: 重庆市教委项目 (KJQN201901512); 重庆市科技局自然科学基金项目 (CSTC2020JCYJ-MSXMX0489)

作者简介: 胡诗越 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 1357086774@qq.com。联系人: 原金海 (1978—), 男, 副教授, E-mail: wenzhuyuan@126.com。

毒死蜱 (Chlorpyrifos) 作为一种重要的有机磷杀虫剂, 在农业上因其高效性而被国内外广泛应用于防治害虫, 在诸多杀虫剂产品中, 其销量一直排在前列^[1-2]。然而, 毒死蜱在生产和使用过程中产生的废水具有有机物浓度高、含盐量高、毒性大、难生化降解、在环境中易残留、处理难度大等特点, 制约了毒死蜱产业的发展, 且由于长期使用, 高浓度毒死蜱废水不仅对水体造成污染, 严重危害生态环境, 也影响着人类的生命健康, 一直是废水处理领域中被广泛关注的课题, 也是生产企业亟待解决的问题^[3-4]。迄今为止, 国内外科科研人员不断对毒死蜱废水的处理方法进行探索, 包括光催化^[5-6]、芬顿氧化法^[7]、微生物降解法^[8]、电催化法^[9]等。然而, 采用光催化法存在光催化剂的光能利用率低、载流子易复合等问题, 且高浓度的毒死蜱废水会使光穿透率降低, 从而阻碍光催化剂产生活性物种^[5]; 采用微生物降解法处理效果不理想, 稳定性差^[10], 废水有机物浓度过高对微生物有毒害作用; 采用电催化法处理效率高, 但存在电极材料寿命短、阳极易损耗、电流效率偏低等问题, 这限制了此法的大规模工业化应用^[11], 并且, 高盐毒死蜱废水中含大量 Cl^- , 电催化法在应用中易形成有毒害的 ClO_3^- 、 ClO_4^- 等氯衍生物^[12-13]。此外, 目前所报道的这些方法中处理的毒死蜱废水普遍在较低浓度范围内, 而对于处理高浓度高盐毒死蜱废水的研究还鲜见报道。因此, 需要寻求一种高效、绿色的方法处理高浓度高盐毒死蜱废水。

湿式催化氧化 (CWAO) 属于高级氧化中的一种新型环保技术, 其应用广泛, 能将难生化降解的农药废水中有机物大分子矿化为 CO_2 、 H_2O 等小分子物质^[14-15], 通过加入催化剂, 以降低反应所需温度、压力, 避免了严苛的操作条件^[16], 提高了处理效率, 且过程无二次污染, 适用于处理高浓度难降解的农药废水, 相对电催化法来说更易于实现工业化推广应用, 而目前通过湿式催化氧化技术来处理高浓度毒死蜱废水的研究还相对较少。

基于此, 本文尝试采用湿式催化氧化法处理高盐难降解的毒死蜱实际废水, 使用超声浸渍法制备了负载型催化材料, 以 COD 去除率为评价指标, 通过单因素实验和均匀设计法对湿式催化氧化实验进行优化, 研究不同因素下毒死蜱废水 COD 的去除规律, 考察湿式催化氧化法处理毒死蜱废水的最佳工艺参数和各影响因素的主次关系, 最后达到高效处理毒死蜱废水的目的, 并进一步研究了湿式催化氧化法降解毒死蜱废水的可能机理, 以期对湿式催化氧化法在高浓度高盐毒死蜱废水及类似废水治理方面的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

毒死蜱废水来自于重庆市某农药厂。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 购自河南省巩义市夹津口镇丁沟; 过氧化氢 (质量分数 30%)、硝酸锰溶液 (质量分数 50%)、三水合硝酸铜 [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]、六水合硝酸铈 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、硫酸汞、硫酸银、重铬酸钾、高氯酸、盐酸、均为 AR, 重庆川东化工集团有限公司; 过硫酸钾、次氯酸钠、氢氧化钙、异丙醇 (IPA), 均为 AR, 成都市科龙化工试剂厂; 聚合氯化铝 (PAC), 购自河南凯歌净水材料有限公司; 聚丙烯酰胺 (PAM), 购自新乡市博源净水材料有限公司。

Tensor-27 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; XRD-7000 型 X 射线衍射仪, 岛津国际贸易 (上海) 公司; S4800 扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; X-Max80 型冷场扫描电子显微镜-能谱仪, 日本 Horiba 公司; DR3900 台式可见分光光度计、DRB200 COD 消解器, 美国哈希公司; T9 双光束紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司。

1.2 催化剂的制备

将 7 g 60 目的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用蒸馏水反复洗涤, 清洗后放入 100 °C 烘箱内干燥 12 h, 取出备用。配制 0.25 mol/L 的硝酸锰水溶液和硝酸铜水溶液各取 10 mL 加到装有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的烧杯中, 在 25 °C 下进行超声浸渍 1 h, 以促进活性组分分散^[17], 浸渍后抽滤, 放入 100 °C 的烘箱内干燥 3 h, 再经 500 °C 马弗炉焙烧 4 h, 冷却至室温, 即制得 Mn-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 再以相同方法制得 Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Cu-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.3 湿式催化氧化实验

实验前, 测得废水中 Cl^- 质量浓度高达 17000 mg/L, 测定 COD 时 Cl^- 会消耗氧化剂 (重铬酸钾) 并使催化剂 (硫酸银) 中毒^[18], 造成 COD 测定值偏高, 故须对原液进行预处理。先使用银盐沉淀法去除部分 Cl^- , 使 Cl^- 质量浓度降至 10000 mg/L 以下, 再进行湿式催化氧化处理, 测定 COD 前再稀释 50 倍, 以进一步消除 Cl^- 对 COD 测定的干扰^[19], 同时使所需测定的 COD 值在仪器检测范围内。

将预处理后的毒死蜱废水 50 mL 置于烧杯中, 调节废水 pH 后, 倒入聚四氟乙烯内胆, 并向其中投加一定量的氧化剂和催化剂, 将内胆装入水热反应釜, 旋紧封闭, 置于设定温度下的烘箱内进行反应。反应结束后冷却至室温, 分析处理后废水的 COD 值。COD 值采用《水质化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》(HJ/T 399—2007) 进行分析测

定,即向消解比色管中加入预先配好的药剂和处理后的水样,拧紧管盖并摇匀,置于COD消解器中消解,消解后冷却至室温,在DR3900台式可见分光光度计上测定COD值。

1.4 实验设计

控制变量进行单因素实验,分别探究反应温度、pH、催化剂用量、氧化剂用量对COD去除率的影响规律。为考虑各因素之间的交互作用以及确定各因素影响实验结果的主次关系,在单因素实验的基础上,增加反应时间这一因素,采用均匀设计法优化湿式催化氧化实验,使用五因素九水平的 $U_9(9^5)$ 表设计实验方案,最后对实验结果数据进行回归分析。

1.5 结构表征与性能测试

FTIR测试:采用KBr压片法,波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。XRD测试:靶材为Cu,管电压40 kV,扫描速度为 $5\text{ (}^\circ\text{)/min}$,扫描范围为 $15^\circ\sim 80^\circ$ 。SEM测试:扫描电压为20 kV。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂对COD去除效果的影响

按照1.3节实验方法,在原液 $\text{pH}=11.6$,反应温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$,不加催化剂条件下,分别投加 0.01 mol 等物质的量过氧化氢、过硫酸钾、高氯酸、次氯酸钠,反应2 h,进水COD质量浓度为 13400 mg/L ,考察等物质的量下不同氧化剂对COD去除效果的影响,结果如图1所示。

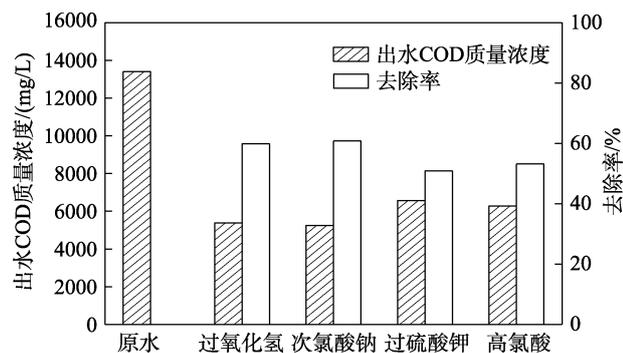


图1 不同氧化剂对COD去除率的影响

Fig. 1 Effect of different oxidants on COD removal rate

由图1可知,次氯酸钠对毒死蜱废水的处理效果最好,COD去除率达60.82%;过氧化氢处理效果略微低些,去除率为59.88%;过硫酸钾相比其他氧化剂处理效果较低,去除率仅为50.93%。这可能与废水中高质量浓度的Cl⁻有关,过硫酸钾通过被活化为强氧化性的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 来降解污染物,而大量的Cl⁻会与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 生成更低氧化能力的Cl[·],对过硫酸钾氧化性有抑制作用^[20-21];相反,在NaClO中Cl⁻会抑制ClO⁻分解,促进HClO产生强氧化性的原子氧,

从而增强其氧化效果^[22]。然而,次氯酸钠处理后的废水有刺鼻臭味,且去色效果不理想,在等物质的量条件下使用次氯酸钠的量比过氧化氢多,结合多方面因素考虑,优选质量分数为30%过氧化氢作为后续实验的氧化剂。

2.2 催化剂对COD去除效果的影响

按1.3节实验方法,在原液 $\text{pH}=11.6$,反应温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间2 h,过氧化氢(质量分数为30%,下同)3 mL条件下,将等质量的Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Cu-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Mn-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别进行湿式催化氧化实验,考察3种催化剂的催化效果,结果如图2所示。由图2可知,在投加量为0.3和0.2 g两种条件下,通过比较COD去除率,3种催化剂的催化效果均为Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ >Mn-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ >Cu-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,可能是由于在1.2节制备条件下,Mn、Ce物种间的相互作用形成了更多的氧空位,从而增强了晶格氧的流动性,同时它们间产生的可变价态离子对能较好地促进体系电子转移^[23-24],因此,Mn与Ce协同作用的催化剂更有利于促进 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,故优选Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为后续实验的催化剂。

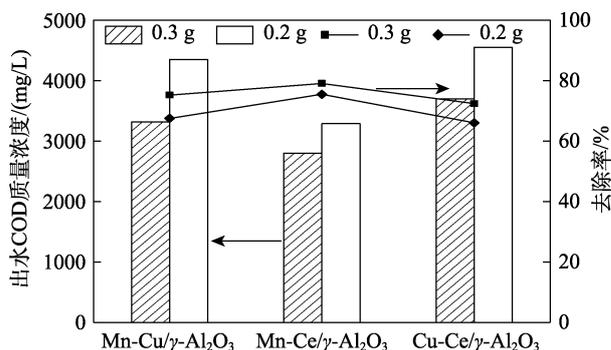


图2 不同催化剂对COD去除率的影响

Fig. 2 Effect of different catalysts on COD removal rate

2.3 催化剂表征

2.3.1 FTIR分析

对后续实验使用的Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂进行表征,根据加入的活性组分的量算得Mn、Ce的理论负载量分别为1.83%、4.67%(质量分数)。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的FTIR结果如图3所示。由图3可知,Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 谱图在 $458, 761, 881\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中Al—O键伸缩振动吸收峰,在 1390 cm^{-1} 处为Al—O键不对称伸缩振动吸收峰^[25-26], 510 cm^{-1} 处的吸收峰来自于Ce—O键的伸缩振动^[27],而 595 及 710 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于催化剂中的Mn—O官能团^[28],表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上成功负载了Mn、Ce元素。在 $1640, 3450, 1038\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别是压片过程残留乙醇中羟基的弯曲振动和伸缩振动峰,以及C—O键的伸缩振动峰^[29]。

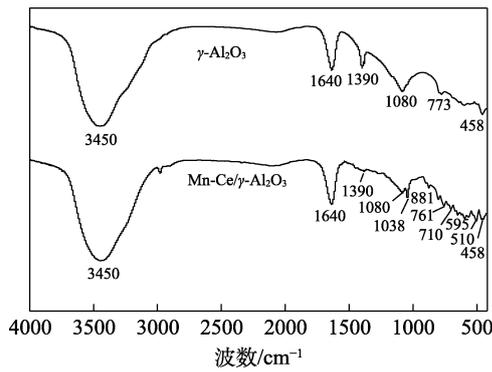


图 3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

2.3.2 XRD 分析

图 4 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂的 XRD 结果。由图 4 可知，在纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中， 2θ 为 25.39° 、 37.80° 、 52.56° 、 66.80° 处出现较强的 Al_2O_3 衍射峰，表明载体结晶度较高，与 JPCDS No.01-1286 标准卡片对应良好。 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂中， 2θ 为 21.87° 、 35.20° 、 44.20° 、 57.23° 处出现的特征峰是 MnO_2 的衍射峰，与 JPCDS No.11-0055 标准卡片对应良好，其中 $2\theta=35.20^\circ$ 、 57.23° 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰对应，所以出现衍射峰重叠，在 2θ 为 28.56° 、 33.32° 、 79.21° 处出现的特征峰为 CeO_2 的衍射峰^[30]。由图 4 可知， MnO_2 、 CeO_2 的衍射峰强度较弱，这可能是由于两种物质负载量较少，在载体表面分散度高所致。

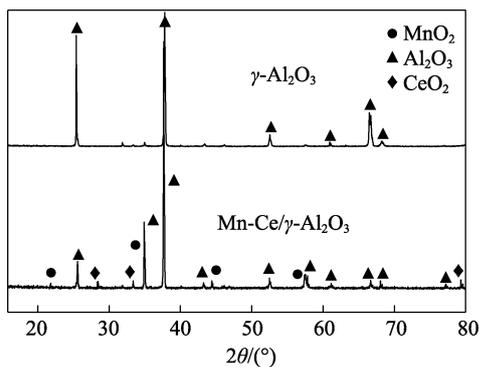


图 4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.3.3 SEM 分析

图 5a、b 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂的微观形貌图。由图 5a 看出， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 呈现出不规则块状结构，微观尺寸为 $400\sim 600\ \mu\text{m}$ 。由图 5b 可知， $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂表面明显比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 更为粗糙，催化剂表面呈现出絮状颗粒。由图 5c 能谱图可知，经过超声浸渍、焙烧后，Mn、Ce 活性物质附着在了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面。结合 FTIR 和 XRD

分析表明， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上成功负载了 MnO_2 、 CeO_2 活性组分。

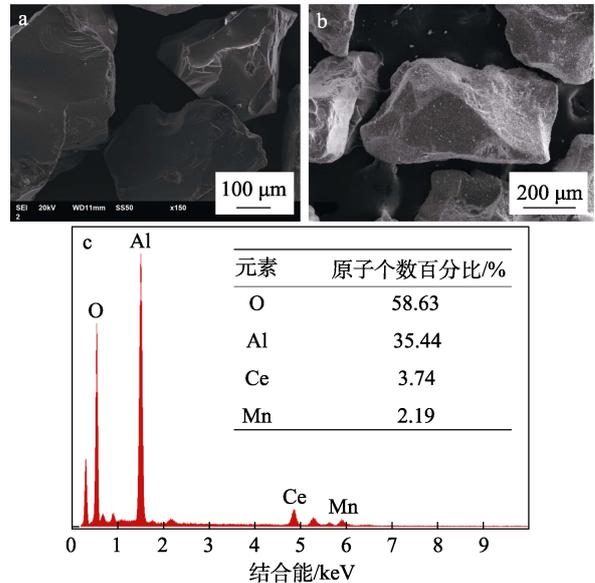


图 5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) 和 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) 的 SEM 图， $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) 的 EDS 图
Fig. 5 SEM images of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) and EDS image of $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c)

2.4 湿式催化氧化影响因素分析

2.4.1 反应温度的影响

在过氧化氢用量 3 mL，催化剂用量 0.2 g，反应时间 2 h，原液 pH=11.6 条件下，考察了 $120\sim 240\ ^\circ\text{C}$ 内湿式催化氧化对毒死蜱废水 COD 去除效果的影响，结果如图 6 所示（单因素实验中进水 COD 质量浓度为 13400 mg/L）。由图 6 可知，在一定条件下，随着反应温度的升高，出水 COD 质量浓度逐渐降低，废水 COD 去除率逐渐增高，在 $140\ ^\circ\text{C}$ 前，COD 去除率大幅度增加，之后增加得比较缓慢，反应温度 $120\ ^\circ\text{C}$ 时，COD 去除率为 67.1%，温度提高到 220 和 $240\ ^\circ\text{C}$ 时，去除率达到 79.22% 和 80.94%，可见反应温度对湿式催化氧化处理该废水的效果影响十分显著。综合处理效果和经济因素，单因素实验选择 $220\ ^\circ\text{C}$ 作为反应温度。

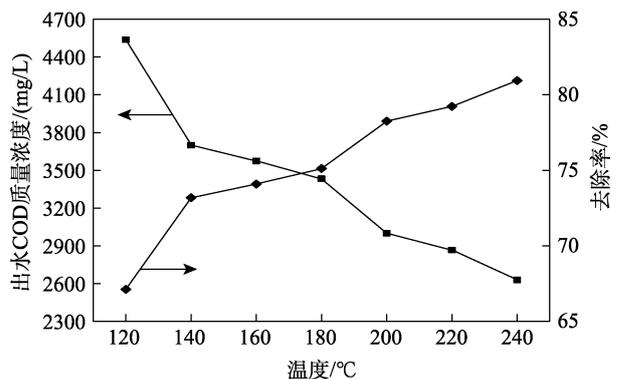


图 6 反应温度对 COD 去除率的影响
Fig. 6 Effect of reaction temperature on COD removal rate

2.4.2 溶液 pH 的影响

在过氧化氢用量 3 mL, 催化剂用量 0.2 g, 反应时间 2 h, 反应温度 180 °C 条件下, 用盐酸将毒死蜱废水调节至不同 pH, 分析不同进水 pH 对 COD 去除率的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 进水 pH=4 时 COD 去除效果最好, 去除率为 80.89%, 在 pH=4~11, 随着 pH 的升高, 去除率逐渐降低, 出水 COD 质量浓度逐渐增高。出现图中变化趋势的原因可能是: pH 较小时会造成催化剂活性组分流失, 影响催化效果; 而当溶液 pH 过大时, 过氧化氢分解速度加快, 随 pH 增大自身消耗过多, 进而抑制了其氧化能力。因此, 单因素实验 pH 控制在 4 时, 湿式催化氧化处理效果较好。

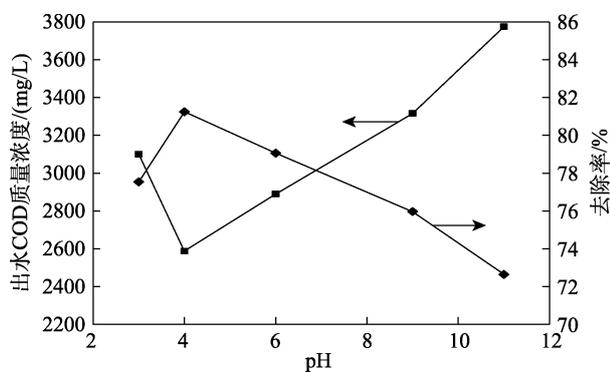


图 7 pH 对 COD 去除率的影响
Fig. 7 Effect of pH on COD removal rate

2.4.3 氧化剂投加量的影响

氧化剂用量直接影响了湿式催化氧化的处理效果和操作成本。在催化剂用量 0.2 g, 反应时间 2 h, 反应温度 180 °C, 原液 pH=11.6 的条件下, 改变氧化剂的投加量, 考察其对 COD 去除率的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 随着氧化剂用量的增加, COD 去除率先迅速增大, 再缓慢上升, 当用量为 5 mL 时处理效果达最佳, COD 去除率为 82.23%, 继续增加氧化剂用量, 去除率逐渐降低, 当用量为 9 mL 时, COD 去除率降到了 55.72%, 这可能是过氧化氢浓度过高, 产生更多的·OH 相互发生猝灭反应造成的^[31]。因此, 单因素实验过氧化氢的投加量控制在 5 mL 为宜。

2.4.4 催化剂投加量的影响

在过氧化氢用量 3 mL, 反应时间 2 h, 反应温度 180 °C, 原液 pH=11.6 条件下, 加入不同量的催化剂 (0.1~0.9 g), 考察其对 COD 去除率的影响, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 随着催化剂用量从 0.1 g 增至 0.5 g, COD 去除率逐渐增大, 0.5 g 时去除率达到了 84.34%, 当用量超过 0.5 g 后, COD 去除率增加缓慢, 可能是反应活性位点已比较充足^[32], 因此, 考虑处理效果和投入成本, 单因素实验中催化

剂适宜用量为 0.5 g。

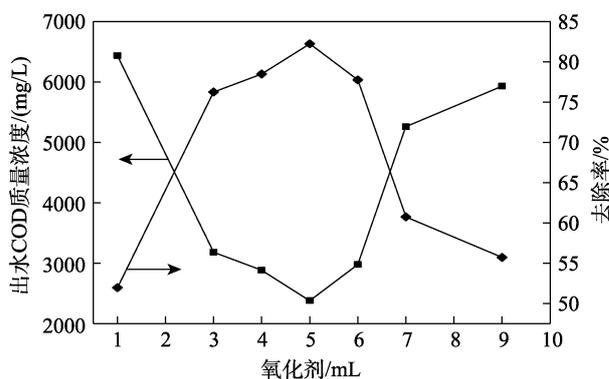


图 8 氧化剂投加量对 COD 去除率的影响
Fig. 8 Effect of oxidant dosage on COD removal rate

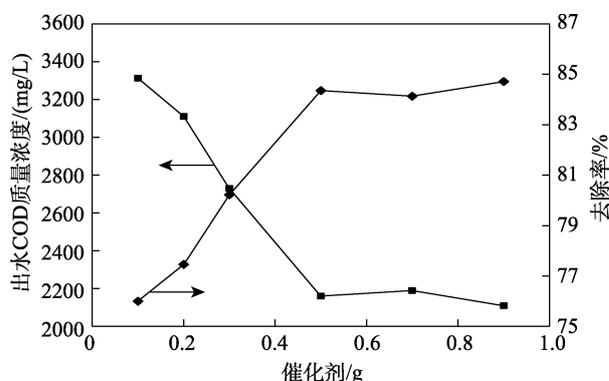


图 9 催化剂投加量对 COD 去除率的影响
Fig. 9 Effect of catalyst dosage on COD removal rate

综上所述, 单因素实验得出湿式催化氧化优化条件为: 反应温度 220 °C, 进水 pH=4, 催化剂用量 0.5 g, 过氧化氢用量为 5 mL, 在此优化条件下, 处理 COD 质量浓度为 13550 mg/L 的毒死蜱废水, 得到废水 COD 去除率为 86.05%。

为进一步考察该优化条件下 Mn-Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂稳定性, 将催化剂从处理后的溶液中抽滤回收、冲洗烘干后进行循环实验, 在 4 次连续使用实验后 COD 去除率分别为 85.73%、80.10%、77.89%、75.12%, 说明该催化剂有较好的稳定性和可重复使用性。

2.5 均匀设计实验结果

采用均匀设计法对湿式催化氧化实验进行优化, 得到 COD 去除率结果如表 1 所示。由表 1 可知, 第 9 号实验的 COD 去除效果最好, 达到 83.16% (均匀设计实验及优化条件验证实验进水 COD 质量浓度为 13550 mg/L)。

采用 Excel 软件对 COD 去除率 (Y) 与 X₁、X₂、X₃、X₄、X₅ 实验数据分别进行一次线性回归分析和二次多项式逐步回归分析, 得到 Y₁ 和 Y₂ 拟合方程:

$$Y_1 = 0.738X_1 - 8.226X_2 - 0.038X_3 - 9.476X_4 + 99.256X_5$$

$$Y_2 = 0.007X_1^2 + 0.795X_2^2 - 0.575X_4^2 - 0.182X_1X_2 - 0.096X_1X_4 + 1.336X_1X_5$$

Y_1 相关系数为 $R=0.99784$, 回归系数显著性 $F=184.95443$, $F>Significance F$ (显著水平下临界值 F)= 0.00062 ; Y_2 相关系数为 $R=0.99818$, 回归系数显著性 $F=136.82520$, $F>Significance F=0.00727$, 说明 Y_1 、 Y_2 回归方程拟合程度高, 线性可信。 Y_1 、 Y_2 回归模型参数如表 2 所示。

表 1 $U_9(9^5)$ 均匀设计法实验结果
Table 1 Result of uniform design method of $U_9(9^5)$

实验号	反应温度/ $^{\circ}C$ X_1	pH X_2	反应时间/min X_3	氧化剂用量/mL X_4	催化剂用量/g X_5	COD 去除率/% Y
1	120	3	90	7	0.80	73.95
2	130	5	170	5	0.70	64.09
3	140	7	70	3	0.60	80.48
4	150	9	150	1	0.50	71.82
5	160	2	50	8	0.40	60.42
6	180	4	130	6	0.30	78.24
7	200	6	30	4	0.20	76.46
8	220	8	120	2	0.10	79.61
9	240	11	180	9	0.90	83.16

表 2 Y_1 、 Y_2 回归系数的 t 检验结果
Table 2 t Test results of regression coefficients of Y_1 and Y_2

因素	系数	t 统计量	因素	系数	t 统计量
X_1	0.738	7.064	X_1^2	0.007	9.789
X_2	-8.226	-3.548	X_2^2	0.795	1.498
X_3	-0.038	-0.599	X_3^2	-0.575	-1.175
X_4	-9.476	-4.005	X_1X_2	-0.182	-4.604
X_5	99.256	5.002	X_1X_4	-0.096	-3.855
			X_1X_5	1.336	9.360

对系数进行 t 检验时, $|t|$ 越大, 说明系数越显著, 根据 Y_1 回归模型参数表 t 检验结果, 可知 $X_1>X_5>X_4>X_2>X_3$, 即各个因素对 COD 去除率的影响程度顺序为反应温度>催化剂用量>氧化剂用量>pH>反应时间, 反应温度对于 COD 去除率影响最为显著。根据 Y_2 回归模型参数表 t 检验结果, 可知各因素耦合作用对 COD 去除率的影响大小为 $X_1^2>X_1X_5>X_1X_2>X_1X_4>X_2^2>X_3^2$, 其中 X_1^2 、 X_1X_5 两个耦合作用对 COD 去除率的影响占主要因素。

2.6 工艺优化

通过上述均匀设计法优化实验, 得到了 Y_1 、 Y_2 回归模型。在均匀实验中某些因素与响应值 Y 为非线性关系, 存在因素间的耦合作用, 为了让优化结果更加符合实际, 采用二次多项式逐步回归分析得到的回归方程 Y_2 进行线性规划求解, 求出湿式催化氧化实验的最优条件为: 反应温度为 $230^{\circ}C$, 进水 pH 为 7, 过氧化氢用量为 5.5 mL, 催化剂 Mn-Ce/

$\gamma-Al_2O_3$ 用量为 0.4 g, 此时理论 COD 去除率为 98.38%。对得到的工艺优化条件进行验证实验, 由 t 检验结果知反应时间对结果的显著贡献最小, 故反应时间采用单因素实验中的 2 h, 得到实际 COD 去除率为 90.63%, 与预期值存在 7.88% 的相对误差, 但符合废水处理的实际情况, 且优于均匀设计中最好的第 9 号实验结果, 达到了实验优化目的。

2.7 COD 降解过程中的动力学研究

为研究湿式催化氧化降解毒死蜱废水 COD 过程, 采用准一级和准二级动力学模型来描述 200 和 $180^{\circ}C$ 下毒死蜱废水 COD 的降解过程, 对实验数据进行线性拟合, 得到的动力学曲线如图 10、11 所示。

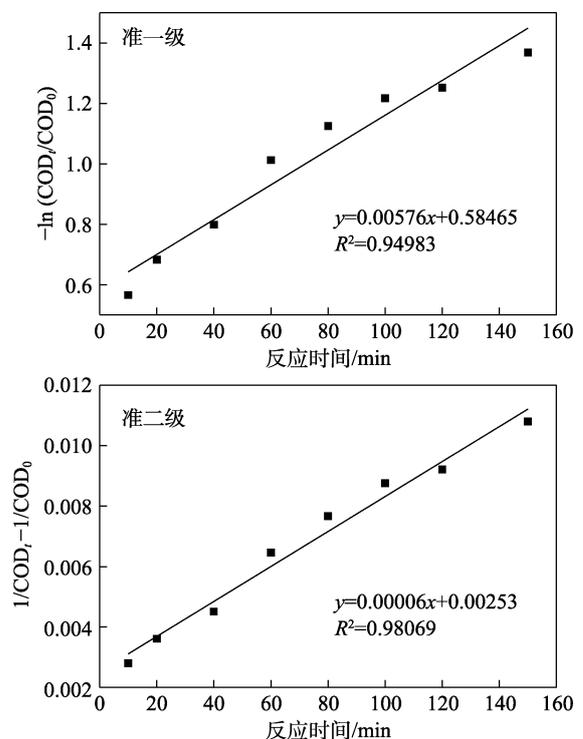


图 10 $180^{\circ}C$ 下 COD 降解的动力学拟合曲线
Fig. 10 Kinetic fitting curves of COD degradation at $180^{\circ}C$

由图 10、11 可看出, 在 $180^{\circ}C$ 条件下, 准一级、准二级动力学模型相关系数 R^2 分别为 0.94983、0.98069; 在 $200^{\circ}C$ 条件下, 准一级、准二级动力学模型相关系数 R^2 分别为 0.92981、0.96596, 在两种温度条件下准二级动力学方程拟合程度均比准一级动力学方程高, 说明准二级动力学方程模型能更好地描述湿式催化氧化对废水 COD 的降解过程, 由二级降解速率常数 (K), 可计算出在 $180^{\circ}C$ 下降解 50% 毒死蜱废水 COD 所需时间为 41 min。整体而言, $200^{\circ}C$ 下拟合的降解速率常数 K 值均大于 $180^{\circ}C$ 下拟合的 K 值, 说明提高反应温度可有效加快湿式催化氧化反应的进行。

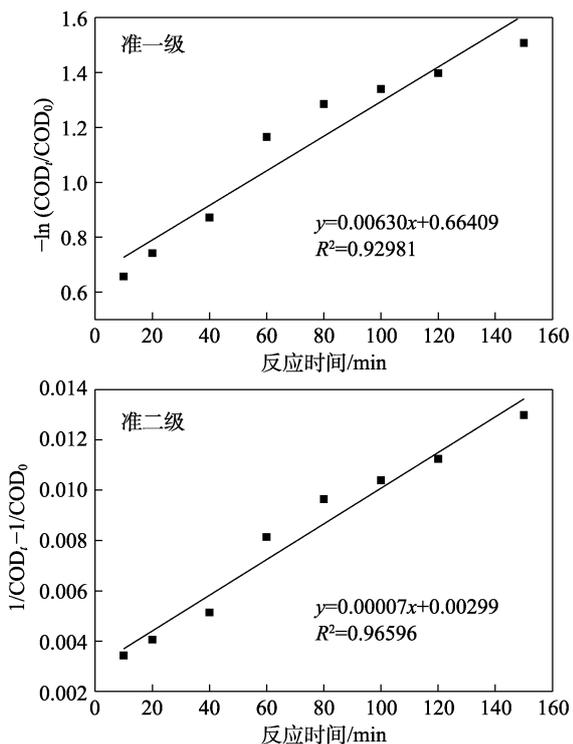


图 11 200 °C 下 COD 降解的动力学拟合曲线

Fig. 11 Kinetic fitting curves of COD degradation at 200 °C

2.8 毒死蜱降解机理分析

通过自由基捕获实验、紫外光谱分析、量子化学计算,并结合前人报道的其他方法处理毒死蜱的降解途径分析,讨论湿式催化氧化法降解毒死蜱的可能反应机理。

使用 IPA 为·OH 活性物种的捕获剂,分析·OH 在湿式催化氧化过程中的作用。在催化剂用量 0.2 g,过氧化氢用量 3 mL,反应时间 1.5 h,反应温度 180 °C, pH=11.6,进水 COD 质量浓度为 13550 mg/L 下,分别在不加 IPA、加 0.2 mmol IPA、0.5 mmol IPA 条件下进行实验,测得不加 IPA 条件下 COD 去除率为 73.13%,当加入 0.2 mmol IPA 和 0.5 mmol IPA 时 COD 去除率分别降为 62.15% 和 33.21%,由此可推测,在催化剂作用下, H₂O₂ 快速分解产生的·OH 对氧化降解毒死蜱起着主要作用。

图 12 为降解前后的毒死蜱的 UV-Vis 吸收光谱。

由图 12 可知,毒死蜱在 225~255 nm 处出现的吸收峰为吡啶环的 π→π* 跃迁,与文献中 220~240 nm^[33] 对比出现了红移,可能是吡啶环上连接的 3 个氯原子对吡啶环的吸电子作用,产生了去屏蔽效应,使波长减小。在 280~340 nm 处可能是 P=S 中 S 原子上的孤对电子向 π* 轨道跃迁,即 n→π* 跃迁,在经过 2 h 的催化氧化降解后,这两种显色基团已不存在,推测已被分解为小分子物质。

使用 Chem 3D 构建毒死蜱分子结构,用 MM2 分子力学进行最小能量构型优化,结果如图 13 所

示。采用 Gaussian 09 软件的 DFT 法进行量化计算,采用 Becke 型 3 参数密度泛函模型, Lee-Yang-Parr 杂化泛函,计算基组为 6-31G(d),得到各原子的 Mulliken 电荷分布和优化后的键长,如表 3、4 所示。

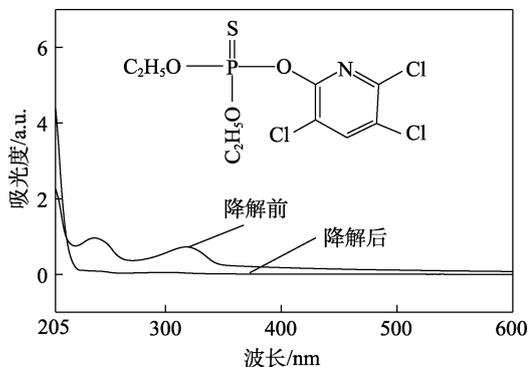


图 12 毒死蜱的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 12 UV-Vis absorption spectra of chlorpyrifos

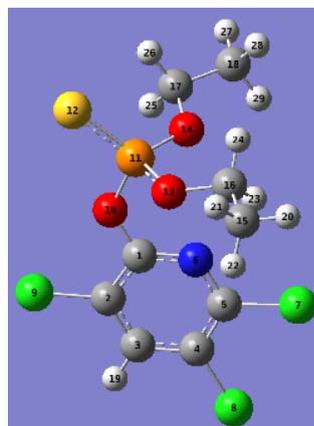


图 13 毒死蜱的原子序号示意图

Fig. 13 Schematic diagram of atomic number of chlorpyrifos

表 3 毒死蜱分子的 Mulliken 电荷
Table 3 Mulliken charge of chlorpyrifos molecule

原子序号	元素	Mulliken 电荷	原子序号	元素	Mulliken 电荷	原子序号	元素	Mulliken 电荷
1	C	0.59822	11	P	1.0772	21	H	0.17060
2	C	-0.14009	12	S	-0.35647	22	H	0.16783
3	C	-0.09719	13	O	-0.52004	23	H	0.18422
4	C	-0.08435	14	O	-0.54181	24	H	0.15882
5	C	0.10032	15	C	-0.45887	25	H	0.16337
6	N	-0.46607	16	C	-0.03673	26	H	0.18415
7	Cl	0.04044	17	C	-0.04712	27	H	0.15781
8	Cl	0.04167	18	C	-0.45810	28	H	0.16643
9	Cl	0.05528	19	H	0.19755	29	H	0.16862
10	O	-0.54854	20	H	0.15319			

由表 3 可知,根据体系中 Mulliken 电荷分布情况, P 原子的正电荷密度最高,容易被亲核试剂进攻,与文献报道一致^[34],因此,与 P 相连的键很容易发生断裂。结合表 4 中优化后的键长可知, P=S 键最长,最容易断开^[35]。结合自由基捕获实验, P=S

键在过氧化氢产生的 $\cdot\text{OH}$ 作用下易发生氧化脱硫生成 $\text{P}=\text{O}$ ，生成氯吡硫磷一氧 (CPO)，P 上的两个烷氧基容易发生水解生成羟基，吡啶环旁的 $\text{P}-\text{O}$ 键受 $\cdot\text{OH}$ 攻击后发生断裂，生成了 3,5,6-三氯吡啶-2-醇 (TPC)，CPO 与 TPC 是毒死蜱降解过程中的常见产物^[36]。TPC 上的 3 根 $\text{C}-\text{Cl}$ 键键长仅次于 $\text{P}=\text{S}$ 键，氯原子在 $\cdot\text{OH}$ 进攻下易发生亲核取代生成多羟基吡啶^[37]，多羟基吡啶不稳定会迅速烯醇化为内酰胺结构，然后在 $\cdot\text{OH}$ 作用下继续被氧化开环形成羧酸类化合物，再进一步降解为 CO_2 、 H_2O 、 NH_4^+ 等小分子物质。

表 4 优化后的毒死蜱分子键长

Table 4 Molecular bond length of chlorpyrifos after optimization

原子序号	键长/nm	原子序号	键长/nm
1,2	0.140886	1,10	0.135506
2,3	0.138801	11,10	0.166984
3,4	0.139736	11,12	0.192624
4,5	0.139874	11,13	0.159406
1,6	0.132413	11,14	0.161000
3,19	0.108393	14,17	0.145395
2,19	0.173748	13,16	0.145864
4,18	0.174015	17,18	0.151629
5,17	0.174876	15,16	0.151538
5,6	0.132358		

2.9 毒死蜱废水的后续处理

将湿式催化氧化处理后的毒死蜱废水精制为工业盐，以实现资源循环利用。用钼酸铵分光光度法测得处理后废水的 PO_4^{3-} 质量浓度为 61.51 mg/L，向 50 mL 废水中加入 3 mL 质量分数 1% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作沉淀剂，1 mL 质量分数 1% 的 PAC、1 mL 质量分数 0.1% 的 PAM 作复合絮凝剂，再搅拌 5 min，沉淀 30 min，以去除 PO_4^{3-} ，去除后测得 PO_4^{3-} 质量浓度为 2.47 mg/L，去除率达 95.98%。最后将水样置于蒸发皿蒸发浓缩，烘干后制得工业盐，将工业盐配成溶液对各指标进行检测，采用铬酸钡光度法测得硫酸根含量 0.06 g/100 g，采用火焰原子吸收光谱法测得 Mg^{2+} 含量 0.005 g/100 g， Ca^{2+} 含量 0.013 g/10 g，符合《工业盐》(GB/T 5462—2015) 质量控制理化标准。

3 结论

(1) 采用湿式催化氧化法处理高浓度高盐毒死蜱废水，通过在同等反应条件下进行筛选实验，确定氧化剂采用质量分数为 30% 的过氧化氢，催化剂采用 $\text{Mn}-\text{Ce}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ ，通过单因素实验得到的优化条件为：反应温度为 220 °C，进水 pH 为 4，催化剂

用量为 0.5 g，过氧化氢用量为 5 mL，在此条件下降解 COD 质量浓度为 13550 mg/L 的毒死蜱废水，COD 去除率为 86.05%。

(2) 通过均匀设计法优化湿式催化氧化实验，确定各因素影响结果的主次顺序为：反应温度 > 催化剂用量 > 氧化剂用量 > pH > 反应时间，得到的最优条件为反应温度为 230 °C，反应时间为 2 h，进水 pH 为 7，过氧化氢用量为 5.5 mL，催化剂用量为 0.4 g，在此条件下降解 COD 质量浓度为 13550 mg/L 的毒死蜱废水，COD 去除率达到 90.63%。

(3) 动力学研究中，湿式催化氧化对废水 COD 的降解过程符合准二级动力学模型，在两种温度 (180、200 °C) 下的动力学方程相关系数 R^2 均大于 0.95。

(4) 量子化学计算结合自由基捕获实验、紫外光谱分析结果表明， $\cdot\text{OH}$ 是降解毒死蜱的主要活性物种， $\cdot\text{OH}$ 首先作用于正电荷密度最高的 P 原子，P 周围的 $\text{P}=\text{S}$ 键、 $\text{P}-\text{O}$ 键受 $\cdot\text{OH}$ 进攻生成 CPO、TPC 等中间产物，TPC 经过亲核反应、烯醇化、氧化开环生成羧酸类化合物，进而矿化为 CO_2 、 H_2O 、 NH_4^+ 等小分子物质。

参考文献:

- [1] LESCANO M R, LOPEZ A O, ROMERO R L, *et al.* Degradation of chlorpyrifos formulation in water by the UV/ H_2O_2 process: Lumped kinetic modelling of total organic carbon removal[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 404: 112924.
- [2] TASCIA A L, CLEMATIS D, PANIZZA M, *et al.* Chlorpyrifos removal: Nb/boron-doped diamond anode coupled with solid polymer electrolyte and ultrasound irradiation[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2020, 18(2): 1391-1399.
- [3] FANG L, XU Y, XU L, *et al.* Enhanced biodegradation of organophosphorus insecticides in industrial wastewater *via* immobilized *Cupriavidus nantongensis* X1T[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 755(1): 142505.
- [4] ZHOU H Y (周海云), CUI W F (崔卫方), JIANG W L (姜伟立). Treatment of wastewater from production of chlorpyrifos by supercritical water oxidation[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2018, 18(2): 367-371.
- [5] GOEL P, ARORA M. Remediation of wastewater from chlorpyrifos pesticide by nano-gold photocatalyst[J]. *MRS Advances*, 2020, 5: 2661-2667.
- [6] KGOETLANA C M, MALINGA S P, DLAMINI L N. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos with $\text{Mn}-\text{WO}_3/\text{SnS}_2$ heterostructure[J]. *Catalysts*, 2020, 10(6): 699.
- [7] XU X Y (许晓毅), CAI L (蔡岚), JI F Y (吉芳英), *et al.* Process optimization of chlorpyrifos intermittent wastewater treatment by ultrasonic-combined Fenton reaction[J]. *Research of Environmental Sciences (环境科学研究)*, 2015, 28(11): 1755-1763.
- [8] AKHDIYA A, WARTONO, SULAEMAN E. Degradation of chlorpyrifos and BPMC by the bacteria isolated from contaminated shallot farm soil[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2020, 457: 012056.
- [9] WANG S Y (王松岳), HUANG Y (黄燕), YANG S Y (杨尚源), *et al.* Study on electrochemical enhanced catalytic oxidation reaction for chlorpyrifos production wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology (环境工程技术学报)*, 2017, 7(6): 733-738.
- [10] HOU J (侯俊), WANG Y B (王岩博), ZHANG M (张明), *et al.*

- Research progress on degradation of chlorpyrifos by microbial-physicochemical coupling method[J]. *Water Resources Protection (水资源保护)*, 2021, 37(2): 15-20,42.
- [11] MENG Q L (孟琪莉), SUN C (孙冲). Research progress of application of advanced oxidation technology in hard-degradable industrial organic wastewater treatment[J]. *Industrial Water & Wastewater (工业用水与废水)*, 2021, 52(3): 1-5,13.
- [12] DA COSTA P R F, DA SILVA D R, MARTÍNEZ-HUITLE C A, *et al.* Fuel station effluent treatment by electrochemical technology[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 763: 97-103.
- [13] CHEN L (陈蕾), WANG Z (王郑). Application of electrochemical advanced oxidation processes in industrial wastewater treatment[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(2): 434-437,443.
- [14] KAISSOUNI F, BRAHMI R, ZBAIR M, *et al.* Catalytic wet air oxidation of high BPA concentration over iron-based catalyst supported on orthophosphate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(26): 32533-32543.
- [15] TAO H X (陶海祥), MAO B (毛兵), JIANG H Y (江海云), *et al.* Degradation of landfill leachate concentrate by catalytic wet air oxidation on Ru/TiO₂ catalyst[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2021, 41(9): 111-116.
- [16] MA J C (马建超), GUO J M (郭精茂), REN K W (任凯文), *et al.* Catalytic wet oxidation degradation of coking wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2112-2119.
- [17] FAN X (范鑫), LIN Q (林倩), PAN H Y (潘红艳), *et al.* Study on catalytic performance of vanadium catalyst prepared by ultrasound impregnation for sulfur dioxide oxidation[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(7): 1629-1634.
- [18] CHEN Z J (陈周杰), MA X Q (马晓青). Determination of high chlorine and low chemical oxygen demand (COD_{Cr}) by silver salt precipitation dichromate method[J]. *Journal of Qinghai Environment (青海环境)*, 2021, 31(2): 93-94.
- [19] CHEN Y (陈燕), BI J P (毕军平), LIU P (刘沛), *et al.* Determination of COD in high chlorine waster by rapid digestion spectrophotometry[J]. *Analytical Instrumentation (分析仪器)*, 2021, (3): 65-69.
- [20] WANG L (王磊), CHENG X X (成先雄), LIAN J F (连军锋), *et al.* Degradation of azo dye by catalyzed persulfate with spinel *c*-CuFe₂O₄[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2117-2124.
- [21] WAN Z H (万志豪), JIAO T T (焦婷婷), YANG Y M (杨伊敏), *et al.* Degradation of salicyl hydroxamic acid by photolysis and UV/K₂S₂O₈[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2021, 44(5): 83-89.
- [22] ZHANG B Y (张斌阳), LI D Y (李东亚), XU H M (徐海明), *et al.* Degradation of printing and dyeing wastewater by synergistic activated NaClO-PMS or NaClO-O₃[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 979-983.
- [23] DAI Q, HAO H, YU Z, *et al.* Catalysis oxidation of 1,2-dichloroethane and ethyl acetate over ceria nanocrystals with well-defined crystal planes[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 117/118: 360-368.
- [24] MENON U, POELMAN H, BLIZNUK V, *et al.* Nature of the active sites for the total oxidation of toluene by CuOCeO₂/Al₂O₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 295: 91-103.
- [25] ZHOU Y B (周衍波). Preparation and wet oxidation performance of the multicomponent loading catalysts[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning (辽宁科技大学), 2016.
- [26] JIN T (金婷), ZHU T Y (朱廷钰), YE M (叶猛), *et al.* Physical and chemical properties of circulating fluidized bed sintering flue gas desulfurization ash[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science) (北京化工大学学报: 自然科学版)*, 2010, 37(6): 35-40.
- [27] YAN C Y (闫春燕), YI W T (伊文涛), MA P H (马培华), *et al.* Synthesis and characterization of hydrous ceria with its adsorption property for Boron[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报)*, 2008, 26(3): 302-306.
- [28] DIAO G Q (刁贵强), GUO X Z (郭炳梓), FENG K J (封科军), *et al.* Study on the preparation and electrochemical properties of iron oxide/manganese oxide composite anode materials[J]. *Journal of Huizhou University (惠州学院学报)*, 2018, 38(3): 9-14.
- [29] DENG T T (邓天天), LI H S (李晗晟), LIU Q Y (刘千源), *et al.* Preparation of CTS@Nano-Fe₃O₄ composite microspheres and adsorption characteristics of As (III) in water[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2021, 44(6): 84-90.
- [30] JIA Q Q (贾倩倩). Preparation of cerium oxide composite material and its photocatalytic performance[D]. Lanzhou: Northwest Normal University (西北师范大学), 2021.
- [31] SONG S Y (宋思扬), WU D (吴丹), ZHAO H X (赵焕新), *et al.* Fabrication of Co-FeOOH/g-C₃N₄ composite and its catalytic performance on heterogeneous photo-Fenton[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2020, 14(12): 3262-3269.
- [32] BAO G F (包国峰), CAI W F (蔡旺锋), WANG Y (王燕). Removal of phenol by heterogeneous electro-Fenton with iron/active carbon catalyst[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2020, 14(12): 3280-3289.
- [33] BAI Y L (白玉玲). Screening and degradation characteristics of pyridine-degrading bacteria[D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2020.
- [34] WANG C (王臻). Research on the treatment of chlorpyrifos wastewater by electro-catalysis & electric flocculation[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (南京航空航天大学), 2016.
- [35] KONG C C (孔聪聪). Study on the technology and mechanism of ultrasonic electrochemical degradation of chlorpyrifos[D]. Changzhou: Changzhou University (常州大学), 2021.
- [36] WU YUN D L (乌云达来), HAO J X (郝建雄), LIU H J (刘海杰). Study of the removal chlorpyrifos in apples and the degradation pathway[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2021, 42(17): 85-93.
- [37] YANG Q (杨倩). Study of catalytic wet peroxide oxidation and biological united treatment of 3,5,6-trichloropyridin-2-ol simulated wastewater[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University (南京农业大学), 2013.
- (上接第 818 页)
- [23] TUFENKJI N, ELIMELECH M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(2): 529-536.
- [24] ZHAN J, ZHENG T, PIRINGER G, *et al.* Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent iron/silica composites for *in situ* remediation of trichloroethylene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(23): 8871-8876.
- [25] SCHRICK B, HYDUTSKY B W, BLOUGH J L, *et al.* Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(11): 2187-2193.
- [26] CHENG X L (程相乐). Preparation of expanded graphite-activated carbon composites and its adsorption performance for phenol[D]. Zhenjiang: Jiangsu University (江苏大学), 2009.
- [27] NURMI J T, TRATNYEK P G, SARATHY V, *et al.* Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [28] LIU R L, SHI Y F, WAN Y, *et al.* Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(35): 11652.
- [29] MOLDAY R S, MACKENZIE D. Immunospecific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells[J]. *Journal of Immunological Methods*, 1982, 52(3): 353-367.
- [30] QIN X F (秦小凤), CAO J Z (曹嘉真), WANG X L (汪小莉), *et al.* Nanoscale zero valent iron-based optimization system and their application in environmental remediation: A review[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2019, 33(5): 1550-1557.