

Cu-Fe@C 复合材料的制备及其 光芬顿催化降解硝基苯研究

赵志红, 张燕娟, 黄祖强, 胡华宇*
(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要:采用机械活化法对前驱体物料进行预处理,使纤维素和金属盐通过相互作用力稳定结合,经一步煅烧法得到结构稳定的纤维素基炭负载铜-铁复合材料 Cu-Fe@C,将该复合材料用于光芬顿催化降解硝基苯。利用 XRD、FESEM、FT-IR、XPS 等对复合材料的结构性质进行表征,并探究了硝基苯初始质量浓度、溶液初始 pH、催化剂质量浓度、H₂O₂ 浓度对催化性能的影响。结果表明,在初始质量浓度为 50 mg/L、溶液初始 pH 7、催化剂质量浓度为 0.5 g/L、H₂O₂ 浓度为 64 mmol/L 的最佳反应条件下,硝基苯的降解率达 91.1%,降解副产物为苯胺,有利于进一步被矿化。复合材料催化剂循环使用 5 次后,硝基苯的降解率仍在 86% 以上。

关键词:纤维素; Cu-Fe@C 复合材料; 催化剂; 光芬顿; 硝基苯

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0123-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.025

Preparation of Cu-Fe@C composite and study on its application in photo-Fenton catalytic degradation of nitrobenzene

ZHAO Zhi-hong, ZHANG Yan-juan, HUANG Zu-qiang, HU Hua-yu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Precursor materials are pretreated by mechanical activation method to make cellulose and metal salt bond stably via interaction force. A stable cellulose-based carbon copper-iron composite (Cu-Fe@C) is obtained by one-step calcination of the treated precursor, and used as catalyst for photo-Fenton catalytic degradation of nitrobenzene. The structural properties of the composite are characterized by XRD, FESEM, FTIR, and XPS. The effects of initial concentration of nitrobenzene, initial pH of solution, catalyst dosage, and H₂O₂ concentration on the catalytic performance of the composite are also investigated. It is shown that the degradation rate of nitrobenzene reaches 91.1% under the optimum reaction conditions as follows: the initial concentration of nitrobenzene is 50 mg·L⁻¹, the initial pH of the solution is 7, catalyst dosage is 0.5 g·L⁻¹, and H₂O₂ concentration is 64 mM. Aniline is main degradation byproduct, which is conducive to further mineralization. After the catalyst has been used for 5 cycles, the degradation rate of nitrobenzene is still above 86%.

Key words: cellulose; Cu-Fe@C composite; catalyst; photo-Fenton; nitrobenzene

硝基苯广泛应用于化工领域,由于其结构稳定且苯环上的硝基具有强吸电子特性使其难以被氧化。硝基苯废水具有高毒性,低浓度排放就会对环境造成危害,且很容易通过皮肤被人体吸收,对人体有致癌风险,被列为优先考虑处理的环境污染物^[1-2]。处理硝基苯的主要方法为催化降解,但反应溶液最佳 pH 为酸性^[3-4],降解过程中会伴随高毒副产物的产生,且反应成本较高(催化剂投加大、反应时间长等)。

非均相光芬顿技术处理有机污染物发展前景广阔,研究最多的是 Fe₃O₄,单独的铁氧化物光芬顿效率低且容易团聚^[5],利用 Fe 和 Cu 协同可以促进芬顿反应,此外载体的负载能有效解决团聚问题^[6]。

纤维素是最丰富的天然聚合物之一,作为一种环境友好的前驱体被广泛用于制备生物质炭,目前应用最多的领域是电池方面^[7-8],直接将纤维素作炭源负载催化剂的却很少。此外,目前炭材料负载 Fe-Cu 复合材料的制备方法大多都是共沉淀法或水热法结合煅烧多步合成,制备工艺复杂、成本高,且过程中有多余废液排放,限制了其扩大生产的效率和经济可行性^[9-10]。

笔者以蔗渣纤维素、硝酸铁、氯化铜为原料,采用机械活化预处理使纤维素与金属盐紧密结合,并通过一步煅烧法制备 Cu-Fe@C 复合材料。对复合材料的结构性质进行表征分析,并研究其作为催化剂应用于光芬顿催化降解硝基苯的性能。

收稿日期:2021-03-12;修回日期:2022-01-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22068007,22008041);广西自然科学基金项目(2019GXNSFDA245020,2017GXNSFEA198001);广西大学科研基金资助项目(XJPZ160713)

作者简介:赵志红(1995-),女,硕士研究生,研究方向为污水处理,479997925@qq.com;胡华宇(1972-),男,硕士,教授,研究方向为污水处理,通讯联系人,yuhuah@163.com。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

九水合硝酸铁、硝基苯、甲醇,天津市大茂化学试剂厂生产;二水合氯化铜,天津市博迪化工有限公司生产;无水乙醇、30%过氧化氢,成都科隆化学有限公司生产;乙腈,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;所有试剂均为分析纯。

1.2 仪器及设备

D/MAX2500V 型 X-射线衍射仪(XRD),日本理学公司生产;S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司生产;Nicolet IS 50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国赛默飞世尔科技有限公司生产;PPMS-9(VSM)型振动样品磁强计,美国 Quantum Disgn 公司生产;Gemini VII 2390 型比表面积分析仪,美国 micromeritics 公司生产;UV-2802S 型紫外-可见分光光度计,尤尼柯上海仪器有限公司生产;CEL-LAB500 型多位光化学反应仪,北京中教金源科技有限公司生产;CEL-LAX500 型氙灯光源系统,北京中教金源科技有限公司生产;SR-3000 型液相色谱,美国赛默飞世尔科技有限公司生产。

机械活化装置,自制,参见文献[11]。

2 实验方法

2.1 Cu-Fe@C 复合材料的制备

在 20 g 甘蔗渣纤维素中加入一定量的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.8 g CuCl_2/g 纤维素) 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [$n(\text{Cu}) : n(\text{Fe}) = 1 : 1$]。经高速混合器初步混匀 10 min 后,在 80℃ 烘箱中干燥 12 h,干燥后置于机械活化装置中,加入直径 5 mm 的氧化锆球 500 mL,在 30℃ 恒温、440 r/min 转速下机械活化 1 h 使物料均匀混合,然后用筛子将得到的混合物与小球分离。在 80℃ 烘箱烘干 12 h 后,得到前驱体。将前驱体放入管式炉中,在 N_2 气氛、800℃ 下煅烧,升温速率为 10℃/min,保温时间为 2 h。最后在 N_2 气氛下冷却至室温得到 Cu-Fe@C 复合材料。

2.2 光芬顿降解实验

取 0.1 g 硝基苯溶解在少量的乙腈中搅拌,待溶解完全后转移到 500 mL 容量瓶定容,得到质量浓度为 200 mg/L 的硝基苯溶液,用 0.1 mol/L NaOH 和 HCl 调节 pH 为 7。在装有 30 mL 质量浓度为 50 mg/L 的硝基苯溶液中加入 15 mg Cu-Fe@C 复合材料,置于可见光多相光催化反应仪中,用循环水

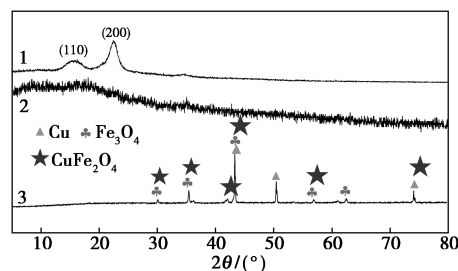
使温度保持在 25℃。先进行 30 min 黑暗反应达到吸附脱附平衡,之后加入 0.2 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 并打开可见光光源进行光芬顿降解。反应不同时间后取出,用磁铁将染料和催化剂分离,用 5 mL 注射器取出上清液并用 0.23 μm 滤膜过滤,利用液相色谱仪检测反应溶液的浓度。

3 结果与分析

3.1 Cu-Fe@C 复合材料的表征

3.1.1 XRD 分析

利用 XRD 对纤维素、Cu-Fe@C 的前驱体、Cu-Fe@C 的晶体结构进行分析,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,在 16.3° 和 22.4° 处有较强的衍射峰,分别对应于结晶纤维素 I 的 (110) 和 (200) 晶面^[12]。Cu-Fe@C 前驱体中纤维素和金属盐的特征吸收峰几乎完全消失,说明 MA 处理显著破坏了纤维素和金属盐的晶体结构。前驱体在氮气气氛下高温煅烧后,纤维素碳化成炭,铁和铜化合物被还原为氧化物和基本物质。30.1、35.4、43.1、56.9、62.5° 处的衍射峰对应 Fe_3O_4 立方结构的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面,与 Fe_3O_4 (JCPDS card 19-0629) 的衍射峰基本一致。43.3、50.5、74.2° 处的衍射峰分别对应于 Cu 的 (111)、(200)、(220) 晶面,与 Cu (JCPDS No.85-1326) 的衍射峰基本一致。30.1、35.4、43.0、56.9、62.5° 和 73.9° 处的衍射峰对应于 CuFe_2O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 和 (533) 晶面,这与 CuFe_2O_4 (JCPDS No.77-0010) 的衍射峰基本一致。XRD 分析结果表明,Cu-Fe@C 复合材料被成功制备。



1—纤维素;2—Cu-Fe@C 前驱体;3—Cu-Fe@C

图 1 纤维素、Cu-Fe@C 前驱体和 Cu-Fe@C 的 XRD 图

3.1.2 FESEM 分析

通过 FESEM 观察了各物质的形貌,结果如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b) 中可以看出,由于原纤维素高度结晶和致密的结构,呈现出相对光滑的表面和缠绕的条状结构。由图 2(c)、图 2(d) 中可以看

出,Cu-Fe@C前驱体的形貌表明MA在金属盐的帮助下有效地破坏了纤维素的致密结构,导致小颗粒的产生。由图2(e)、图2(f)中可以看出,Cu-Fe@C形貌中Fe和Cu基组分与炭紧密结合为稳定的复合材料。

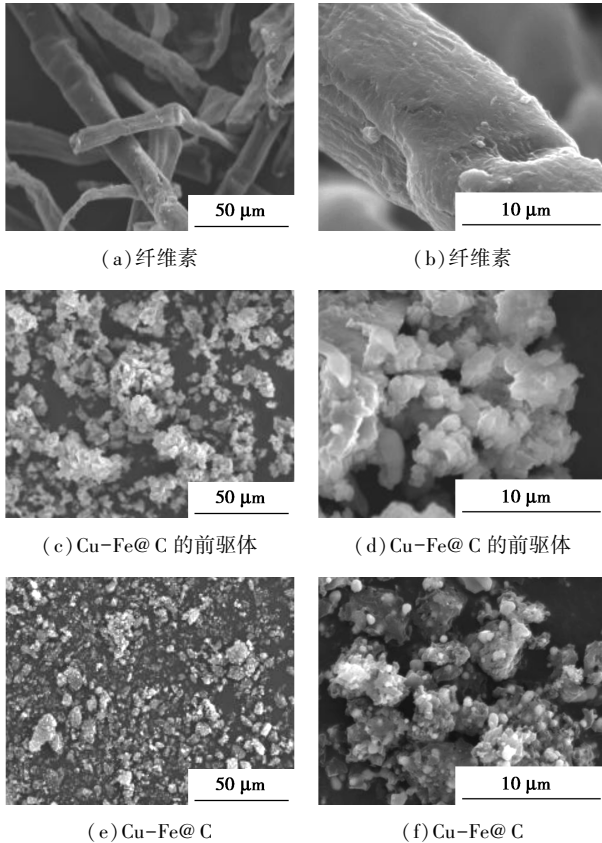
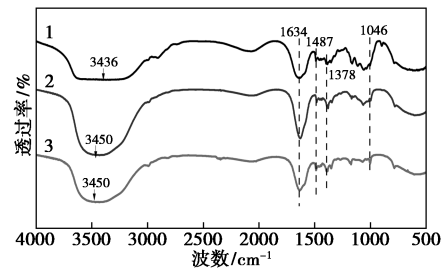


图2 纤维素、Cu-Fe@C的前驱体和Cu-Fe@C的FESEM图

3.1.3 FT-IR 分析

纤维素、Cu-Fe@C前驱体和Cu-Fe@C的FT-IR谱图如图3所示。由图3中可以看出,原纤维素在3436、1487、1378、1046 cm^{-1} 的特征峰分别对应O—H的伸缩振动、C—H的波段振动、C—H的变形振动和C—O的伸缩振动峰^[13]。在所有样品中,在1634 cm^{-1} 处的吸收峰为结合水的特征峰。由图3中谱线1可以看出,原纤维素中的O—H峰在3436 cm^{-1} 处;由图3谱线2、谱线3中可以看出,Cu-Fe@C的前驱体及其煅烧产物Cu-Fe@C的O—H峰移至3550 cm^{-1} 。O—H伸缩振动的峰值移到高波数,表明游离羟基增加,这是由于纤维素主链上分子间和分子内氢键断裂所致^[14]。结果表明,机械活化可以促进金属盐进入纤维素,与纤维素的羟基相互作用,从而有效破坏纤维素分子间和分子内的氢键。



1—纤维素;2—Cu-Fe@C前驱体;3—Cu-Fe@C

图3 纤维素、Cu-Fe@C前驱体和Cu-Fe@C的FT-IR图

3.1.4 XPS 分析

Cu-Fe@C复合材料的全扫描光谱、Fe 2p、Cu 2p和O 1s光谱如图4所示。由图4(a)可知,样品表面检测到的主要元素为C、O、Fe、Cu。从图4(b)中可以看出,723.5 eV和712.4 eV处的2个强吸附峰分别表明Fe 2p_{1/2}和Fe 2p_{3/2}的存在。经过分峰处理分别获得Fe²⁺和Fe³⁺的峰,证明Fe₃O₄的存在^[15]。从图4(c)中可以看出,933 eV和952.9 eV处明显的双峰表明存在Cu⁰,而在935.1 eV和955 eV处的2个峰表明Cu(II)的生成。此外,MA-Cu-Fe@C光谱的卫星峰表明存在丰富的Cu²⁺^[16]。从图4(d)中可以看出,在530.4、531.9 eV和533.5 eV处的峰分别对应于氧晶格(Fe—O)、表面羟基(O—H)的氧以及吸附的H₂O或CO₂的氧^[17]。结果与XRD分析结果一致。

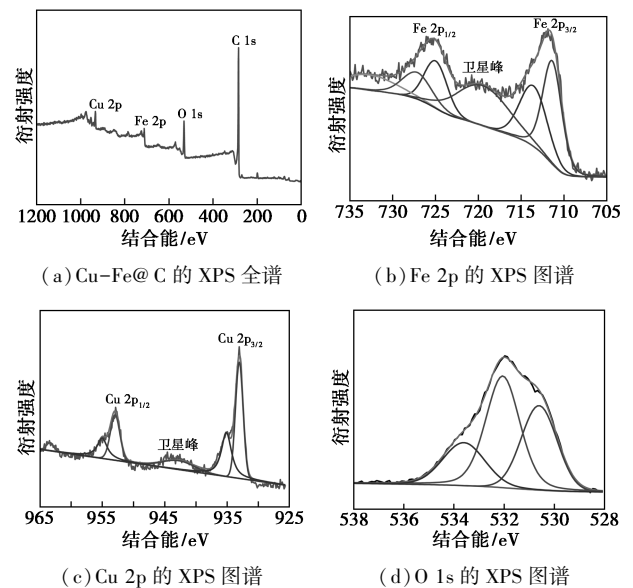


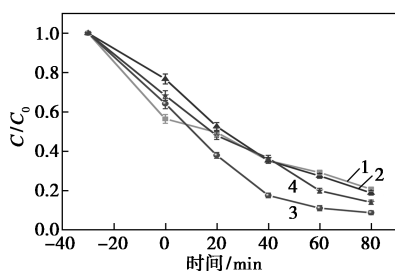
图4 Cu-Fe@C复合材料的XPS分析

3.2 Cu-Fe@C对硝基苯的光芬顿性能

3.2.1 初始pH对硝基苯降解的影响

pH对硝基苯降解的影响如图5所示。由图5

中可以看出, pH(3、5、7、9)对硝基苯的去除效率均达到 80.0%左右,说明 Cu-Fe@C 在较宽的 pH 范围内表现出了有效的催化活性。文献报道的最佳 pH 一般为酸性条件(大多最佳 pH=3)^[18-19],此时主要是 H⁺ 浓度增加促进了硝基苯的还原,此外产生的 [H]也具有还原硝基苯的能力^[18],但是本实验最佳反应 pH 为 7,反应 80 min 时的降解率为 87.9%,其次是 pH 为 9、5、3,降解率依次为 85.8%、81.1%、79.2%。之所以在低 pH 时硝基苯降解率有所降低,这是因为产生的·OH 部分被 H⁺ 捕获^[20]。当 pH 升高时, H₂O₂ 的分解速度加快,同时结合 Fe²⁺/Fe³⁺ 和 Cu⁺/Cu²⁺ 与 H₂O₂ 作用产生更多·OH。但是 pH 为 9 时,由于 Fe(OH)₃ 沉淀的生成会适当减慢 Fe²⁺/Fe³⁺ 的循环,从而降解速率有所降低。

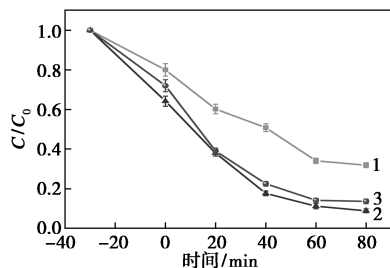


1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9

图 5 pH 对硝基苯降解的影响

3.2.2 催化剂质量浓度对硝基苯降解的影响

Cu-Fe@C 质量浓度对硝基苯去除的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,随着催化剂质量浓度从 0.3 g/L 增加到 0.5 g/L,硝基苯的降解效率显著提升,从 68.1% 提高到 87.9%。催化剂质量浓度对反应效率有正向影响,这是因为催化剂质量浓度的增加提供了更多的吸附和催化活性位点。当催化剂质量浓度继续增加到 0.8 g/L 时,硝基苯去除率略有减少,说明较高的催化剂质量浓度可以抑制活性自由基对硝基苯的快速降解,这主要是由于过量催化剂的传质阻力和清除作用^[21]。

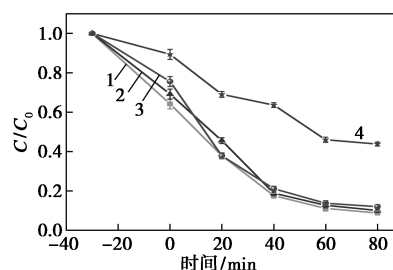


1—0.3 g/L; 2—0.5 g/L; 3—0.8 g/L

图 6 催化剂质量浓度对硝基苯降解的影响

3.2.3 硝基苯初始质量浓度对硝基苯降解的影响

硝基苯初始质量浓度对降解率的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着硝基苯质量浓度从 50 mg/L 增大到 500 mg/L,降解率从 91.1% 降低到 56.2%。这是由于异质结芬顿是发生在催化剂和溶液的边界区,通过同时吸附目标产物和 H₂O₂ 到催化剂的活性位点,通过与 H₂O₂ 作用产生·OH 去除污染物^[22]。所以在低质量浓度时,催化剂表面的活性位点足以同时吸附硝基苯和 H₂O₂,此时降解率最高。随着硝基苯质量浓度的增大,硝基苯和 H₂O₂ 出现了竞争吸附,导致 H₂O₂ 吸附量的减少,另外,反应中间体也会占据一定的活性位点,所以导致硝基苯去除率减小^[23]。

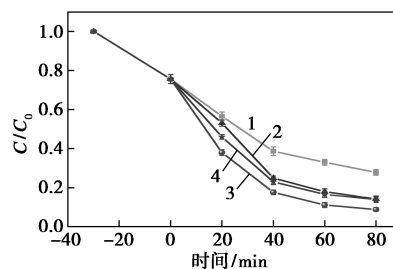


1—50 mg/L; 2—100 mg/L; 3—200 mg/L; 4—500 mg/L

图 7 硝基苯初始质量浓度对硝基苯降解的影响

3.2.4 H₂O₂ 浓度对硝基苯降解的影响

H₂O₂ 浓度对硝基苯降解效率的影响如图 8 所示。由图 8 中可以看出,当 H₂O₂ 的浓度从 16 mmol/L 增加到 64 mmol/L,硝基苯去除率从 72.2% 增加到 87.9%,表明光催化活化 H₂O₂ 产生的活性物种·OH 的数量直接影响 MB 的降解效率。然而,当 H₂O₂ 的浓度继续增加到 128 mmol/L, MB 的降解效率降低到 86.2%。这是由于过量的 H₂O₂ 捕获了·OH^[22]。



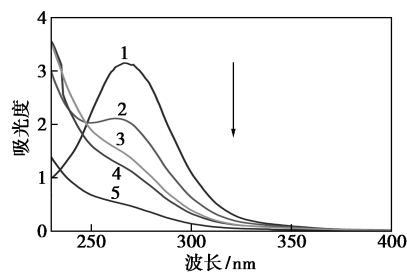
1—16 mmol/L; 2—32 mmol/L; 3—64 mmol/L; 4—128 mmol/L

图 8 H₂O₂ 浓度对硝基苯降解的影响

3.2.5 硝基苯的矿化率和降解产物初步分析

原始硝基苯溶液经过光芬顿降解后的紫外-可见吸收光谱如图 9 所示。由图 9 中可以看出,初始硝基苯在 267 nm 左右出现特征峰,随着光芬顿降

解,特征峰的吸收带不断减小,在 230 nm 左右出现新的特征峰^[3],随着反应时间的延长先增加后减少。表明硝基苯分解生成了副产物苯胺,且随着反应时间的延长副产物会有所降解。



1—0 min; 2—20 min; 3—40 min; 4—60 min; 5—80 min

图9 硝基苯在不同反应时间的紫外-可见光谱

硝基苯降解的矿化率随时间的变化情况如图 10 所示。从图 10 中可以看出,从 20 min 反应到 80 min,硝基苯的矿化率增加到 15.6%,说明硝基苯大部分被降解为小分子有机物,只有少部分被矿化;随着反应时间增加到 4 h,矿化率达到了 25%,这也与紫外全波长扫描结果相对应,硝基苯被降解的副产物主要为苯胺,随着反应时间的延长,苯胺也会被进一步降解为 CO_2 和 H_2O 。

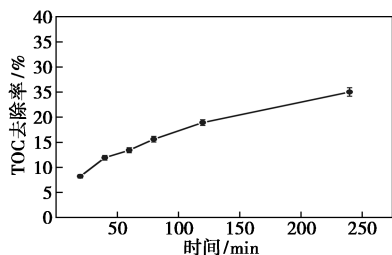


图 10 Cu-Fe@C 对硝基苯的矿化率

3.2.6 催化剂的重复使用实验

催化剂的重复实验用于评价材料的稳定性和经济适用性,催化剂重复 5 次后硝基苯的降解率如表 1 所示。由表 1 中可以看出,催化剂重复使用 5 次降解率仍然达 85% 以上,与第 1 次使用时的降解率相差 5%,说明催化剂在降解硝基苯过程中比较稳定,这也有利于实际应用中的分离回收和循环使用。

表 1 Cu-Fe@C 降解硝基苯的循环使用性能

循环次数	1	2	3	4	5
硝基苯去除率/%	91.1	90.3	89.5	88.7	86.0

4 结论

(1)通过机械活化预处理、一步煅烧法得到磁性复合材料 Cu-Fe@C, XRD、FESEM、FT-IR、XPS

分析结果表明,成功制备了结构稳定的 Cu-Fe@C。

(2)Cu-Fe@C 复合材料作为催化剂应用于光芬顿降解难处理的硝基苯废水,最佳反应条件为:初始质量浓度为 50 mg/L、溶液初始 pH=7、催化剂质量浓度为 0.5 g/L、 H_2O_2 浓度为 64 mmol/L,此时,硝基苯的降解率可达 91.1%。该催化剂可在较宽的 pH 范围内有效地降解硝基苯,降解副产物主要为苯胺,有利于进一步被矿化。

(3)催化剂循环使用 5 次后,对硝基苯的降解效率仍达 86% 以上,说明 Cu-Fe@C 复合材料的稳定性好,可重复利用。

参考文献

- [1] Wei T, Waqas M, Xiao K, *et al.* Effective degradation of refractory nitrobenzene in water by the natural 4-hydroxycoumarin under solar illumination [J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 199-205.
- [2] 王永红,焦纬洲,刘有智,等. RPB-Mn²⁺/H₂O₂/O₃ 处理硝基苯废水[J]. *现代化工*, 2016, 36(11): 98-101, 103.
- [3] Mu Y, Yu H, Zheng J, *et al.* Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 789-794.
- [4] 姚海瑞,张江华,徐欣,等. FeOOH 包覆纳米零价铁颗粒催化 Fenton 反应降解硝基苯 [J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(6): 1002-1007.
- [5] Li K, Zhao Y, Janik M J, *et al.* Facile preparation of magnetic mesoporous Fe₃O₄/C/Cu composites as high performance Fenton-like catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1383-1392.
- [6] Yang X, He J, Yang Q, *et al.* Cu(I)-doped Fe₃O₄ nanoparticles/porous C composite for enhanced H₂O₂ oxidation of carbamazepine [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 551: 16-25.
- [7] Cheng Y, Zhang Q, Fang C, *et al.* Synthesis of N-doped porous carbon materials derived from waste cellulose acetate fiber via urea activation and its potential application in supercapacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(6): A1231-A1238.
- [8] 孔德滨. 碳化细菌纤维素纳米杂化材料的制备及其电容性能研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- [9] Zhang Y, Qiu L, Yuan Y, *et al.* Magnetic Fe₃O₄@C/Cu and Fe₃O₄@CuO core-shell composites constructed from MOF-based materials and their photocatalytic properties under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 863-869.
- [10] Sun Y, Yang Z, Tian P, *et al.* Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 1-10.
- [11] Huang Z Q, Xie X L, Chen Y E, *et al.* Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, 11(1-2): 73-79.
- [12] Gan T, Zhang Y J, Su Y, *et al.* Esterification of bagasse cellulose with metal salts as efficient catalyst in mechanical activation-assisted solid phase reaction system [J]. *Cellulose*, 2017, 24(12): 5371-5387.

(下转第 132 页)

(3) 相同条件下, PVIm@ SiO₂、PAA@ SiO₂ 和 5% 醋酸溶液对模型油中 TPP-Ni 的脱除率分别为 7.6%、9.3% 和 1.6%。基于聚合物刷的结构特性和 Donnan 效应, PVIm@ SiO₂ 和 PAA@ SiO₂ 对 TPP-Ni 的脱除率远高于酸性脱镍剂。但由于 TPP-Ni 自身结构的共轭效应及其与配体间的空间位阻效应, 使得 PVIm@ SiO₂ 的脱镍率低于 PAA@ SiO₂。此外, 通过比较 OEP-Ni 和 TPP-Ni 的结合能可知, TPP-Ni 的化学性质更为稳定, 脱除较为困难。

参考文献

- [1] Ashtai M, Bayat M, Sattarin M. Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 300-306.
- [2] Chen F, Zhu Q, Xu Z, *et al.* Metal porphyrin adsorption onto asphaltene in pentane solution: A comparison between vanadyl and nickel etioporphyrins [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3592-3601.
- [3] Dechaine G P, Gray M R. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(5): 2795-2808.
- [4] Js R P, C B T, M H R, *et al.* Comprehensive petroporphyrin identification in crude oils using highly selective electron transfer reactions in MALDI-FTICR-MS [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 3899-3907.
- [5] Acevedo D, D'ella Camacho L F, Moncada J, *et al.* Electrochemically assisted demetallisation of model metalloporphyrins and crude oil porphyrinic extracts in emulsified media, by using active permeated atomic hydrogen [J]. *Fuel Guildford*, 2012, 92(1): 264-270.
- [6] Ma S, Cai Z, Zhou Y, *et al.* Synthesis of acrylic acid-allylpolylethoxy amino carboxylate copolymer and its application for removing calcium from crude oil [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(29): 24786-24791.
- [7] Ali M F, Abbas S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils [J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(7): 573-584.
- [8] Zhang Y, Bian T, Zhang Y, *et al.* Chelation resin efficient removal of Cu(II), Cr(III), Ni(II) in electroplating wastewater (Article) [J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018, 26(11): 765-776.
- [9] Wang S, Yang J, Xu X, *et al.* Influence of the microwave method on vanadium removal in crude oil [J]. *Petroleum Science & Technology*, 2009, 27(4): 368-378.
- [10] He X. A review on hazards of nickel and vanadium in crude oil and removal technologies [J]. *Shiyou Huagong Fushi Yu Fanghu*, 2012, 29(4): 1-4.
- [11] 楚喜丽, 沈明欢, 李本高. 脱金属剂对吡啶镍、吡啶钒模型油脱金属效果及规律的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2010, (9): 19-22.
- [12] 雷云秋. 镍钒吡啶化合物脱金属研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- [13] 孟杨. 重油中镍化合物的合成及脱金属助剂研究 [D]. 华东: 中国石油大学, 2013.
- [14] Xu J, Chen L, Geng T, *et al.* Spherical polymer brushes bearing imidazole groups as novel nickel remover for crude oil [J]. *Fuel*, 2018, 226: 47-53.
- [15] Geng T, Chen H, Xu J, *et al.* Removal of nicks from crude oil to water by two micro-sized core-shell particles bearing poly(N-vinyl pyrrolidone) [J]. *Fuel*, 2019, 245: 181-187.
- [16] 陈丽妹. 带有咪唑基的球形聚合物刷的合成及其应用于原油脱镍的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [17] Milordov D V, Usmanova G S, Yakubov M R, *et al.* Comparative analysis of extractive methods of porphyrin separation from heavy oil asphatenes [J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2013, 49(3): 232-238.
- [18] Banda-Cruza E E, Padrón-Ortega S I, Gallardo-Rivasa N V, *et al.* Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2016, 34(8): 732-738.
- [19] Holland J P, Vasdev N. Charting the mechanism and reactivity of zirconium oxalate with hydroxamate ligands using density functional theory: Implications in new chelate design [J]. *Dalton transactions (Cambridge, England; 2003)*, 2014, 43(26): 9872-9884.
- [20] Wang X Q, Li S Y, Zhao L, *et al.* A DFT and TD-DFT study on electronic structures and UV-spectra properties of octaethylporphyrin with different central metals (Ni, V, Cu, Co) [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(2): 532-540. ■
- [13] Lu Q, Zhang Y J, Hu H Y, *et al.* In situ synthesis of a stable Fe₃O₄@ Cellulose nanocomposite for efficient catalytic degradation of methylene blue [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2): 275.
- [14] Hu H Y, Zhang Y J, Liu X P, *et al.* Structural changes and enhanced accessibility of natural cellulose pretreated by mechanical activation [J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(2): 453-464.
- [15] Li K, Zhao Y, Janik M J, *et al.* Facile preparation of magnetic mesoporous Fe₃O₄/C/Cu composites as high performance Fenton-like catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1383-1392.
- [16] Ren B, Miao J, Xu Y, *et al.* A grape-like N-doped carbon/CuO-Fe₂O₃ nanocomposite as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst in methylene blue degradation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118143.
- [17] Zhao Y, Song M, Cao Q, *et al.* The superoxide radicals' production via persulfate activated with CuFe₂O₄@ Biochar composites to promote the redox pairs cycling for efficient degradation of o-nitrochlorobenzene in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 122887.
- [18] Jiang B, Lu Z, Liu F, *et al.* Inhibiting 1,3-dinitrobenzene formation in Fenton oxidation of nitrobenzene through a controllable reductive pretreatment with zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 258-265.
- [19] 左小梅. 超声波—光芬顿联合降解硝基苯的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [20] Duan H, Liu Y, Yin X, *et al.* Degradation of nitrobenzene by Fenton-like reaction in a H₂O₂/schwertmannite system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 873-879.
- [21] 殷炜昭. 零价铁及其与微生物协同体系修复硝基苯污染地下水 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [22] Sun Y, Yang Z, Tian P, *et al.* Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 1-10.
- [23] Sun Liang, Song Haiou, Li Qiang, *et al.* Fe/Cu bimetallic catalysis for reductive degradation of nitrobenzene under oxic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 366-374. ■

(上接第 127 页)