

铁氮共掺杂生物炭活化 H_2O_2 去除对硝基苯酚的研究

李 琦^{1,2*}, 古 雪¹, 鲁雪芹¹, 张桂森¹, 王 兵^{1,2}

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 四川省环境污染防治与环境安全重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要:以自然界中广泛存在且廉价易得的松针作为生物炭的前驱体,采用高温热解法制备了铁掺杂生物炭(Fe-BC)和铁氮共掺杂生物炭(Fe-N1-BC、Fe-N2-BC和Fe-N3-BC),并将其用于活化 H_2O_2 去除水体中的对硝基苯酚(PNP)。考察了 H_2O_2 浓度、污染物质量浓度、材料投加质量浓度、初始pH以及温度等因素对PNP去除率的影响。结果表明,Fe-BC、Fe-N1-BC、Fe-N2-BC、Fe-N3-BC体系 $\cdot OH$ 浓度为9.2、10.24、12.4、13.62 $\mu mol/L$,PNP的去除率分别为45.36%、60%、75.98%和77.72%,体系的 $\cdot OH$ 浓度越高PNP的去除率也越高,Fe-N3-BC对PNP表现出最高的催化降解性能。对PNP去除的最佳影响因素为: H_2O_2 浓度为0.15 mol/L,PNP质量浓度为10 mg/L、催化剂投加质量浓度为0.25 g/L、溶液初始pH=5.48和溶液温度为25°C。

关键词:铁氮共掺杂生物炭;Fenton催化剂;PNP催化氧化;Fe(III)/Fe(II)循环;活性氮

中图分类号:TQ426;O643.32-2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0128-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.024

Removal of *p*-nitrophenol by iron-nitrogen co-doped biochar activated H_2O_2

LI Xi^{1,2*}, GU Xue¹, LU Xue-qin¹, ZHANG Gui-sen¹, WANG Bing^{1,2}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Sichuan Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Prevention-Control and Environmental Safety, Chengdu 610500, China)

Abstract: Iron-doped biochar (Fe-BC) and iron-nitrogen co-doped biochar (Fe-N1-BC, Fe-N2-BC, and Fe-N3-BC) are prepared via a high-temperature pyrolysis method by using pine needles, which are widely available in nature, cheap and easy to obtain, as the precursors of the biochar, and used to activate H_2O_2 for the removal of *p*-nitrophenol (PNP) from water. The effects of H_2O_2 concentration, pollutant mass concentration, material injection mass concentration, initial pH, and temperature on PNP removal are investigated. The results show that the removal rates of PNP are 45.36%, 60%, 75.98%, and 77.72% respectively in Fe-BC, Fe-N1-BC, Fe-N2-BC, and Fe-N3-BC systems with $\cdot OH$ concentrations of 9.2, 10.24, 12.4, and 13.62 $\mu mol \cdot L^{-1}$, respectively. The higher the concentration of $\cdot OH$, the higher the removal rate of PNP. Fe-N3-BC shows the highest catalytic degradation performance for PNP. The optimal factors for the removal of PNP are as follows: H_2O_2 concentration is 0.15 mol $\cdot L^{-1}$, the mass concentration of PNP is 10 mg $\cdot L^{-1}$, the mass concentration of catalyst added is 0.25 g $\cdot L^{-1}$, the initial pH of the solution is 5.48, and solution temperature is 25°C.

Key words: Fe-N co-doped biochar; Fenton catalyst; catalytic oxidation of *p*-nitrophenol; Fe(III)/Fe(II) cycle; reactive nitrogen

对硝基苯酚(PNP)是一种酚类化合物,广泛应用于石油化工、农药、医药、燃料等行业^[1]。PNP具有高毒性、致癌性和生物累积性^[2],被列为欧洲经济共同体(EEC)危险污染物清单和美国环境保护署(EPA)优先污染物清单^[3]。高级氧化法(AOPs)因其可高效去除难降解有机物而被广泛熟知^[4]。与AOPs相比,芬顿法(Fenton)具有成本低、高效、环境友好等优点,但传统Fenton存在Fe(III)/Fe(II)循环效率低产生大量含铁污泥的弊端^[5]。

如何提高Fe(III)/Fe(II)循环效率以及减少铁污泥成为了科研人员亟待解决的难题。生物炭具有的高孔隙率和丰富的表面官能团可作为金属负载的载体高效降解污染物^[5-7],松针来源广泛、成本低廉且具有发达的孔道结构,是制备生物炭的良好原材料^[8]。将具有催化活性的铁负载在生物炭等载体上可有效减少铁的损失^[9],Qin等^[10]发现水热碳材料可促进液相中可溶性铁离子循环,前期研究也发现nZVI负载生物炭(BC)可促进液相中Fe(III)/

收稿日期:2023-10-23;修回日期:2024-03-07

基金项目:油气田应用化学四川省重点实验室开放基金(YQKF202005);四川省科学技术厅青年基金(2023NSFSC0842)

作者简介:李琦(1987-),女,博士,副研究员,研究方向为环境污染修复、土壤环境化学,通讯联系人,lixixi@swpu.edu.cn。

Fe(II)循环高效降解污染物对硝基苯酚(PNP)^[11],此外,研究人员通过杂原子掺杂提高碳材料的催化活性。如氮掺杂能在碳结构中产生新的缺陷和活性位点^[12],Zhong等^[13]发现氮掺杂生物炭可通过活化过硫酸盐(PMS)加速盐酸四环素的降解。铁氮共掺杂生物炭(Fe-N-BC)因具有大量含氧官能团、石墨结构,在环境污染治理领域受到广泛关注^[14]。Fe-N-BC可通过活化过硫酸盐(PMS)实现污染物的快速降解^[15],吸附还原络合态Cr(VI)^[16]。这些研究主要关注材料的吸附和Fe⁰的还原作用。目前,关于活性氮对H₂O₂的催化强化机制未见报道,N掺杂提高Fe(III)/Fe(II)循环效率少有研究。笔者采用炉高温热解方法制备出了Fe-N-BC催化剂,探究了不同氮掺杂量的催化剂活化H₂O₂对PNP去除率的影响以及催化强化机制。

1 材料与试剂

1.1 仪器及试剂

管式炉(GSL-1200X);pH计(PHS-3S);高效液相色谱仪(LC-20A);紫外分光光度计(UV-1800)。

30%过氧化氢,上海凌峰化学试剂有限公司生产;盐酸,上海国药集团化学试剂有限公司生产;FeCl₃·6H₂O、双氰胺(DCD)、水杨酸、碘化钾、乙醇、叔丁醇、对硝基苯酚(PNP)、1,10-邻菲罗啉、盐酸羟胺、甲醇(梯度级)、六次甲基四胺、氢氧化钠、硫酸,成都科隆化学品有限公司生产。本实验所有药品和溶剂均为分析纯及以上级别。新鲜松针产自长白山。

1.2 实验材料与方法

1.2.1 催化剂的制备

松针前驱体的准备:松针剪成小段之后用去离子水洗涤3次,放入干燥箱70℃干燥,然后将松针破碎成粉末过100目筛,储存待用。

Fe-N-BC复合材料的制备:首先在烧杯中加入60 mL去离子水和一定量的松针粉末,加热搅拌20 min(温度为40℃、转速为700 r/min)。其次,在烧杯加入一定量的DCD和FeCl₃·6H₂O继续搅拌10 h,使Fe源、N源与松针粉末充分混合均匀,然后将不同组分的混合物置于80℃烘箱烘干,即可得到4种不同的前驱体,备用。最后,将前驱体置于高温热解管式炉中N₂气氛下700℃热解1 h,升温速率为6℃/min。热解后,将样品用无水乙醇和去离子水各洗涤3次,置于真空干燥箱中干燥,备用。

将m(生物炭):m(DCD)分别为1:1、1:2和1:3的催化剂记作Fe-N1-BC、Fe-N2-BC和Fe-N3-BC。相同制备条件下的不掺杂氮的催化剂记作Fe-BC。

1.2.2 催化降解实验

(1) 催化降解实验

在无额外光源照射的室温条件下模拟废水中PNP的降解。将40 mL的PNP质量浓度为20 mg/L的溶液置于离心管中,加入10 mg Fe-N-BC系列催化剂和80 μL 0.1 mol/L的H₂O₂。分别在0、3、5、10、30、60 min去除悬浮液(1.6 mL),经0.22 μm有机滤头过滤后,取1 mL装入200 μL的乙醇试管内终止反应。用高效液相色谱仪(Sepax GP-C18,日本津岛)测定PNP质量浓度,流动相甲醇和水体积比为60:40,控制流速为1 mL/min,样品进样量为10 μL,柱温箱温度恒定为30℃,波长为320 nm。PNP去除率的计算式为:

$$R = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中:R为PNP去除率;C₀为PNP初始质量浓度,C_t为PNP在t时刻的质量浓度。

(2) 影响因素探究

H₂O₂浓度:将10 mg/L的PNP溶液放于离心管后,加入10 mg Fe-N3-BC催化剂和80 μL不同浓度的H₂O₂(0、0.05、0.1、0.15、0.2 mol/L),启动反应进行降解实验。

初始PNP质量浓度:将不同质量浓度的PNP(10、20、50、80 mg/L)溶液放于离心管后,加入10 mg Fe-N3-BC催化剂和80 μL 0.1 mol/L的H₂O₂,启动反应进行降解实验。

材料投加量:将10 mg/L的PNP溶液放于离心管后,分别加入不同质量(8、10、12、16 mg) Fe-N3-BC催化剂和80 μL 0.1 mol/L的H₂O₂,启动反应进行降解实验。

溶液初始pH:将10 mg/L的PNP溶液放于离心管后,用0.1 mol/L的NaOH和HCl调整溶液的pH为3、7、9、11后,加入10 mg Fe-N3-BC催化剂和80 μL 0.1 mol/L的H₂O₂,启动反应进行降解实验。

1.2.3 Fe-N-BC/H₂O₂体系中·OH的测定

水杨酸(SA)与羟基自由基(·OH)反应生成2,5-DHBA(2,5-二羟基苯甲酸)、2,3-DHBA(2,5-二羟基苯甲酸)和邻苯二酚,其中产生的邻苯二酚的量较少,通常可以忽略^[17]。溶液中的2,5-DHBA和2,3-DHBA采用HPLC法测定,流动相甲醇和水体积比为60:40,流速为1.0 mL/min,柱温为30℃,

波长设置为 300 nm。

1.2.4 材料表征

利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对 Fe-N3-BC 和 Fe-BC 的表观形貌进行分析;利用 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对 Fe-N3-BC 和 Fe-BC 2 种材料中元素、表面化学形态进行分析。

1.2.5 机理实验

(1) 活性氧化剂抑制实验

将 40 mL 含 PNP (10 mg/L) 的溶液置于 100 mL 离心管中,分别加入 10 mg Fe-N-BC,添加叔丁醇 (1 mol/L)、1,4-对苯醌 (20 mmol/L)、组氨酸 (100 mmol/L) 作为活性氧物种抑制剂。将离心管置于摇床上振荡,待反应 3、5、10、30 min 和 60 min 后取 1.5 mL 溶液于液相色谱瓶中测定 PNP 质量浓度。

(2) PNP 矿化率和降解途径

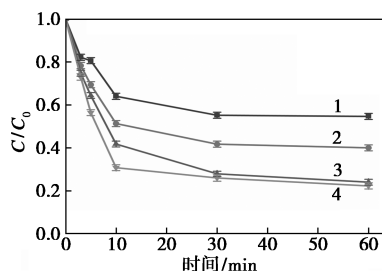
TOC 测定实验:在 250 mL 锥形瓶中进行 TOC 测定实验。其中 PNP 质量浓度为 50 mg/L,材料投加量为 40 mg。将锥形瓶放置摇床内 (转速设置 140 r/min),待反应 3、5、10、30 min 和 60 min 后取 25 mL 溶液过滤于比色管中进行 TOC 测定。

GC-MS 分析:样品经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进行 GC-MS 分析 (7890A-5975C, 中国上海)。

2 结果与分析

2.1 铁氮共掺杂生物炭催化剂对 PNP 的去除效果

Fe-BC 和 Fe-N-BC 系列催化剂对 PNP 的降解效果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,当使用 Fe-BC 时,60 min 后的降解率为 45.36%,根据以往研究证实了铁掺杂生物炭可以活化降解有机物^[18]。而 Fe-N1-BC、Fe-N2-BC 和 Fe-N3-BC 对 PNP 的去除率分别为 60%、75.98% 和 77.72%,均高于 Fe-BC,说明铁氮共掺杂之后的生物炭材料可以更高效地去除污染物。Fe-BC、Fe-N1-BC、Fe-N2-BC 和



1—FeBC; 2—Fe-N1-BC; 3—Fe-N2-BC; 4—Fe-N3-BC

图 1 不同体系中材料对 PNP 的去除效果

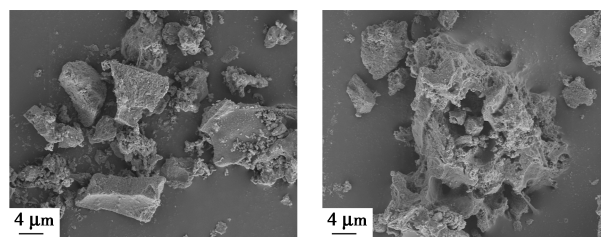
Fe-N3-BC 4 种材料在溶液中 $\cdot\text{OH}$ 浓度变化情况如表 1 所示。由表 1 可知,反应 60 min 后,Fe-N3-BC 产生的 $\cdot\text{OH}$ (13.6 $\mu\text{mol/L}$) 明显高于 Fe-N2-BC (12.4 $\mu\text{mol/L}$) 和 Fe-N1-BC (10.24 $\mu\text{mol/L}$);特别是 Fe-BC 反应 60 min 时也检测到较多量的 $\cdot\text{OH}$ (9.2 $\mu\text{mol/L}$),这是因为 Fe-BC 体系发生芬顿反应从而产生 $\cdot\text{OH}$ ^[5]。

表 1 不同不同体系 $\cdot\text{OH}$ 浓度变化

不同体系	FeBC	Fe-N1-BC	Fe-N2-BC	Fe-N3-BC
$\cdot\text{OH}$ 浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	9.2	10.24	12.4	13.6

结合图 1 和表 1 可知, $\cdot\text{OH}$ 是降解 PNP 的重要因素,综上所述。由于材料 Fe-N3-BC 对 PNP 的去除率优于其他 3 种材料,因此选用 Fe-N3-BC 进行后续实验。

通过 SEM (放大 5 000 倍) 分别检测分析了 Fe-BC 和 Fe-N3-BC 2 种材料,结果如图 2 所示。从图 2 可知,制备的 Fe-BC 材料表面仍保留了大部分原始生物炭的光滑结构但也存在凹陷,相比之下 Fe-N3-BC 的表面明显存在更多不规则的折叠状的凹陷孔径结构,这与 Li 等^[19]的观察结果一致,而这些特殊的孔径结构能通过更多的活性位点加速污染物的降解^[20]。由此可知,N 掺杂会使材料形成多孔结构以提供更多的反应活性位点。



(a) Fe-BC

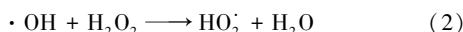
(b) Fe-N3-BC

图 2 不同材料的 SEM 图

2.2 Fe-N-BC 对 PNP 去除的影响因素探究

H_2O_2 浓度对 PNP 的降解的影响如图 3 (a) 所示。有研究指出,在不添加氧化剂时污染物的去除过程可以作为材料在反应过程中的吸附^[21],从图 3 (a) 中可以看出,当 H_2O_2 浓度为 0 mol/L 时,Fe-N3-BC 对 PNP 的吸附率为 23.65%;随着 H_2O_2 浓度的升高,体系中的活性氧物种会随之增多,从而使得 Fe-N3-BC 去除率随之增加。但 H_2O_2 浓度从 0.15 mol/L 增大到 0.2 mol/L 时,Fe-N3-BC 对 PNP 的去除率没有明显提高,且反应速率常数也从 0.022 9 降低到 0.017 4 min^{-1} ,说明过高的 H_2O_2 浓

度也会消耗·OH,从而影响污染物降解^[22-23],反应式为:



初始污染物质量浓度(10~80 mg/L)对PNP降解的影响如图3(b)所示。从图3(b)中可以看出,随着PNP初始质量浓度的增加,降解率呈现不断下降的趋势,10 mg/L去除率为86.7%,80 mg/L去除率为42.8%。这是因为污染物的质量浓度过高,材料表面的活性位点会被过量吸附、竞争和占据^[24],降解的反应活性位点减少,从而对污染物的去除造成影响^[20],并且初始质量浓度为10 mg/L和20 mg/L的降解速率(0.021 min⁻¹和0.018 8 min⁻¹)明显大于50 mg/L和80 mg/L(0.007 4 min⁻¹和0.003 1 min⁻¹)。由此确定后续实验PNP质量浓度选取10 mg/L。

Fe-N3-BC投加质量浓度对PNP降解的影响如图3(c)所示。ROS产生量、Fe³⁺的还原和污染物的降解效率与催化剂浓度密切相关^[25]。从图3(c)中可以看出,随着Fe-N3-BC投加量的增大,PNP的降解率从70.7%上升到80.54%,这是因为更多的活性位点被催化剂所提供;催化剂投加质量浓度为0.25 g/L时PNP的降解率为78.08%,与投加质量浓度为0.4 g/L相比,PNP的降解率只有2%的提升。以往研究表明,催化剂投加量超过一定值会使

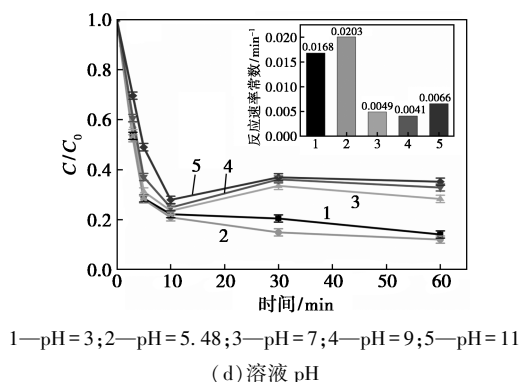
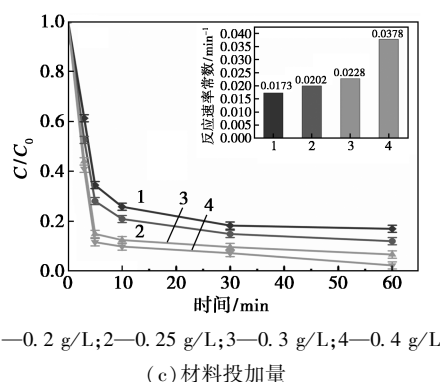
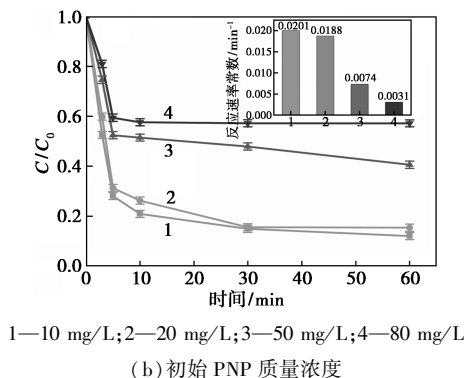
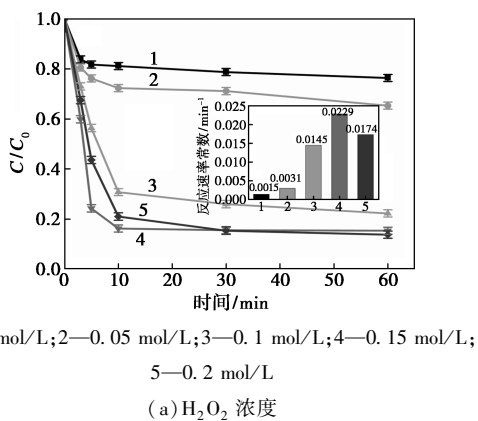


图3 不同影响因素对Fe-N3-BC催化H₂O₂降解PNP的影响

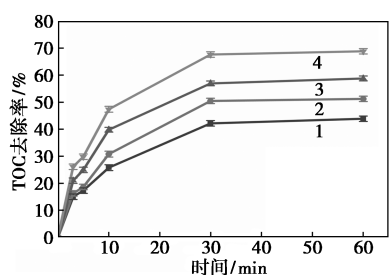
生成的·OH更有可能被H₂O₂消除^[20,23],从而污染物的去除率不再增加^[13]。过量的Fe²⁺与溶液中的·OH发生反应使污染物去除率降低^[11]。综合考虑催化剂成本的节约,选择催化剂投加质量浓度为0.25 g/L进行后续实验探究。

Fe-N3-BC在不同pH条件范围内对PNP降解情况如图3(d)所示。从图3(d)中可以看出,在酸性条件时,类Fenton反应产生的·OH会降解有机污染物,因此PNP去除率能达到85%^[26],与此同时,酸性条件会加速Fe³⁺还原为Fe²⁺^[27],但是过低或过高的溶液pH都不利于·OH的产生^[28],如pH=3时的降解率小于pH=5.48的降解率,因为在过酸性条件下,溶液中过量的H⁺会捕获·OH^[29]。pH初始值达9和11时,降解效率受到抑制,因为在强碱条件下溶液中的Fe³⁺会形成Fe(OH)₃沉淀,Fe³⁺到Fe²⁺之间的还原反应受到阻碍,导致活性位点和·OH的含量减少,从而影响其降解效率^[30]。

2.3 PNP矿化率和降解途径

4种不同体系的TOC矿化情况如图4所示。

从图4中可以看出,TOC的去除速率与PNP的降解速率基本保持一致,在30 min左右达到平衡。反应60 min后,4种材料的TOC的去除率为Fe-



1—FeBC; 2—Fe-N1-BC; 3—Fe-N2-BC; 4—Fe-N3-BC

图 4 Fe-N3-BC 体系的 TOC 去除率

N3-BC (69.18%) > Fe-N2-BC (58.82%) > Fe-N1-BC (50.95%) > Fe-BC (43.89%), 氮掺杂后材料的 TOC 去除率上升, 随着氮掺杂量的增高, TOC 的去除率也随之增高, 但高氮掺杂量也不会使 TOC 的去除率达到 100%, 表明材料在反应过程中会生成其他中间体。结果与以前的研究结果相似, 即 TOC 降解可以产生许多其他副产品, 导致低矿化效率^[30]。

通过 GC-MS 测定了 Fe-N3-BC 材料对 PNP 降解过程, 从而推测出降解路径和中间体, 如图 5 所示。在活化降解 PNP 过程中引发其降解的主要氧化剂是 $\cdot\text{OH}$ ^[31], $\cdot\text{OH}$ 不仅能攻击 $-\text{OH}$ 基的邻位或对位生成 4-硝基儿茶酚、草酸等中间产物, 供电子基团可增加邻位及对位的电子云密度, 随着反应持续进行, 最终转变为硝酸根 (NO_3^-)、 CO_2 和 H_2O 等物质。除此之外, Fe-N3-BC 能将 PNP 反硝化, 导致降解过程中 $-\text{NO}_2$ 的累积, 吸电子基 NO_2 会钝化苯环并与 OH 基一同攻击 OH 基的邻位和对位生成对苯二酚, 而后被 $\cdot\text{OH}$ 氧化成对苯醌, 接着在 $\cdot\text{OH}$ 的进一步攻击下发生芳环开环反应, 氧化为草酸和反丁烯二酸等中间产物。开环后生成的羧酸可与 Fe^{3+} 生成络合物生成配体, 进一步被氧化成 CO_2 和 H_2O , NO_2^- 则被氧化为 NO_3^- 。

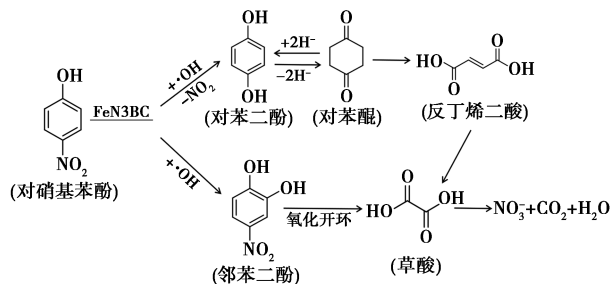
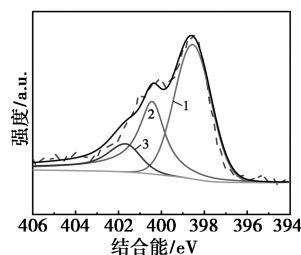


图 5 Fe-N3-BC 降解 PNP 的可能路径

2.4 活性氮对铁氮共掺杂生物炭催化降解酚的强化机制

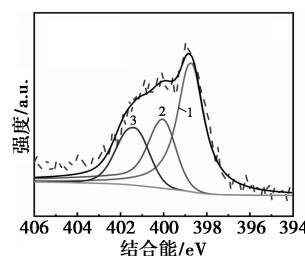
利用了 XPS 分析了反应前后 Fe-N3-BC 的化

学成分变化, 结果如图 6 所示。从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出, 反应前后 Fe-N3-BC N1s 的分峰均由吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 3 种活性氮组成。吡啶 N 不仅能提高材料的催化活性^[32], 还能通过非自由基途径降解污染物^[7]。除此之外, 其还有孤电子对和高电负性, 可与碳形成活性 C-N 催化位点^[33], 反应后吡啶 N 和吡咯 N 质量分数都有所降低, 转化



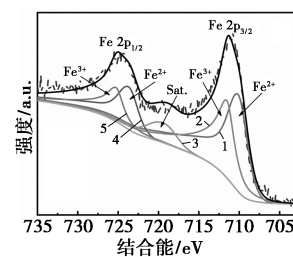
1—吡啶 N (53.22%); 2—吡咯 N (31.74%); 3—石墨 N (15.04%)

(a) 反应前 N1s



1—吡啶 N (49.52%); 2—吡咯 N (29.37%); 3—石墨 N (21.11%)

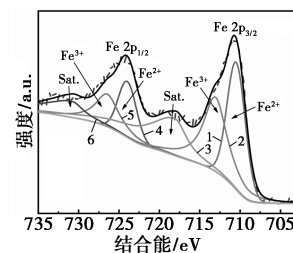
(b) 反应后 N1s



1—Fe 2P_{3/2} Fe²⁺; 2—Fe 2P_{3/2} Fe³⁺; 3—Sat.;

4—Fe 2P_{1/2} Fe²⁺; 5—Fe 2P_{1/2} Fe³⁺; 6—Sat.

(c) 反应前 Fe2p



1—Fe 2P_{3/2} Fe²⁺; 2—Fe 2P_{3/2} Fe³⁺; 3—Sat.;

4—Fe 2P_{1/2} Fe²⁺; 5—Fe 2P_{1/2} Fe³⁺; 6—Sat.

(d) 反应后 Fe2p

图 6 Fe-N3-BC 的 XPS 分析

为了石墨 N, 这使生物炭复合材料中存在更多的缺陷 N 边或位点供 H_2O_2 使用^[34]。从图 6(c) 和图 6(d) 中可以看出, 在 712.0 eV 和 724.0 eV 处出现 2 个尖峰分别对应于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}, 并且 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的峰都同时存在 (713.6、735.35、710.6、725.677 eV), 证明 Fe-N3-BC 中的铁以氧化态的形式存在。反应后的 Fe^{3+} 质量分数从 44.04% 增加到 49.5%, Fe^{2+} 质量分数从 55.96% 降低到 50.5%, 证明该降解过程中涉及了 Fe 价态变化以及经过 Fe(III)/Fe(II) 的快速循环, 更多的 Fe^{3+} 残留在材料表面^[19]。

3 结论

(3) Fe-N3-BC 复合材料体系中氮掺杂量越多, 每个体系的 $\cdot OH$ 浓度越高, PNP 的去除率也越高, 因此 Fe-N3-BC 对 PNP 表现出最好的催化降解性能。

(2) Fe-N3-BC 活化 H_2O_2 高效去除 PNP 的最佳影响因素为: H_2O_2 浓度为 0.15 mol/L、PNP 质量浓度为 10 mg/L、催化剂投加质量浓度为 0.25 g/L、溶液初始 pH=5.48 和溶液温度为 25℃。

(3) Fe(III)/Fe(II) 循环体系中 Fe-N3-BC 降解 PNP 的速度最快, 结合 XPS 分析可知, 活性氮在 Fe-N3-BC 催化降解 PNP 中起了强化作用, 反应前后吡啶 N 和吡咯 N 质量分数分别降低了 4.49% 和 3.12%, 即吡啶 N 和吡咯 N 强化了 Fe-N3-BC 降解 PNP 的过程。

(4) 通过高温热解制备的 Fe-N3-BC 材料具有高效去除污染的特点, 是一种适合于催化反应的碳基复合材料。同时其掺杂氮的低成本也为去除水污染中的有机物提供了新的发展方向。

参考文献

- [1] Roy K, Moholkar V S. p-nitrophenol degradation by hybrid advanced oxidation process of heterogeneous Fenton assisted hydrodynamic cavitation: Discernment of synergistic interactions and chemical mechanism[J]. Chemosphere, 2021, 283:9.
- [2] Zhang M, Chen X Q, Zhou H, et al. Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate[J]. Chem Eng J, 2015, 264:39-47.
- [3] Kuosa M, Laari A, Solonen A, et al. Multicomponent reaction kinetics for the ozonation of p-nitrophenol and its decomposition products under acidic conditions at constant pH[J]. Chem Eng Sci, 2009, 64(10):2332-2342.
- [4] 柳佳鹏. 铁炭复合材料的制备及其催化降解对硝基苯酚性能研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2021.
- [5] Munoz M, De Pedro Z M, Casas J A, et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—A review[J]. Appl Catal B-Environ, 2015, 176:249-265.
- [6] Ding L Z, Wang Y H, Tong L Z, et al. N-doped biochar-catalyzed dechlorination of carbon tetrachloride in sulfide-containing aqueous solutions: Performances, mechanisms and pathways[J]. Water Res, 2022, 223:11.
- [7] Li X M, Xu J L, Yang Z L. Efficient oriented interfacial oxidation of petroleum hydrocarbons by functionalized Fe/N co-doped biochar-mediated heterogeneous Fenton for heavily contaminated soil remediation[J]. Chem Eng J, 2022, 450:18.
- [8] 袁帅, 赵雪松, 王丽, 等. 磁性松塔/松针基活性炭的制备及对 Pb^{2+} 吸附性能研究[J]. 内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院; 内蒙古自治区沙生灌木资源纤维化和能源化开发利用重点实验室; 内蒙古农业大学机电工程学院, 2022, 51(6): 1675-1680.
- [9] Fan X L, Cao Q Q, Meng F Y, et al. A Fenton-like system of biochar loading Fe-Al layered double hydroxides (FeAl-LDH@BC)/ H_2O_2 for phenol removal[J]. Chemosphere, 2021, 266:9.
- [10] Qin Y X, Zhang L Z, An T C. Hydrothermal carbon-mediated fenton-like reaction mechanism in the degradation of alachlor: Direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe(III)[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(20):17116-17125.
- [11] 李琦, 李航, 王兵, 赵庆宇, 刘丹妮, 张凡. 含持久性自由基的纳米铁生物炭降解 PNP 的研究[J]. 西南石油大学化学化工学院; 四川省环境污染防治与环境安全重点实验室, 2022, 45(A1):35-40.
- [12] Yu J N, Zhu Z L, Zhang H, et al. Persistent free radicals on N-doped hydrochar for degradation of endocrine disrupting compounds[J]. Chem Eng J, 2020, 398:10.
- [13] Zhong Q F, Lin Q T, He W J, et al. Study on the nonradical pathways of nitrogen-doped biochar activating persulfate for tetracycline degradation[J]. Sep Purif Technol, 2021, 276:9.
- [14] Qiu Y W, Xu X Y, Xu Z B, et al. Contribution of different iron species in the iron-biochar composites to sorption and degradation of two dyes with varying properties[J]. Chem Eng J, 2020, 389:9.
- [15] Xu L, Fu B R, Sun Y, et al. Degradation of organic pollutants by Fe/N co-doped biochar via peroxymonosulfate activation: Synthesis, performance, mechanism and its potential for practical application[J]. Chem Eng J, 2020, 400:12.
- [16] Zhang Y T, Liu N, Yang Y D, et al. Novel carbothermal synthesis of Fe, N co-doped oak wood biochar (Fe/N-OB) for fast and effective Cr(VI) removal[J]. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp, 2020, 600:9.
- [17] Ribeiro R S, Silva A M T, Figueiredo J L, et al. The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide[J]. Carbon, 2013, 62:97-108.
- [18] Li X, Jia Y, Zhang J J, et al. Efficient removal of tetracycline by H_2O_2 activated with iron-doped biochar: Performance, mechanism, and degradation pathways[J]. Chin Chem Lett, 2022, 33(4):

- 2105–2110.
- [19] Li X, Jia Y, Zhou M H, *et al.* High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts via persulfate activation [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 397: 11.
- [20] Qu S, Yuan Y F, Yang X N, *et al.* Carbon defects in biochar facilitated nitrogen doping: The significant role of pyridinic nitrogen in peroxymonosulfate activation and ciprofloxacin degradation [J]. *Chem Eng J*, 2022, 441: 11.
- [21] Li L, Lai C, Huang F L, *et al.* Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides [J]. *Water Res*, 2019, 160: 238–248.
- [22] Li S, Tang J C, Wang L, *et al.* Carbon coating enhances single-electron oxygen reduction reaction on nZVI surface for oxidative degradation of nitrobenzene [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 770: 13.
- [23] 张晨. 铁络合类芬顿反应降解水中典型有机物的研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
- [24] Deng J M, Dong H R, Zhang C, *et al.* Nanoscale zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 202: 130–137.
- [25] Liu S Y, Lai C, Li B S, *et al.* Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of *p*-nitrophenol by sulfur-doped ordered mesoporous carbon [J]. *Chem Eng J*, 2020, 384: 10.
- [26] Lian T T, Huang C, Liang F, *et al.* Simultaneously providing iron source toward electro-fenton process and enhancing hydrogen peroxide production via a Fe₃O₄ nanoparticles embedded graphite felt electrode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11 (49): 45692–45701.
- [27] Zhou T, Zou X L, Wu X H, *et al.* Synergistic degradation of antibiotic norfloxacin in a novel heterogeneous sonochemical FeO tetraphosphate Fenton-like system [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 37: 320–327.
- [28] Rajoriya S, Bargole S, Saharan V K. Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: Effect of geometrical parameters and different oxidizing additives [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 37: 192–202.
- [29] Tang J, Tang L, Feng H P, *et al.* pH-dependent degradation of *p*-nitrophenol by sulfidated nanoscale zerovalent iron under aerobic or anoxic conditions [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 320: 581–590.
- [30] Zhong Q F, Lin Q T, Huang R L, *et al.* Oxidative degradation of tetracycline using persulfate activated by N and Cu codoped biochar [J]. *Chem Eng J*, 2020, 380: 10.
- [31] 黄卫红, 杨丹, 阮介兵, 等. 光催化与 Fenton 试剂对硝基苯酚降解的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(12): 71–75.
- [32] Ganiyu S O, Zhou M H, Martinez-huitle C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 235: 103–129.
- [33] 蒋曼洁. 基于铁矿石/H₂O₂ 的类芬顿体系降解 PCE 的动力学模型研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [34] 代朝猛, 贾辰炎, 胡佳俊, 等. 过氧乙酸高级氧化技术机理及影响因素研究进展 [J]. *工业水处理*, 2023, 43(1): 1–9. ■
-
- (上接第 127 页)
- [12] Lu B, Wang X, Li L, *et al.* Direct spectroscopic evidence on the photocatalytic activities of different ZnO crystal facets toward photo-induced decomposition of CH₂O [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 62–67.
- [13] Li Y F, Liu J L, Wang G W, *et al.* Preparation of a CeO₂/γ-Al₂O₃ composite and its catalytic degradation performance [J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2020, 27: 1–9.
- [14] Ji P F, Zhang J L, Chen F, *et al.* Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 148–154.
- [15] Fazal A, Javed I, Tariq J, *et al.* Structural, morphological, Raman, optical, magnetic, and antibacterial characteristics of CeO₂ nanostructures [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy Materials*, 2016, 23(1): 102–108.
- [16] Yang H M, Zhang K, Shi R R, *et al.* Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ nanocomposites [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(5): 1370–1374.
- [17] Na T, Liu J Y, Shen W J, *et al.* Tuning the shape ceria nanomaterials for catalytic applications [J]. *Chinese Journal Catalysis*, 2013, 34(5): 838–850.
- [18] Yang Y, Zhang C, Lai C, *et al.* BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management [J]. *Advance in Colloid Interface Science*, 2018, 254: 76–93.
- [19] 赵星鹏, 王娅乔, 高生旺, 等. BiOBr/CeO₂ 复合材料的制备及光催化降解磺胺异噁唑 [J]. *应用化学*, 2021, 38(4): 422–430.
- [20] 曹亚亚, 黄少斌, 尹佳芝. 不同煅烧温度制备的 n-p 型 CeO₂/BiOBr 光催化剂性能研究 [J]. *分子催化*, 2016, 30(2): 159–168.
- [21] 卢格斯特, 岑立, 高翔, 等. CeO₂/CNTs 复合光催化剂的制备及其对抗生素废水光催化降解研究 [J]. *科学技术与工程*, 2012, 12(24): 6226–6228.
- [22] Montini T, Melcheionna M, Monai M, *et al.* Fundamentals and catalytic applications of CeO₂ based materials [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 5987–6041.
- [23] 张敬波, 薛崇禹, 魏亚娟. 二氧化铈中空立方体光解水催化剂的制备 [J]. *唐山师范学院学报*, 2021, 43(6): 17–20.
- [24] Li Y F, Lin J L, Xie B, *et al.* Preparation of M₂O₃-CeO₂ (M = La, Fe, and Al) compound oxide catalyst and its degradation performance [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2020, 35(2): 335–341.
- [25] Ji P, Wang L, Chen F, *et al.* Ce³⁺-centric organic pollutant elimination by CeO₂ in the presence of H₂O₂ [J]. *Chem Cat Chem*, 2010, 2(12): 1552–1554.
- [26] 张申平, 王艺蒙, 葛宇, 等. 基于孔材料的多元复合光催化剂降解抗生素 [J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3287–3299. ■