

Fe₂O₃/沸石催化剂非均相类 Fenton 湿法脱硝实验研究

王金涛,熊源泉*

(东南大学能源与环境学院,江苏南京 210096)

摘要:为开发一种简单经济的湿法脱硝新工艺,采用浸渍法制备沸石载体负载 Fe₂O₃ 的非均相类 Fenton 催化剂,并对其表征,同时考察了 H₂O₂ 浓度、初始 pH、催化剂质量浓度和反应温度对 Fe₂O₃/沸石催化剂非均相类 Fenton 湿法脱硝效率的影响。结果表明,Fe₂O₃/沸石催化剂具有较大的比表面积,载体结构没有改变,活性组分 Fe₂O₃ 均匀分散在载体上;Fe₂O₃/沸石催化剂具有明显的催化活性;H₂O₂ 浓度、初始 pH、催化剂质量浓度和反应温度在最佳条件下,NO 的脱除效率达 52%;催化剂具有较好的稳定性,循环使用 5 次依然有 48% 左右的 NO 脱除效率。

关键词:沸石载体;负载型催化剂;非均相类 Fenton;湿法脱硝;

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0108-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.024

Experimental study on wet denitrification through heterogeneous Fenton-like method over Fe₂O₃/zeolite catalyst

WANG Jin-tao, XIONG Yuan-quan*

(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: In order to develop a simple and economical wet denitrification process, zeolite supported Fe₂O₃, a heterogeneous Fenton-like catalyst, is prepared through impregnation method and is then characterized. Meanwhile, the effects of H₂O₂ concentration, initial pH, catalyst dosage and reaction temperature on the efficiency of Fe₂O₃/zeolite catalyst in wet denitrification by heterogeneous Fenton-like method are investigated. The results show that the catalyst has a larger specific surface area, the structure of the carrier remains unchanged, and the active component Fe₂O₃ disperses evenly on the supporter. The of Fe₂O₃/zeolite catalyst has obvious catalytic activity. The removal efficiency of NO will reach 52% if H₂O₂ concentration, initial pH, catalyst dosage and reaction temperature all are set at their own optimal values. NO removal efficiency is still around 48% after the catalyst has been used for 5 times, representing a good stability.

Key words: zeolite supporter; supported catalyst; heterogeneous Fenton-like; wet denitrification

火力发电厂排放的 SO₂、NO 和 Hg⁰ 引发了一系列环境问题,是我国乃至世界环保领域急需解决的问题之一。目前,国内外广泛采用的湿式石灰石脱硫(WFGD)、选择性催化还原法脱硝(SCR)和活性炭注入法脱汞(ACI)分级处理方案,存在系统复杂、投资及运行成本高等缺点。因此,研发简单且经济有效的多污染物同时脱除技术势在必行^[1-2]。

湿式氧化法工艺简单且研究最为广泛,具有较好应用前景。众多研究者针对各种氧化剂如 NaClO₂^[3]、KMnO₄^[4]、O₃^[5]、Na₂S₂O₈^[6] 等进行了大量的 NO 氧化实验。其中 H₂O₂ 由于廉价、无二次污染、环境友好等特点成为研究热点,但其不能高效氧

化 NO 和 Hg⁰,需要采取强化氧化能力等措施,如与其他试剂或手段联合或加入催化剂等。Liu 等^[7-8]、Guo 等^[9] 和 Zhao 等^[10-11] 通过构建 Fenton 及均相类 Fenton 反应体系进行同时脱硫脱硝实验,获得了极高的脱除效率;但无法避免催化剂和溶液难分离、不能循环使用且引发二次环境问题;需要较低的 pH 来维持高活性,容易腐蚀设备等缺陷。因此,研究者开始转向在水处理中广泛应用的非均相类 Fenton 反应体系。目前,仅有 Sun 课题组^[12-14] 采用共沉淀法制备一系列掺杂 Ti、Co、Cu 的 Fe₃O₄ 的催化剂进行了非均相类 Fenton 反应脱汞的实验研究,Ti、Cu 掺杂后的催化剂具有较高的催化活性,Hg⁰ 脱除效

收稿日期:2018-06-11;修回日期:2019-01-09

基金项目:国家自然科学基金(51376047)

作者简介:王金涛(1990-),男,硕士研究生,研究方向为烟气脱硫脱硝,575600458qq.com;熊源泉(1966-),男,博士,教授,主要从事烟气脱硫脱硝及其循环综合利用,通讯联系人,yqxiong@seu.edu.cn。

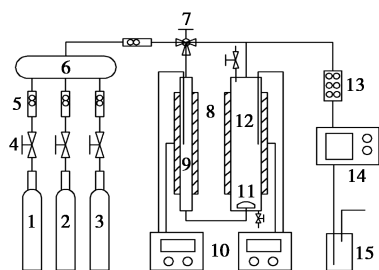
率保持在 90% 以上。因此,制备高效非均相类 Fenton 催化剂用于脱除燃煤烟气中的 SO₂、NO 和 Hg⁰,具有较大的研究和应用前景。

笔者采用浸渍法制备沸石载体负载 Fe₂O₃ 的非均相类 Fenton 催化剂,并利用 BET 和 XRD 等方法对其进行表征;在自主设计的鼓泡塔实验台上考察了 H₂O₂ 浓度、初始 pH、催化剂用量和反应温度对 Fe₂O₃/沸石催化剂非均相类 Fenton 湿法脱硝效率的影响,并通过重复性实验考察催化剂的稳定性。

1 实验部分

1.1 实验装置和方法

非均相类 Fenton 湿法脱硝实验装置如图 1 所示。系统主要由模拟烟气、质量流量计、混气瓶、加热套、鼓泡反应器、烟气分析仪等组成。实验时,模拟烟气通过质量流量计控制 NO 钢瓶气、N₂ 钢瓶气和空气流量按一定比例混合预热而成;模拟烟气通过反应器底部的分布板分散为气泡后进入非均相类 Fenton 反应器;与吸收液在一定温度下反应后的模拟烟气通过烟气分析仪(pSmoke 2000 型,北京市海淀区北斗星工业化学研究所,NO_x:0~2 000 μg/g,误差±2%)测量 NO 浓度。所有反应在自制鼓泡床反应器中进行,反应器主体为内径 40 mm 的石英玻璃管,有效容积为 1 L,底部装有孔径 5 μm、直径 40 mm 的钛金属烧结气体分布板。实验中,烟气总流量为 1.5 L/min,烟气中 NO 的体积分数为 500 μL/L,O₂ 的体积分数为 6%,其余为氮气;反应液体积为 500 mL,pH=6,催化剂质量浓度为 2 g/L,H₂O₂ (四川科龙生产,质量分数为 30%,分析纯)浓度为 0.5 mol/L,反应温度为 50℃。



1—NO 标准气;2—空气;3—纯氮;4—减压阀;5—流量计;
6—混合器;7—三通阀;8—加热套件;9—烟气预热器;
10—温度控制器;11—气体分布器;12—鼓泡塔;
13—干燥瓶;14—烟气分析仪;15—尾气净化瓶

图 1 非均相类 Fenton 湿法脱硝实验装置

反应器中 NO 的脱除效率 η_{NO} 计算式为:

$$\eta_{\text{NO}} = [(C_{\text{in}} - C_{\text{out}})/C_{\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{in} 为反应器入口 NO 初始质量浓度,mg/m³;
 C_{out} 为反应器出口 NO 质量浓度,mg/m³。

1.2 催化剂制备

非均相类 Fenton 负载型催化剂以沸石载体和 FeSO₄·7H₂O 前驱物(分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产)为原料,采用浸渍法制备。载体经研磨后通过 60~80 目分样筛,采用煮沸的方法进行预处理,以去除载体表面吸附的有机物杂质及灰尘,即将一定量载体和蒸馏水加入烧杯中并不断搅拌,在加热炉上煮沸 10 min,待降温后清洗烘干备用。将一定质量的经过预处理的载体分别浸渍到一定浓度的 500 mL 硫酸亚铁的溶液中,50℃恒温加热搅拌 6 h。于 105℃下老化 24 h,而后样品经过分离,用蒸馏水冲洗直至上层溶液中无硫酸根存在。放入 100℃烘箱内烘 6 h,于程序升温电阻炉中在温度 400℃下焙烧 3 h,最终得到负载型催化剂。

1.3 催化剂表征

利用日本理学生产的 Rigaku D/MAX 2500PC 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射为激发源,操作电流为 100 mA,操作电压为 40 kV,扫描速度为 10(°)/min, 2θ 为 5~85°)对样品进行 XRD 分析;利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 测试仪在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附测试,比表面积由 N₂ 吸附等温线结合 BET 方程求得,孔体积和平均孔径由 BJH 模型计算而得。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 N₂ 吸附-脱附分析

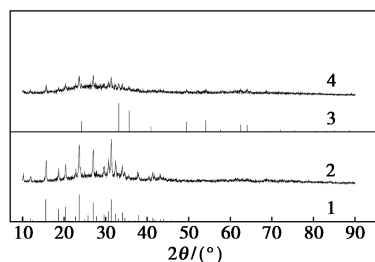
催化剂的表面结构是影响催化剂催化性能的重要因素,利用 N₂ 吸附脱附手段获得了沸石载体和制备所得的 Fe₂O₃/沸石催化剂样品的吸脱附曲线,采用 BET 及 BJH 方法分别得到 2 种样品的表面结构参数,结果如表 1 所示。Fe₂O₃/沸石催化剂样品的比表面积(85.56 m²/g)和孔容积(0.220 cm³/g)相比于沸石载体的比表面积(134.72 m²/g)和孔容积(0.269 cm³/g)均有所降低,而 Fe₂O₃/沸石催化剂样品的平均孔径(10.28 nm)比沸石载体的平均孔径(7.90 nm)较大。这是由于二价铁离子进入沸石载体后经焙烧所形成的铁氧化物使密度增加,同时堵塞了部分小孔造成的。

表 1 沸石载体和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂的

| 样品 | 表面结构参数 | | |
|-----------------------------------|---|---|--------------|
| | 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 平均孔直径/ nm |
| 沸石 | 134.72 | 0.269 | 7.90 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ | 85.56 | 0.220 | 10.28 |

2.1.2 XRD 分析

为了分析沸石载体和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂的晶相结构,对其进行了 XRD 测试,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,沸石载体分别在 2θ 为 10、16、19、20、24、27、29、30、31、32、34、37° 处出现特征衍射峰,与八面沸石的标准卡片(PDF#39-1380)的特征衍射峰的位置一致,说明载体为八面沸石。而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂的 XRD 图谱与沸石载体的 XRD 图谱基本一致,只是在 2θ 为 24、33、35、49、54、62、64° 等处存在较弱的 Fe_2O_3 的特征衍射峰(PDF#73-2234),说明制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂的载体骨架结构没有变化,活性组分主要以 Fe_2O_3 的形式负载在载体上。同时由于特征衍射峰强度较弱,可知铁氧化物的结晶度低,晶粒尺寸较小,高度分散在载体表面,从而可以为催化反应提供较多的活性位点。



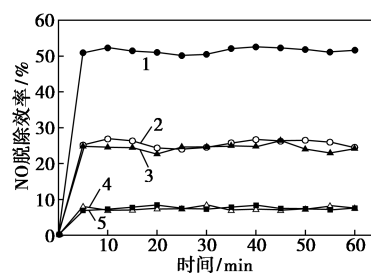
1—沸石 PDF#39-1380; 2—沸石;
3— Fe_2O_3 PDF#73-2334; 4— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$

图 2 沸石载体和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂的 XRD 图

2.2 不同反应体系湿法脱硝实验对比

考察了不同反应体系湿法脱除 NO 的效果,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,在只添加沸石载体或 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂的反应体系中,NO 脱除效率均很低,只有 8% 左右,与单独 H_2O 吸收的效率持平,说明沸石载体和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂对 H_2O 均没有催化活性;而在只添加 H_2O_2 或同时添加 H_2O_2 和沸石载体的反应体系中,由于 H_2O_2 的氧化作用,NO 脱除效率均达 24% 左右,而沸石载体对 H_2O_2 并没有表现出



1— $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$; 2— $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{沸石}$;
3— H_2O_2 ; 4— $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$; 5— $\text{H}_2\text{O} + \text{沸石}$

图 3 不同反应体系的湿法脱硝效率

催化活性;由 H_2O_2 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂构成的反应体系的 NO 脱除效率最高,达到 50% 以上,说明负载在沸石载体上的铁氧化物对 H_2O_2 有较好的催化活性,促进了 H_2O_2 分解,有利于 NO 的氧化吸收。因此,由 H_2O_2 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂构成的非均相类 Fenton 反应体系是一种有效脱除 NO 的新方法。

2.3 反应条件对非均相类 Fenton 湿法脱硝效率的影响

2.3.1 H_2O_2 浓度的影响

H_2O_2 是非均相类 Fenton 体系中生成强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 自由基的主体, H_2O_2 浓度直接影响 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成量,对氧化效率起决定性作用。在不同 H_2O_2 初始浓度条件下进行了非均相类 Fenton 湿法脱硝实验,结果如图 4 所示。

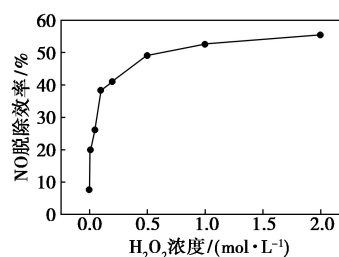


图 4 H_2O_2 浓度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 催化剂
非均相 Fenton 湿法脱硝效率的影响

从图 4 中可以看出,当溶液中未添加 H_2O_2 时,催化剂对 H_2O 没有催化活性,NO 脱除效率只有 7%;当 H_2O_2 浓度增加至 0.5 mol/L 时,NO 脱除效率大幅提升,达到了 50% 左右;当 H_2O_2 浓度从 0.5 mol/L 逐渐增加到 2 mol/L 时,NO 的脱除效率的增加幅度变小并逐渐趋于平缓。这是由于 NO 的溶解度较低,单独 H_2O 的吸收能力有限,且催化剂不能有效催化 H_2O 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基来氧化 NO;当溶液中有 H_2O_2 存在时,催化剂促进 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化 NO 为较易溶解的高价态氧化物,

提高了NO的吸收效率,但是由BET和XRD结果可知,催化剂比表面积为85.56 m²/g,活性位点的绝对数量有限,当H₂O₂浓度增加到一定数值时,催化剂表面活性位点和H₂O₂结合达到饱和,继续增加H₂O₂浓度已不再增加·OH自由基的产量,因此,NO脱除效率提升幅度有限。另外,当溶液中H₂O₂浓度较高时,会发生副反应消耗一部分·OH自由基,降低体系的氧化能力,不利于NO的吸收。因此,H₂O₂浓度存在最佳值。

2.3.2 溶液pH的影响

溶液初始pH对非均相类Fenton湿法脱硝效率的影响如图5所示。从图5中可以看出,当溶液的初始pH从2.3增加到9.4时,NO的脱除效率随pH的增加有一明显的下降过程;特别是在碱性环境条件下,NO的脱除效率急剧下降。这是由于在类Fenton反应过程中,溶液中的OH⁻离子可以消耗·OH自由基,产生氧化能力较弱的O⁻自由基;同时,在碱性条件下,由H₂O₂水解产生并与H₂O₂以共轭键形式存在的过氧氢根离子HO₂⁻与·OH自由基反应进一步消耗溶液中的活性成分,因此,NO的脱除效率在碱性条件下下降较快。在较强的酸性条件下,催化剂表面的铁离子较易溶解到溶液中,且pH越低,铁离子溶出越多。当溶液中铁离子浓度升高时,Fe³⁺/H₂O₂形成均相Fenton系统,可产生额外的·OH自由基,同时溶液酸性越强,H⁺浓度越大,越有利于反应正方向进行,有利于NO的氧化脱除,因此,在酸性条件下,NO的脱除效率随pH减小而有一定幅度的增加。

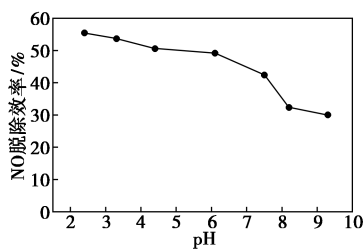


图5 溶液pH对Fe₂O₃/沸石催化剂非均相Fenton湿法脱硝效率的影响

2.3.3 催化剂质量浓度的影响

催化剂质量浓度对非均相类Fenton湿法脱硝效率的影响如图6所示。从图6中可以看出,随着催化剂质量浓度的增加,NO的脱除效率不断升高并逐渐趋于平缓。当催化剂的质量浓度为2 g/L时,NO的脱除效率达到50%;继续增加催化剂的质

量浓度,NO的脱除效率增加缓慢。在催化剂质量浓度较低时,随着催化剂质量浓度的增加,溶液中催化剂的催化作用总面积增加,反应活性点位增多,与H₂O₂接触反应的几率增大,提高了·OH自由基的生成量,反应体系氧化能力提高,有利于NO的氧化吸收;但是有研究表明^[15],当催化剂质量浓度过量时,催化剂的增加仅仅有利于H₂O₂直接分解为H₂O和O₂,中间不伴有·OH自由基的生成,反应体系的氧化能力提升不大,NO的脱除效率提升有限,H₂O₂的有效利用率下降,不利于NO的脱除。

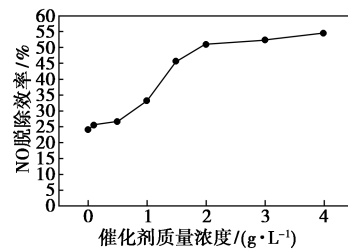


图6 催化剂质量浓度对Fe₂O₃/沸石催化剂非均相Fenton湿法脱硝效率的影响

2.3.4 反应温度的影响

反应温度对非均相类Fenton湿法脱硝效率的影响如图7所示。从图7中可以看出,随着反应温度的升高,NO脱除效率先升高后降低。当反应温度为30℃时,NO的脱除效率为43%左右;随着温度升高到50℃,NO的脱除效率提高到50%以上。这是由于温度较低时,随着反应温度的升高,使得催化剂的反应活性提高,促进了H₂O₂的催化分解,产生了更多的·OH自由基;同时,反应温度的提高,有利于反应物的扩散,不仅促进反应物在催化剂表面的扩散,而且促进了H₂O₂分解产生的Fe₂O₃/沸石在液相的扩散,使得·OH自由基与NO更好的反应。但是当温度从50℃继续升高到80℃时,NO的脱除效率逐渐下降到37%左右,这是由于自由基氧化反应活化能较低,较高的温度加速了自由基之间的相互反应,·OH自由基未与NO反应即消耗殆尽;同时,

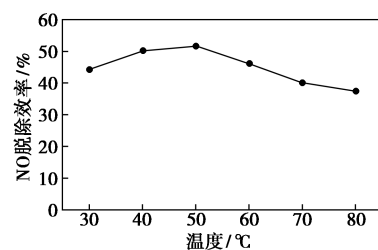


图7 反应温度对Fe₂O₃/沸石催化剂非均相Fenton湿法脱硝效率的影响

较高温度下, H_2O_2 容易自分解生成 H_2O 和 O_2 且温度越高分解越快, 不利于 H_2O_2 的有效利用, 导致 NO 的脱除效率下降。

2.4 催化剂的稳定性与循环利用

催化剂循环使用 5 次的非均相类 Fenton 湿法脱硝效率的实验结果如表 2 所示。

表 2 Fe_2O_3 /沸石催化剂连续 5 次非均相 Fenton 湿法脱硝的效率

| 循环次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------|------|------|------|------|------|
| NO 脱除效率/% | 53.3 | 51.1 | 49.6 | 48.1 | 48.1 |

从表 2 中可以看出, 催化剂的 NO 脱除效率随着循环使用次数的增加逐渐降低但幅度较小, 循环使用 5 次之后, NO 的脱除效率依然有 48%, 可见催化剂负载的活性组分比较牢固, 不易脱落, 具有良好的稳定性, 可重复利用。

3 结论

采用浸渍法成功制备出非均相类 Fenton 催化剂 Fe_2O_3 /沸石, 催化剂的表征结果显示, 负载铁后催化剂的比表面积有所减小但仍具有较大的比表面积。负载前后载体的结构没有发生变化, 活性组分 Fe_2O_3 均匀分散在载体上。通过 H_2O 、 H_2O_2 、沸石载体和 Fe_2O_3 /沸石催化剂构成的不同反应体系湿法脱硝效率的比较表明, Fe_2O_3 /沸石催化剂具有明显的催化活性, 非均相类 Fenton 湿法脱硝是一种更高效的新方法。通过单因素实验得到了影响 Fe_2O_3 /沸石催化剂非均相类 Fenton 湿法脱硝效率的 4 个主要因素的最佳值, 分别为 H_2O_2 浓度为 0.5 mol/L, 初始 pH 范围为 4~6, Fe_2O_3 /沸石催化剂质量浓度为 2 g/L, 反应温度为 50℃, 此条件下 NO 的脱除效率达到 52%。 Fe_2O_3 /沸石催化剂非均相类 Fenton 湿法脱硝的重复利用实验表明, 催化剂具有较好的稳定性, 循环使用 5 次之后依然有 48% 左右的 NO 脱除效率。

参考文献

- [1] 韩育宏, 贾鹏英. 湿式氧化法脱除燃煤烟气中多污染物的研究进展[J]. 山东化工, 2016, (16): 53-54.
- [2] 赵毅, 韩育宏, 王涵. H_2O_2 氧化技术在燃煤烟气净化中的研究进展[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2016, (6): 614-619.
- [3] Chien T W, Chu H. Removal of SO_2 and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous NaClO_2 solution[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2000, 80: 43-57.
- [4] Fang Ping, Cen Chaoping, Wang Xinming, et al. Simultaneous removal of SO_2 , NO and Hg^0 by wet scrubbing using urea+ KMnO_4 solution[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 645-653.
- [5] Wang Zhihua, Zhou Junhu, Zhu Yanqun, et al. Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection; Experimental results[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(8): 817-823.
- [6] Khan N E, Adewuyi Y G. Absorption and oxidation of nitric oxide (NO) by aqueous solutions of sodium persulfate in a bubble column reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(18): 8749-8760.
- [7] Liu Yangxian, Zhang Jun, Sheng Changdong, et al. Simultaneous removal of NO and SO_2 from coal-fired flue gas by UV/ H_2O_2 advanced oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(3): 1006-1011.
- [8] Liu Yangxian, Zhang Jun, Pan Jianfeng, et al. Investigation on the removal of NO from SO_2 -containing simulated flue gas by an ultraviolet/Fenton-like reaction [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 5430-5436.
- [9] Guo Ruitang, Pan Weiguang, Zhang Xiaobo, et al. Removal of NO by using Fenton reagent solution in a lab-scale bubbling reactor[J]. Fuel, 2011, 90(11): 3295-3298.
- [10] Zhao Yi, Wen Xueyou, Guo Tianxiang, et al. Desulfurization and denitrogenation from flue gas using Fenton reagent [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128: 54-60.
- [11] Zhao Yi, Guo Tianxiang, Chen Zhouyan. Experimental study on simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas with composite absorbent [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2011, 30(2): 216-220.
- [12] Zhou C S, Sun L S, Zhang A C, et al. Elemental mercury (Hg^0) removal from containing SO_2 /NO flue gas by magnetically separable $\text{Fe}_{2.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_4$ / H_2O_2 advanced oxidation processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 381-389.
- [13] Zhou C S, Sun L S, Zhang A C, et al. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ as highly active heterogeneous Fenton-like catalysts toward elemental mercury removal[J]. Chemosphere, 2015, 125: 16-24.
- [14] Zhou C S, Wang B, Ma C, et al. Gaseous elemental mercury removal through heterogeneous Fenton-like processes using novel magnetically separable $\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{2.7-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ catalysts [J]. Fuel, 2015, 161: 254-261.
- [15] Sun S, Lemley A T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite; Process optimization, kinetics, and degradation pathways [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 349: 71-79. ■