



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202111093 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

杨霏, 王红, 颜智勇, 等. 有机改性伊利石负载纳米零价铁类芬顿降解废水中头孢哌酮[J]. 环境工程学报, 2022, 16(3): 906-914. [YANG fei, WAN Hong, YAN Zhiyong, et al. Fenton-like degradation of cefoperazone in water by organic modified illite supported nano-zero-valent iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(3): 906-914.]

有机改性伊利石负载纳米零价铁类芬顿降解废水中头孢哌酮

杨霏¹, 王红², 颜智勇^{1,✉}, 蔡意祥¹, 蒋越西¹, 彭博尚¹, 黄小洲¹

1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2. 湖南省岳阳生态环境监测中心, 岳阳 414000

摘要 为提高纳米零价铁 (nZVI) 在类芬顿体系中的催化效能, 将液相还原法生成的纳米零价铁负载在经十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性后的伊利石上, 制备成类芬顿催化剂 (It/CTAB@nZVI); 采用 XRD、SEM 及 FTIR 等方法对催化剂 (It/CTAB@nZVI) 的形貌和结构进行了表征, 并以头孢哌酮 (CPZ) 为目标污染物, 分别考察了 H₂O₂ 浓度、催化剂投加量及 pH 对 CPZ 去除效果的影响, 初步探究了 It/CTAB@nZVI 类芬顿体系降解废水中头孢哌酮的机理。结果表明, nZVI 已成功地附着在改性后的伊利石表面, 能有效防止纳米零价铁的团聚, 提高了其在类芬顿体系中的催化效能; 在 H₂O₂ 浓度为 3.2 mmol·L⁻¹、It/CTAB@nZVI 投加量为 0.03 g·L⁻¹、初始 pH 为 2 的条件下, CPZ 的最大去除率可达 99.4%。CPZ 中 β-内酰胺环结构被羟基自由破坏, 先分解成具有苯环的中间产物, 随后中间产物被进一步氧化分解为小分子的有机酸及醇类, 最终被彻底降解为 CO₂、H₂O、NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻ 等无机物。以上研究结果可为类芬顿催化剂的制备和类芬顿技术处理难生物降解有机废水提供参考。

关键词 改性伊利石负载纳米零价铁; 类芬顿; 催化; 头孢哌酮

nZVI 的类芬顿技术对污水中 COD 去除有着非常好的效果, 但 nZVI 易团聚, 易被水中溶解氧氧化, 其循环利用能力及反应活性会降低^[1-4], 从而阻碍了 nZVI 在实际废水处理中的应用。多项研究表明, 将 nZVI 进行改性, 或将其负载到活性炭、矿物等具有吸附性能的材料上, 可保证 nZVI 的固有特性并大幅增强其稳定性, 弥补其易团聚的缺点^[5-6]。张寒旭等^[7]制备氧化石墨烯负载 Fe₃O₄ 磁性催化剂类芬顿处理高浓度制药废水, Fe₃O₄ 颗粒没有出现明显的团聚现象, 芳香类和富里酸类物质得到有效去除。MAHDIEH 等^[8]以壳聚糖包裹活性炭作为载体, 制备 ACC-CH-nZVI 催化剂类芬顿处理黑素类废水, 具有较高的去除率和经济价值。

伊利石改性已取得很多进展, 大量研究表明, 伊利石经适当的酸处理能提高其对阳离子吸附能力, 为伊利石嫁接改性剂提供条件^[9-12]。利用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对伊利石进行改性, 可以改变伊利石表面的吸附性能, 使纳米零价铁与伊利石共混时牢固地附着在伊利石表面, 从而有效降低纳米零价铁的团聚, 增强复合材料的催化性能^[13-16]。本研究采用液相还原法生成纳米零价铁, 将其负载在经 CTAB 改性后的伊利石上, 制备成类芬顿催化剂 (It/CTAB@nZVI), 并对其进行了表征。选取第 3 代头孢菌素类抗生素头孢哌酮 (CPZ) 作为目标物, 研究了不同催化剂体系

收稿日期: 2021-11-16; 录用日期: 2022-02-10

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07206001); 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ6057)

第一作者: 杨霏 (1998—), 男, 硕士研究生, 1474471458@qq.com; ✉通信作者: 颜智勇 (1971—), 男, 博士, 教授, zhyyan111@163.com

对 CPZ 的降解效能, 考察了 H_2O_2 浓度、It/CTAB@nZVI 投加量和初始 pH 对该类芬顿体系去除 CPZ 效果的影响, 探究了 It/CTAB@nZVI 类芬顿体系降解废水中头孢哌酮的机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

1) 实验仪器: X 射线多晶衍射仪 (XRD, 日本理学 UltimaIV)、场发射扫描电镜 (SEM, 美国 FEI Quanta 250 FEG)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 美国赛默飞 Nicolet IS5)、高效液相色谱 (HPCL, 安捷伦 2000)、紫外-可见光谱 (UV-VIS/NIR, 日本岛津 UV3600 plus)、液质联用 (LC-MS, 美国赛默飞 U3000)。

2) 实验试剂: 十六烷基三甲基溴化铵 ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ F.W.)、硝酸银 (AgNO_3)、过氧化氢 (H_2O_2 , 30%)、六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、异丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、硫酸 (H_2SO_4)、硼氢化钠 (NaBH_4)、盐酸 (HCl) 均为分析纯, 购于国药集团, 甲酸 (CH_2O_2) 和甲醇 (CH_3OH) 为色谱纯, 购于 Supelco 德国达姆施塔特默克集团, 伊利石 ($\text{K} < 1(\text{Al}, \text{R}^{2+})_2[(\text{Si}, \text{Al})\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 白色粉末)、头孢哌酮钠盐 ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_9\text{NaO}_8\text{S}_2$, 白色粉末, 含量 $\geq 98\%$) 购自于上海麦克林生化科技有限公司, 实验用水为超纯水。

1.2 催化剂制备方法

1) 有机改性伊利石的制备。称取 20 g 磨好的伊利石粉末投放到 600 mL 质量分数为 5% 的稀盐酸溶液中, 于 60 °C 恒温水浴锅搅拌 2 h, 将混合液置于离心机上 ($5\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 离心 5 min, 移去上清液, 取下层沉积物冷冻干燥 24 h, 研磨备用。把酸洗过的伊利石置于 600 mL 质量分数为 5% 的 CTAB(异丙醇:水=1:1) 溶液中, 60 °C 的恒温水浴搅拌 2 h, 同样条件离心、冷冻干燥 24 h 研磨后得到 CTAB 改性的伊利石, 装入密封袋并放于干燥器中备用。

2) It/CTAB@nZVI 的制备。It/CTAB@nZVI 通过液相还原法制得: 称取 2.5 g FeCl_3 完全溶解于 100 mL 超纯水中, 向其中加入 0.5 g CTAB 改性伊利石搅拌均匀, 移至三颈烧瓶, 持续通入氮气, 逐滴加入 $0.35\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 溶液并搅拌, NaBH_4 将 FeCl_3 中的 Fe^{3+} 还原为纳米零价铁, 生成的纳米零价铁负载在有机改性伊利石上, 待反应 30 min 后, 将固体用离心机分离出来并用乙醇洗涤 3 次, 再转移至真空烘干机 60 °C 真空烘干 12 h, 得到有机改性伊利石负载纳米零价铁类芬顿催化剂。

1.3 催化剂的表征方法

使用 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 观察催化剂晶体结构, 测试范围为 $3^\circ\sim 140^\circ$, 铜靶 1.6 kW, 电压 40 kV、电流 40 mA; 使用场发射扫描电镜 (SEM) 观察催化剂的微观形貌; 使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 观察催化剂官能团的结构特征。

1.4 实验与分析方法

配制 150 mL 浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 头孢哌酮溶液, 将其放入锥形瓶中, 用稀硫酸将溶液 pH 调至 3.0, 先后加入一定量的 It/CTAB@nZVI 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 , 用封口膜密封后置于恒温摇床 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 中, 定时取样, 样品经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 用 HPCL 测定滤液中头孢哌酮浓度, 设置 3 次平行实验。

用 HPLC 测定反应后的头孢哌酮浓度。色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-Aq, 流动相 A 为甲醇, 流动相 B 为 0.1% 的甲酸溶液, A:B(v:v)=4:6, 流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 检测波长为 254 nm, 柱温为 35 °C, 进样量为 20 μL 。采用紫外可见光谱 (UV-VIS/NIR) 测定 CPZ 降解产物在 0~500 nm 内的吸光度, 推测其中官能团的变化。采用液质联用 (LC-MS) 对 CPZ 降解中间产物进行检测。色谱柱为 Hypersil Gold($100\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}$, Thermo Fisher), 扫描范围为 50~700, 流动相 A 为甲醇, B 为 0.1% 甲酸水溶液, 流速为 $0.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

为测试催化剂的循环使用性能,每次实验结束后,取样测定CPZ浓度,用离心机分离出固体部分,经乙醇清洗3次后的催化剂真空冷冻干燥12 h后继续循环使用。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的表征

1) XRD 图谱分析。It/CTAB@nZVI 催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 表征结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 8.88° 、 20.88° 、 26.66° 、 50.16° 出现了伊利石的特征衍射峰,而在 It@CTAB 的 XRD 谱图中,伊利石的特征峰位置不变且峰强增大。这说明伊利石经酸处理和 CTAB 改性后,其晶体结构没有被改变。 H^+ 将硅酸盐中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 置换出来,在 CTAB 的作用下,形成的结晶盐被吸附在伊利石的表面,使伊利石的结晶度增加。由 It/CTAB@nZVI 的 XRD 图谱可见,在 44.8° 出现了 nZVI 的特征衍射峰,同时在 8.82° 、 20.82° 、 26.6° 、 50.1° 出现了较尖锐的伊利石特征衍射峰。这说明制备的催化剂 (It/CTAB@nZVI) 同时具备 nZVI 和伊利石的晶体结构特征,证实 nZVI 已成功地附着在伊利石表面。

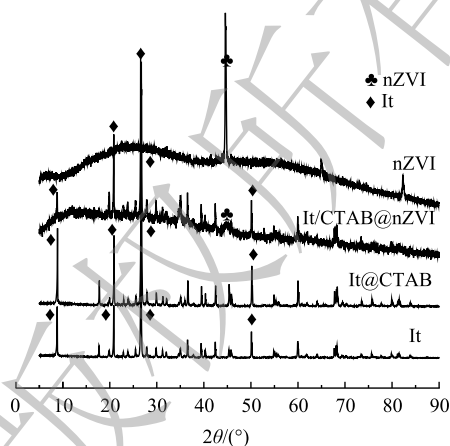


图 1 nZVI、It/CTAB@nZVI、It@CTAB 和 It 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of nZVI, It/CTAB@nZVI, It@CTAB and It

2) SEM 图像分析。通过场发射扫描电镜 (SEM) 观察了 It、It@CTAB、It/CTAB@nZVI 的形态和分布,SEM 图像如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出,天然伊利石的表面光滑、边缘锋利,整体呈现出堆叠式结晶,片层之间结构紧密、空间狭小,因此在一定程度上削弱了伊利石的负载能力。由图 2(b) 可以看出,酸与硅酸盐反应形成沟壑状的表面,加强了伊利石的吸附能力;CTAB 与伊利石反应并包裹在其表面,改变了伊利石表面的吸附性能,使纳米零价铁均匀地附着在伊利石表面。这与 XRD 的表征结果一致。nZVI 颗粒均匀分布在 It@CTAB 的表面和边缘。这可有效防止纳米零价铁的团聚。

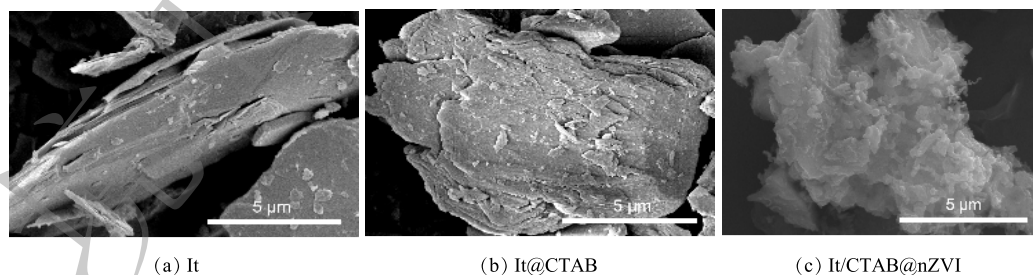


图 2 It、It@CTAB、It/CTAB@nZVI 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of It, It@CTAB, It/CTAB@nZVI

3) FTIR 图谱分析。It@CTAB、nZVI、It/CTAB@nZVI 的 FTIR 图谱如图 3 所示。 $3\ 626$ 、 $3\ 433$ 和 $3\ 410\ cm^{-1}$ 处出现的吸收峰是水分子振动吸收峰; $1\ 082\ cm^{-1}$ 和 $1\ 031\ cm^{-1}$ 处较高的吸收带是 Si—O—Si 振动吸收峰。在 It/CTAB@nZVI 的图谱中, 796 、 780 、 $693\ cm^{-1}$ 处主要为伊利石表面 Al—OH 和 Si—O—Al 振动吸收峰,且与 It@CTAB 上出峰位置一致,说明 nZVI 成功地附着在伊利石表面;在 It/CTAB@nZVI 和 nZVI 的 FTIR 图谱中, $3\ 410$ 、 $1\ 619$ 、 $3\ 433$ 和 $1\ 629\ cm^{-1}$ 处为 Fe 表面

的羟基振动峰, 619 cm^{-1} 和 594 cm^{-1} 为 Fe—O 和 Fe—OH—Fe 的特征峰^[16-18], 这进一步证明 It/CTAB@nZVI 的成功制备, 验证了以上 XRD 和 SEM 的结果。

2.2 It/CTAB@nZVI 性能评价

在加入 H_2O_2 前后 nZVI、It@nZVI 和 It/CTAB@nZVI 对 CPZ 降解效果的影响如图 4 所示。在未加入 H_2O_2 时, nZVI、It@nZVI 和 It/CTAB@nZVI 对 CPZ 的去除率分别为 15.8%、29.4%、38.8%, 说明 nZVI、It@nZVI 和 It/CTAB@nZVI 均具有一定的吸附性, It 和 It/CTAB 组分可强化 nZVI 对 CPZ 的吸附效能。在加入 H_2O_2 之后, nZVI、It@nZVI 和 It/CTAB@nZVI 的类芬顿体系对 CPZ 的降解率均有不同程度的提升, CPZ 的去除率分别为 77%、87%、96.4%。这主要是因为催化剂与 H_2O_2 发生类芬顿反应, 产生的羟基自由基将 CPZ 氧化降解, 而 It/CTAB@nZVI 的类芬顿体系对 CPZ 的降解效果最好, 说明 nZVI 通过负载在改性伊利石上可提高催化剂类芬顿的催化效能^[19-20]。

2.3 It/CTAB@nZVI 类芬顿体系降解模拟头孢哌酮废水

1) H_2O_2 浓度对降解效果的影响。在温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为 3.0、CPZ 为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $0.025\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, H_2O_2 浓度 (0 、 1.6 、 3.2 、 4.8 、 $6.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 CPZ 去除效果的影响如图 5 所示。CPZ 去除率随着 H_2O_2 浓度的增加而增加; 当 H_2O_2 浓度为 $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 振荡 60 min 后 CPZ 去除率仍有 9%。这是由于伊利石的吸附性和 nZVI 本身还原性的共同作用。当 H_2O_2 浓度逐渐增加到 $4.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CPZ 去除率最大可达 97%, 说明 CPZ 去除率的提高主要是由催化剂活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解所致, 而伊利石的引入为催化剂提供了更多的吸附和氧化点位^[21], 增强了催化剂活性, 从而提高了催化效率。当 H_2O_2 浓度继续增加到 $6.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CPZ 去除率下降到 86%。这可能是由于过量 H_2O_2 淬灭了 $\cdot\text{OH}$, 而生成的羟基铁复合物或氢氧化铁沉淀物覆盖在催化剂表面使其钝化, 降低了催化反应的传质动力^[22]。

2) 催化剂投加量对降解效果的影响。在温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为 3.0、CPZ 质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度为 $3.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 不同催化剂投加量 (0 、 0.01 、 0.02 、 0.03 、 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 CPZ 去

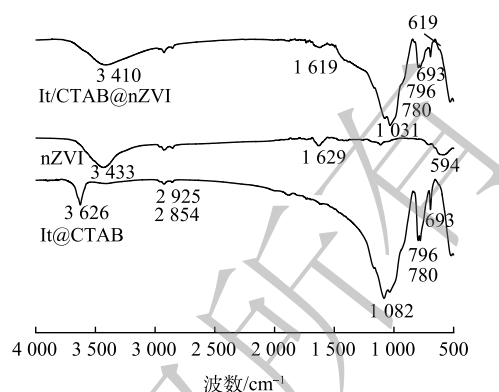


图 3 It@CTAB、nZVI、It/CTAB@nZVI 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of It@CTAB, nZVI and It/CTAB@nZVI

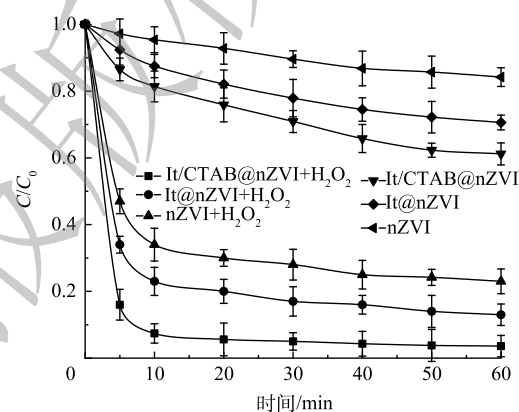


图 4 不同催化剂体系对 CPZ 的降解效果
Fig. 4 Influence of different catalyst systems on the degradation of CPZ

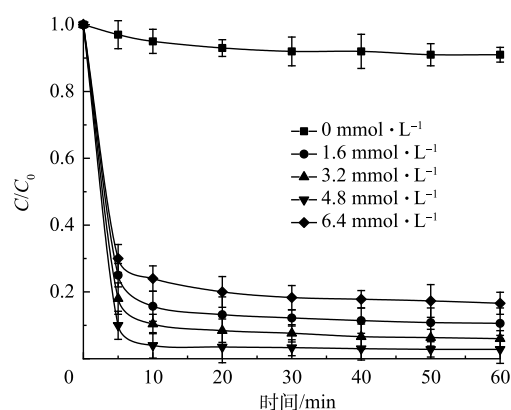


图 5 不同 H_2O_2 浓度对 CPZ 降解效果的影响
Fig. 5 Degradation effect of CPZ at different H_2O_2 concentrations

除影响的结果如图6所示。CPZ去除率随着催化剂投加量的增加而增加。当催化剂的投加量为0时, CPZ降解效率没有明显变化, 这是由于 H_2O_2 自身无法分解出有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 使CPZ难以氧化分解。当催化剂投加量逐渐增加到 $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应60 min后CPZ去除率提高到96.2%, 说明此时 Fe^{2+} 的溶出度较高, 有利于 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。当催化剂投加量继续增加到 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CPZ去除率降低至90.4%, 这是因为催化剂溶出过量的 Fe^{2+} 会消耗掉部分 $\cdot\text{OH}$ ^[23], 导致没有足量的 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解CPZ。

3) 初始pH对降解效果的影响。在温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂投加量为 $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CPZ质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度为 $3.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 不同初始pH(2、3、4、5)对CPZ去除率和 Fe^{2+} 溶出度的影响结果如图7所示。由图7(a)可见, 当初始pH为2~5时, CPZ去除率随着初始pH的升高而减小, 在pH为2时最高达到99.4%。由图7(b)可见, Fe^{2+} 的溶出浓度随pH的升高而降低, 当pH为2时, Fe^{2+} 的溶出浓度最高。因此, 在酸性条件下催化剂能溶出充足的 Fe^{2+} , 从而提高催化效率^[24]。同时, 酸性条件还能提高溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 活性, 限制羟基铁复合物或氢氧化铁的生成使催化剂表面钝化^[25]。当pH不断升高时, Fe^{2+} 的溶出度降低, 催化活性减弱, 同时 OH^- 会消耗部分 H_2O_2 , 使 $\cdot\text{OH}$ 的浓度降低, 从而导致CPZ去除率降低。

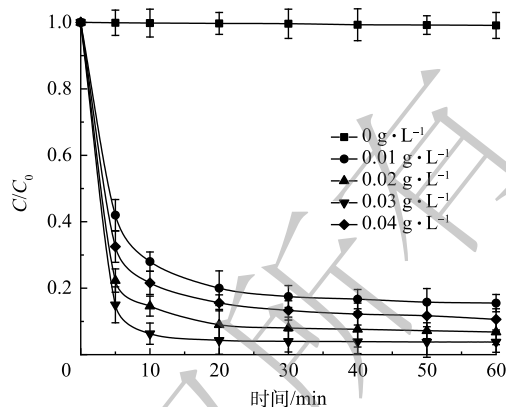
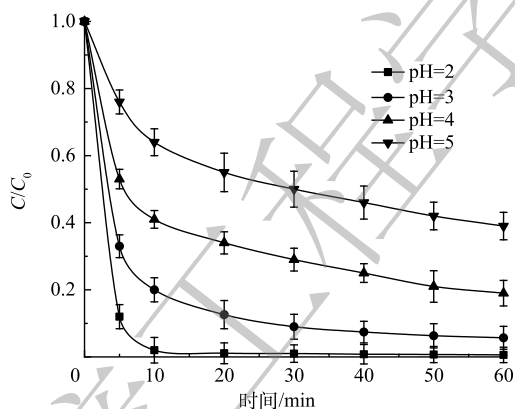
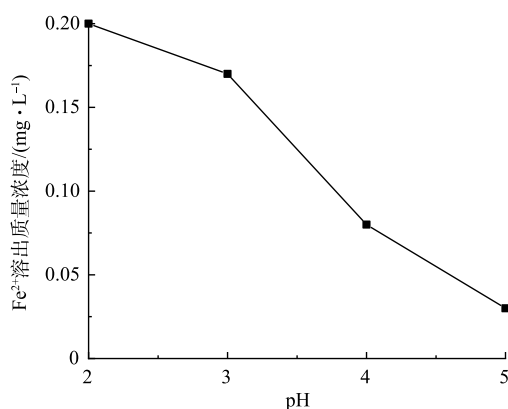


图6 不同催化剂投加量对CPZ的降解效果

Fig. 6 Degradation effect of CPZ with different catalyst dosages



(a) 不同初始pH对CPZ的降解效果的影响



(b) 不同初始pH对 Fe^{2+} 溶出度的影响

图7 不同初始pH对CPZ的降解效果和对 Fe^{2+} 溶出度的影响

Fig. 7 Degradation effect of CPZ at different initial pH and effect of different pH on the dissolution of Fe^{2+} catalyst

4) 催化剂的稳定性分析。It/CTAB@nZVI、It@nZVI和nZVI降解CPZ的重复性结果如图8所示。在4次重复使用后, It/CTAB@nZVI、It@nZVI和nZVI对CPZ的去除率分别降低了15.4%、29.5%和39.6%, 但It/CTAB@nZVI对CPZ的去除率仍稳定在80%左右。由此可见, It/CTAB@nZVI催化剂在类芬顿体系处理中具有较强的催化能力和良好的使用性能。

2.4 头孢哌酮降解机理分析

1) 紫外谱图分析。紫外可见光谱反映了化合物官能团结构的能级跃迁情况, It/CTAB@nZVI类芬顿体系在不同时间对头孢哌酮氧化降解的紫外吸收光谱图如图9所示。CPZ的紫外光谱图在220~280 nm处出现吸收峰变化, 可推测溶液中化合物包含共轭双键、醛基或酮基。在230 nm处的

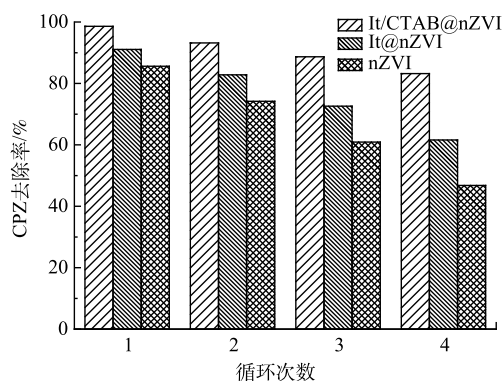


图8 It/CTAB@nZVI、It@nZVI、nZVI重复降解CPZ的使用性能

Fig. 8 Performance of It/CTAB@nZVI, It@nZVI, nZVI on repeated degradation of CPZ

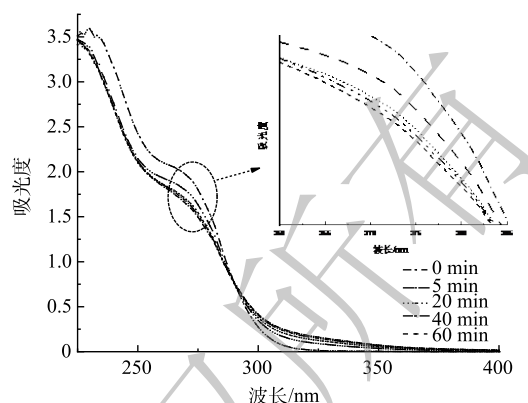


图9 不同时间头孢哌酮氧化降解的紫外吸收光谱图

Fig. 9 UV spectra of oxidative degradation of cefoperazone at different times

吸收峰对应β-内酰胺环^[26-27]。随着反应时间的增加，230 nm处的峰迅速降低，说明β-内酰胺环被破坏，导致头孢哌酮被降解。

2) CPZ降解产物及路径分析。为了进一步研究头孢哌酮的降解机理和降解途径，通过液质联用(LC-MS)来分析It/CTAB@nZVI类芬顿体系降解CPZ的中间产物。CPZ中间产物质谱图及CPZ可能的降解途径如图10和图11所示。由图11可知，CPZ的分子结构在羟基自由基的氧化下逐渐破坏，首先是β-内酰胺环两端支链结构吡啶环和噁唑环氧化的脱离，以及与β-内酰胺环相连的噁嗪环氧化脱硫，然后再发生C-C和C-O键断裂、羟基加成和脱羟基等反应，形成部分仍具有苯环的中间产物^[27-29]。随着活性自由基的进一步作用，头孢中间体逐渐氧化分解为小分子的有机酸及醇类，最终被彻底降解为CO₂、H₂O、NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻等无机物。

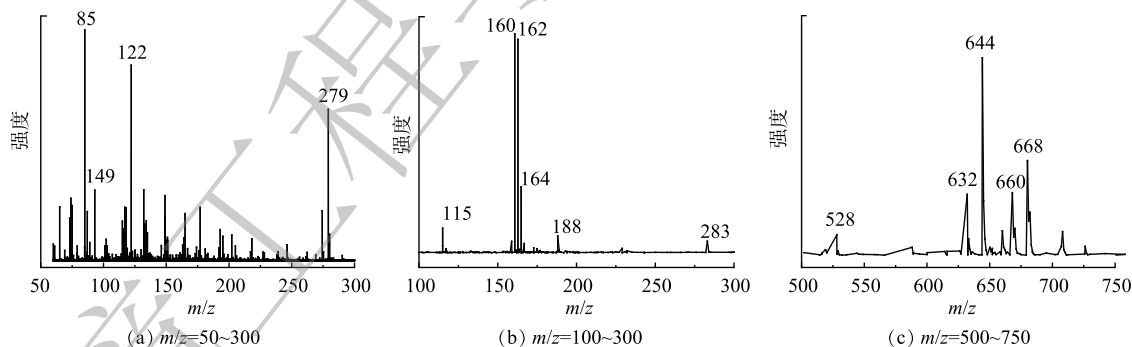


图10 CPZ中间产物质谱图

Fig. 10 Mass spectrum of CPZ intermediate products

3 结论

1) nZVI能均匀附着在伊利石表面，可有效防止纳米零价铁的团聚，提高催化剂类芬顿的催化效能。

2) 在CPZ质量浓度为100 mg·L⁻¹、类芬顿体系中H₂O₂浓度为3.2 mmol·L⁻¹、催化剂投加量为0.03 g·L⁻¹、初始pH为2时，CPZ的最大去除率可达到99.4%。

3) 在羟基自由基的作用下，CPZ的β-内酰胺环两端支链被氧化，生成芳香烃、有机酸及醇类等中间产物，随着羟基自由基进一步氧化，最终被彻底降解为CO₂、H₂O、NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻等无机物。

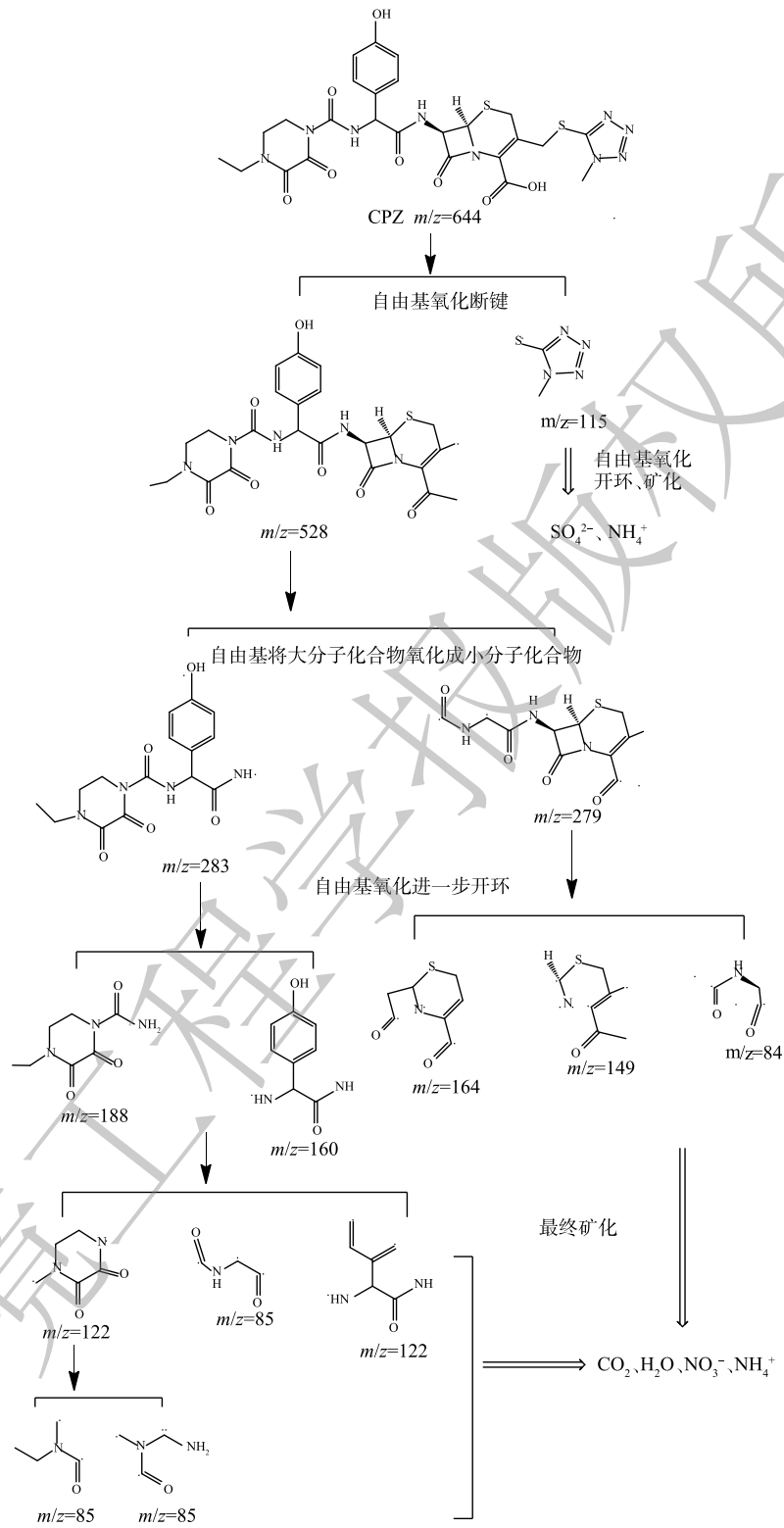


图 11 CPZ 可能降解途径图

Fig. 11 Possible degradation pathways for CPZ

参考文献

- [1] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. *环境化学*, 2013, 32(9): 1619-1633.
- [2] 徐冰洁, 罗义, 周启星, 等. 抗生素抗性基因在环境中的来源、传播扩散及生态风险[J]. *环境化学*, 2010, 29(2): 169-178.
- [3] 融冰. 纳米零价铁催化过氧化氢强力修复4-氯硝基苯污染地下水的研究[J]. *环境科学*, 2014, 34(4): 1351-1357.
- [4] MAGDALENA S, PATRYK O, YONG S O, et al. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 287: 618-632.
- [5] ZHU H J, HUANG Q, SHI M Y, et al. Adsorption of Sb(III) from Aqueous Solution by nZVI/AC: Magnetic fixed-bed column study[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8).
- [6] ALYSON R R, BERND S, TORSTEN C S, et al. Cephalosporin antibiotics in the aquatic environment: A critical review of occurrence, fate, ecotoxicity and removal technologies[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243(2018): 1153-1166.
- [7] 张寒旭, 何争光, 刘亚琦, 等. 氧化石墨烯负载 Fe_3O_4 类芬顿处理制药废水[J]. *水处理技术*, 2021, 47(3): 124-128.
- [8] MAHDIEH R, SEYED A M, FEI Y, et al. Nano zero-valent iron on activated carbon cloth support as Fenton-like catalyst for efficient color and COD removal from melanoidin wastewater[J]. *Chemosphere*, 2020, 263: 127945.
- [9] YANG Y J, XU L J, SHEN H Y, et al. Construction of three-dimensional reduced graphene oxide wrapped nZVI doped with Al_2O_3 as the ternary Fenton-like catalyst: Optimization, characterization and catalytic mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146576.
- [10] YANG Y J, XU L J, WANG J L. An enhancement of singlet oxygen generation from dissolved oxygen activated by three-dimensional graphene wrapped nZVI-doped amorphous Al species for chloramphenicol removal in the Fenton-like system[J]. *Chemical Engineering*, 2021, 425: 131497.
- [11] CHEN J, QUAN L, ZHI T, et al. Removal of soluble uranium by illite supported nanoscale zero-valent iron: Electron transfer processes and incorporation mechanisms[J]. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 323: 581-593.
- [12] MA B, YAO J, TATJANA S K, et al. Simultaneous removal of typical flotation reagent 8-hydroxyquinoline and Cr(VI) through heterogeneous Fenton-like processes mediated by polydopamine functionalized ATP supported nZVI[J]. *Hazardous Materials*, 2021, 424: 126698.
- [13] 孙瑞杰, 梅小乐, 胡翔. 表面改性活性炭对水中头孢拉定的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5255-5260.
- [14] 智伟迪, 涂耀仁, 段艳平, 等. 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁去除水体新兴污染物双氯芬酸[J]. *环境化学*, 2020, 39(5): 1226-1234.
- [15] 苑春晖. 改性伊利石/天然橡胶共混物性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [16] 朱益萍, 王学刚, 聂世勇, 等. 改性伊利石对水中放射性U(VI)的吸附性能研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(5): 30-35.
- [17] 王珊, 王高峰, 孙文, 等. 伊利石负载纳米碳复合材料的制备及其对Cr(VI)的吸附性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(10): 3274-3279.
- [18] 全壮, 罗盛旭, 邓琴, 等. 贝壳粉绿色负载纳米铁去除水中的六价铬水处理技术[J]. *水处理技术*, 2021, 47(8): 38-42.
- [19] 张晓, 胡春, 张丽丽, 等. 生物质炭强化 $FeOOH$ 类芬顿催化性能及其机制[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(11): 3895-3904.
- [20] 林光辉, 吴锦华, 李平, 等. 零价铁与双氧水异相Fenton降解活性橙X-GN[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 913-917.
- [21] 惠劭华, 李一兵, 王雁, 等. 介孔 $Cu-Al_2O_3$ 纳米纤维类芬顿氧化降解双酚A[J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2858-2868.
- [22] JING C, LANDSBERGER S, LI L Y. The application of illite supported nanoscale zero valent iron for the treatment of uranium contaminated groundwater[J]. *Environmental Radioactivity*, 2017, 175/176: 1-6.
- [23] MA B, YAO J, CHEN Z H, et al. Superior elimination of Cr(VI) using polydopamine functionalized attapulgite supported nZVI composite: Behavior and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 287: 131970.
- [24] 程爱华, 雷昕钰. 聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁类芬顿催化氧化苯酚[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(3): 817-825.
- [25] 吴鸿伟, 冯启言, 杨虹, 等. 改性生物炭负载纳米零价铁去除水体中头孢噻吩[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(7): 2691-2698.
- [26] 杨心悦. EGSB反应器处理头孢氨苄生产废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [27] 李享. 铜氧化物修饰 TiO_2 基锡铈电极催化降解水中头孢类抗生素的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [28] 雷加威. 金属有机骨架衍生的 $CuOx-C$ 电极的制备及其催化降解水中头孢类抗生素的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [29] WANG A M, ZHANG Y Y, HAN S S, et al. Electro-Fenton oxidation of a β -lactam antibiotic cefoperazone: Mineralization, biodegradability and degradation mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129486.

(责任编辑: 曲娜)

Fenton-like degradation of cefoperazone in water by organic modified illite supported nano-zero-valent iron

YANG fei¹, WAN Hong², YAN Zhiyong^{1,*}, CAI Yixiang¹, JIANG Yuexi¹, PENG boshang¹, HUANG Xiaozhou¹

1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Yueyang Ecological Environment Monitoring Center of Hunan Province, Yueyang 414000, China

*Corresponding author, E-mail: zhyyan111@163.com

Abstract In order to improve the catalytic performance of nano-zero-valent iron (nZVI) in Fenton-like system, the nano-zero-valent iron (nZVI) generated by liquid phase reduction method was supported on illite modified by cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), and a Fenton-like catalyst of It/CTAB@nZVI was prepared. The morphology and structure of It/CTAB@nZVI were characterized by XRD, SEM and FTIR. Cefoperazone (CPZ) was taken as the target pollutant, and the effects of H₂O₂ concentration, catalyst dosage and pH on CPZ removal were investigated. The mechanism of cefoperazone degradation in water by It/CTAB@nZVI - like Fenton system was preliminary studied. The results show that nZVI successfully adhered to the surface of modified illite, which could effectively reduce the agglomeration of nanometer zero-valent iron and improve its catalytic efficiency in Fenton-like system. Under the conditions of 3.2 mmol·L⁻¹ H₂O₂ concentration, 0.03 g·L⁻¹ It/CTAB@nZVI dosage and initial pH 2, the maximum CPZ removal rate could reach 99.4%. The β--lactam ring structure in CPZ was freely destroyed by hydroxyl group, it was decomposed into intermediate products with benzene ring first, and then these intermediate products were further decomposed into organic acids and alcohols with small molecules, and finally completely degraded into inorganic substances such as CO₂, H₂O, NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻. This study can provide a reference for the preparation of Fenton-like catalysts and refractory organics treatment by Fenton-like technology.

Keywords It/CTAB@nZVI; Fenton-Like; catalytic; cefoperazone