

# 玉米淀粉/纳米零价铁催化电 Fenton 降解焦化废水

殷旭东\*, 姜圣展, 温勇强, 王儒珍, 谢文玉, 李德豪

(广东石油化工学院环境科学与工程学院, 广东高校石油化工污染控制重点实验室, 广东 茂名 525000)

**摘要:**采用液相还原法制备了玉米淀粉/纳米零价铁(S-nZVI),并对其进行了扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)和振动样品磁强计(VSM)等表征。以焦化废水为处理对象,构建了S-nZVI催化电芬顿体系,研究了催化剂种类、投加量、溶液初始pH、电流强度及反应时间等关键操作参数对废水化学需氧量(COD)去除效果的影响规律。结果表明,最佳催化剂种类为S-nZVI,当S-nZVI质量浓度为1.25 g/L、初始pH=3、电流强度为1 A、反应时间为120 min时,COD去除率为76.03%。紫外-可见吸收光谱与三维荧光光谱分析表明,经S-nZVI催化电芬顿处理后,焦化废水中多环芳烃和芳香族化合物基本被去除。

**关键词:**电 Fenton; 纳米零价铁; 焦化废水; 降解

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0117-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.021

## Degradation of coking wastewater using electro-Fenton catalyzed by corn starch/nano-zero-valent iron

YIN Xu-dong\*, JIANG Sheng-zhan, WEN Yong-qiang, WANG Ru-zhen, XIE Wen-yu, LI De-hao

(Key Laboratory of Petrochemical Pollution Control of Guangdong Higher Education Institutes, School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

**Abstract:** Corn starch/nano-zero-valent iron (S-nZVI) was prepared using a liquid-phase reduction method and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and vibrating sample magnetometry (VSM). Using coking wastewater as the treatment target, a S-nZVI-catalyzed electro-Fenton system was constructed to investigate the effects of catalyst type, catalyst mass concentration, initial pH, current intensity, and reaction time on COD removal efficiency. The results showed that S-nZVI was the optimal catalyst type. At a S-nZVI mass concentration of 1.25 g/L, initial pH of 3, current intensity of 1 A, and reaction time of 120 min, the COD removal rate reached 76.03%. UV-visible absorption spectroscopy and three-dimensional fluorescence spectroscopy analysis revealed that polycyclic aromatic hydrocarbons and aromatic compounds in coking wastewater were basically removed after S-nZVI catalytic electro-Fenton treatment.

**Key words:** electro-Fenton; nano zero-valent iron; coking wastewater; degradation

焦化废水是在煤高温干馏、煤气净化及化工产品精制过程中产生的一类典型工业废水,主要来源于碳化、气体净化、化学回收与精炼等环节,其成分复杂,包含酚类、多环芳烃、含氮杂环化合物等难降解有机污染物,以及硫化物、氰化物、铵等无机污染物,毒性强、危害大<sup>[1-2]</sup>。我国现有千余家焦化厂,该类废水年排放量超2.73亿t,若未经妥善处理直接排放,会对环境与人体健康造成严重威胁<sup>[3-4]</sup>。因此,开发高效可行的处理技术,是降低其环境风险的关键。

高级氧化技术因其反应过程中产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )具备强氧化能力,可有效降解难降解有机污染物,是处理焦化废水的常用方法。电芬顿(Fenton)技术是高级氧化技术体系中的重要分支,

可以通过阴极原位产生过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),与外加的 $\text{Fe}^{2+}$ 发生Fenton反应生成 $\cdot\text{OH}$ 来高效处理废水中的难降解污染物,该技术操作简单、氧化效率高、能有效避免 $\text{H}_2\text{O}_2$ 储存和运输风险<sup>[5]</sup>。纳米零价铁(nZVI)因高效性与环境友好性,在非均相电芬顿催化剂领域备受关注,但受范德华力、高表面能及强内在磁相互作用影响,易团聚,进而限制了其催化性能<sup>[6-7]</sup>。为此,研究人员通常将nZVI负载在某种载体上来提高其分散性和稳定性<sup>[8-9]</sup>。淀粉来源广泛,价格低廉,是一种亲水性高分子聚合物,其充当纳米颗粒的粘附位点可防止nZVI的团聚<sup>[10]</sup>。

因此,采用液相还原法制备了玉米淀粉/纳米零价铁(S-nZVI)非均相催化剂,并将其用于电Fenton体系降解焦化废水。采用扫描电子显微镜(SEM)、

收稿日期:2025-11-10;修回日期:2026-06-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21777034);广东石油化工学院博士启动项目(2023bsqd2002)

作者简介:殷旭东(1981-),男,博士,高级实验师,研究方向为水污染防治控制与资源化研究,通讯联系人,gdmmyxd@163.com。

X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和振动样品磁强计 (VSM) 分别对材料的微观形貌、晶体结构、元素价态及磁性进行了表征;考察了催化剂种类、质量浓度、初始 pH、电流强度及反应时间对化学需氧量 (COD) 去除率的影响;利用紫外-可见吸收光谱与三维荧光光谱分析了降解过程中废水有机组分的变化。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、七水硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ )、无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸银 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )、硫酸汞 ( $\text{HgSO}_4$ )、重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、硫酸亚铁铵 [ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、邻菲罗啉 ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 等均为分析纯,玉米淀粉 [ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ] 为食品级。

电子天平 (上海菁海 FA2004N);循环水式多用真空泵 (河南予华 SHZ-D III);真空干燥箱 (北京北方利辉 DZF-6020);超声波清洗器 (昆山超声 KQ-400KDE);电热鼓风干燥箱 (上海精宏 DHG-9241A);pH 计 (上海仪电 PHS-25);直流电源 (东莞不凡 SS-605S);电动搅拌器 (西城新瑞 JJ-1A);COD 消解器 (泰州华晨 HCA-100);紫外-可见分光光度计 (日本岛津 UV-2550);荧光分光光度计 (日本日立 F-7100)。

### 1.2 催化剂制备

S-nZVI 制备:10 mL 玉米淀粉悬浮液 (质量分数为 0.5%) 和 10 mL  $\text{FeSO}_4$  (0.2 mol/L) 溶液混合搅拌 30 min 后,逐滴滴入 10 mL  $\text{NaBH}_4$  (0.4 mol/L) 溶液。 $\text{NaBH}_4$  溶液全部滴入后,继续搅拌 15 min,静置几分钟,生成的 S-nZVI 会沉淀在底部。用强力磁铁吸住新生成的 S-nZVI,将溶液倒出,用超纯水反复冲洗几遍,然后再用无水乙醇清洗 3 遍。抽滤出黑色固体,用真空干燥箱 70℃ 干燥 12 h 待用。

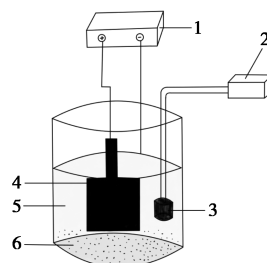
nZVI 制备:除不用加入玉米淀粉悬浮液以外,其他步骤同 S-nZVI 制备。

### 1.3 催化剂表征

扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子 JSM-7500F) 测定催化剂的形态特征;X 射线衍射仪 (XRD, 德国布鲁克 Bruker D8) 测定催化剂的晶体构造;X 射线光电子能谱仪 (XPS, 赛默飞 Escalab 250xi) 测定催化剂的元素及价态;振动样品磁强计 (VSM, 美国 LakeShore 7404) 测定催化剂的磁性。

### 1.4 催化降解实验

实验装置如图 1 所示,阳极为 DSA 板 (50 mm×100 mm×1 mm),阴极采用的是碳毡 (100 mm×100 mm×2 mm),两极板距离保持在 3 cm,与两极相连的直流电源型号为 SS-605S。实验水样取自某石化公司产生的焦化废水, pH 约为 7.2, COD 约为 690 mg/L。取 400 mL 废水于反应器中,加入 35 mL 0.5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电解质,以加大反应溶液的导电性。调节反应所需 pH,反应前曝气 30 min。曝气完后加入所需量的催化剂,连接电源开始反应,反应过程中保持曝气和搅拌。反应每隔 30 min 取出水样测定 COD。



1—直流电源;2—空气泵;3—曝气头;4—DSA 板;  
5—碳毡;6—S-nZVI

图 1 实验装置图

催化剂种类影响。控制催化剂质量浓度为 1.25 g/L、pH=3、电流为 1 A、反应时间为 120 min,考察了淀粉、nZVI 和 S-nZVI 等不同催化剂种类对焦化废水 COD 去除的影响。

反应时间影响。控制 S-nZVI 质量浓度为 1.25 g/L、pH=3、电流为 1 A,考察了 30、60、90、120、150、180 min 等不同反应时间对焦化废水 COD 去除的影响。

S-nZVI 质量浓度影响。控制 pH=3、电流为 1 A、反应时间为 120 min,考察了 0、0.75、1.25、2.5、3.75 g/L 等不同 S-nZVI 质量浓度对焦化废水 COD 去除的影响。

初始 pH 影响。控制 S-nZVI 质量浓度为 1.25 g/L、电流为 1 A、反应时间为 120 min,考察了 2、3、4 和 5 等不同初始 pH 对焦化废水 COD 去除的影响。

电流强度影响。控制 S-nZVI 质量浓度为 1.25 g/L、pH=3、反应时间为 120 min,考察了 0.5、1.0、1.5、2.0 A 等不同电流对焦化废水 COD 去除的影响。

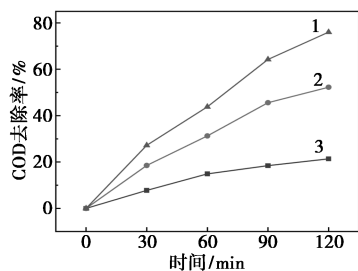
## 2 结果与讨论

### 2.1 影响因素研究

#### 2.1.1 催化剂种类对 COD 去除率的影响

催化剂种类对 COD 去除率的影响实验结果如

图 2 所示。120 min 内,淀粉、nZVI 和 S-nZVI 对 COD 的去除率分别为 21.36%、52.26% 和 76.03%, S-nZVI 对 COD 去除率明显优于 nZVI 和淀粉。这是因为 S-nZVI 具备较高的反应活性和有效  $\text{Fe}^{2+}$  释放能力,促进了类芬顿反应的进行,生成大量  $\cdot\text{OH}$ ,从而迅速降解有机污染物<sup>[11]</sup>。同时淀粉有效抑制了 nZVI 的团聚,从而增大了其比表面积并提供了更多的反应活性位点。



1—S-nZVI; 2—nZVI; 3—淀粉

图 2 催化剂种类对 COD 去除率的影响

### 2.1.2 反应时间对 COD 去除率的影响

反应时间对 COD 去除率的影响结果见图 3。在反应初始的 90 min 内,污染物被快速去除,COD 平均去除率达 64.89%;而在 90~120 min 阶段,降解速率趋于减缓;120 min 之后,COD 去除曲线逐渐趋于平稳。这是因为在反应初期,体系处于  $\text{pH}=3$  的酸性环境,有利于氧气在阴极被大量还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,同时 S-nZVI 材料中的铁元素被氧化为  $\text{Fe}^{2+}$ ,此时芬顿反应占据主导地位, $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生具有高氧化电位的  $\cdot\text{OH}$ ,能够高效分解焦化废水中的有机污染物,促使 COD 快速下降。进入反应后期,随着体系  $\text{pH}$  逐渐升高,芬顿反应条件受到抑制,COD 去除率提升缓慢。兼顾处理效率与经济性来看,最佳反应时间确定为 120 min。

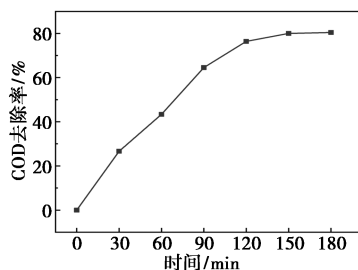
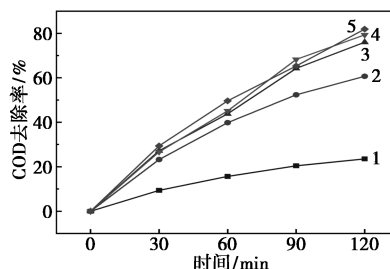


图 3 反应时间对 COD 去除率的影响

### 2.1.3 S-nZVI 质量浓度对 COD 去除率的影响

S-nZVI 质量浓度对 COD 去除率的影响实验结果如图 4 所示。未投加 S-nZVI 时,体系仅依赖阴极溶解氧还原生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解有机物,COD 去除

率仅为 23.53%。当 S-nZVI 质量浓度增至 0.75 g/L 和 1.25 g/L 时,COD 去除率分别提升至 60.68% 和 76.03%,表明污染物去除效果随其用量增加显著增强,这是因为一方面 S-nZVI 加入显著提升了酸性条件下阴极生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的速率,另一方面铁源在阳极区被氧化为  $\text{Fe}^{2+}$  为电 Fenton 提供了稳定的组分。然而,继续提高质量浓度至 2.5 g/L 与 3.75 g/L 时,COD 去除率仅分别达到 79.34% 与 81.92%,增长幅度趋缓。这可能源于过量 S-nZVI 导致  $\text{Fe}^{2+}$  溶出浓度过高,过多  $\text{Fe}^{2+}$  会与  $\cdot\text{OH}$  反应,造成活性物种的浪费<sup>[12]</sup>。综合考虑处理效能与经济性,确定 S-nZVI 最佳质量浓度为 1.25 g/L。

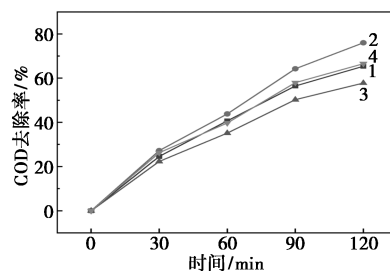


1—0 g/L; 2—0.75 g/L; 3—1.25 g/L; 4—2.50 g/L; 5—3.75 g/L

图 4 S-nZVI 质量浓度对 COD 去除率的影响

### 2.1.4 初始 pH 对 COD 去除率的影响

初始 pH 对 COD 去除率的影响实验结果如图 5 所示。当初始 pH 为 3 时,体系对焦化废水的 COD 去除率达到最高值 76.03%。在此条件下,溶液中的  $\text{H}^+$  浓度适宜,既提升了阴极溶解氧还原生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应速率,也保障了  $\text{Fe}^{2+}$  的有效释放与转化,从而显著提升类芬顿反应速率与污染物降解效率<sup>[13]</sup>。当 pH 偏离该最佳范围时(如  $\text{pH}=2$ 、4 和 5),COD 去除率分别下降至 65.39%、57.80% 和 66.54%,原因在于不适宜的 pH 环境引起  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解加剧,阴极生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的能力减弱,进而影响整体反应效能。综合来看,初始  $\text{pH}=3$  为 S-nZVI 催化电芬顿体系处理焦化废水的最佳酸碱条件。

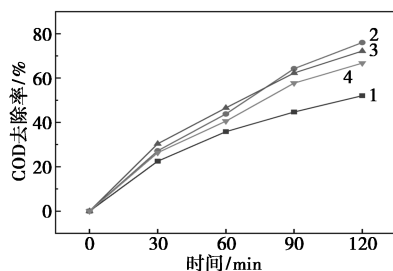


1—pH=2; 2—pH=3; 3—pH=4; 4—pH=5

图 5 初始 pH 对 COD 去除率的影响

### 2.1.5 电流对 COD 去除率的影响

电流对 COD 去除率的影响实验结果如图 6 所示。随着外加电流从 0.5 A 增至 1.0 A, COD 去除率由 52.05% 提升至 76.03%。该阶段电流增大有效提升了  $\text{Fe}^{2+}$  溶出与  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速率, 并加速  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环, 从而增强反应动力学。然而, 当电流进一步增至 2.0 A 时, COD 去除率下降至 66.73%。这主要归因于高电流下副反应加剧, 阴极析氢引起 pH 升高, 阳极过度析氧导致电流效率降低, 抵消了  $\text{Fe}^{3+}$  还原所带来的积极效应<sup>[14]</sup>。综上, 过高的电流不仅无法进一步提升处理效果, 反而因副反应增强及反应条件恶化造成性能下降。因此, 本研究确定 1.0 A 为 S-nZVI 催化电芬顿体系处理焦化废水的最佳外加电流。



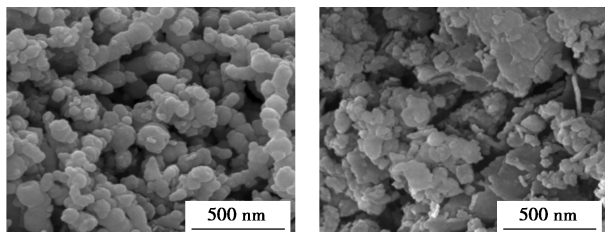
1—0.5 A; 2—1.0 A; 3—1.5 A; 4—2.0 A

图 6 电流对 COD 去除率的影响

## 2.2 催化剂表征

### 2.2.1 SEM 分析

反应前后 S-nZVI 的 SEM 图如图 7 所示。由图 7(a) 可看出, 反应前 S-nZVI 为直径 100 nm 以下的纳米球形颗粒, 分布基本均匀且存在较多的空隙, 这说明 nZVI 成功负载在玉米淀粉上, 且淀粉有效抑制了 nZVI 磁性团聚。由图 7(b) 可看出, 与反应前 S-nZVI 相比, 反应后 S-nZVI 的颗粒状 nZVI 与淀粉界面明显减弱, 这与反应后 S-nZVI 磁性减弱有关。



(a) 反应前 S-nZVI

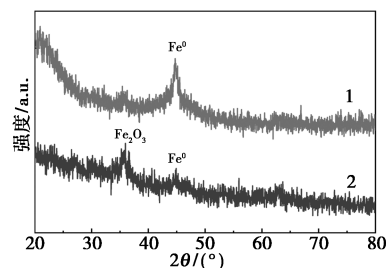
(b) 反应后 S-nZVI

图 7 S-nZVI 反应前后的 SEM 图

### 2.2.2 XRD 分析

反应前后 S-nZVI 的 XRD 图如图 8 所示。反应前 S-nZVI 在衍射角  $2\theta = 45^\circ$  的衍射峰对应  $\text{Fe}^0$  的

(110) 晶面<sup>[15]</sup>, 说明成功制备了 S-nZVI。反应后 S-nZVI 在衍射角  $2\theta = 45^\circ$  的衍射峰明显减弱, 且在  $2\theta = 36^\circ$  处出现了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰<sup>[16]</sup>, 这是因为  $\text{Fe}^0$  在反应过程中被氧化成了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

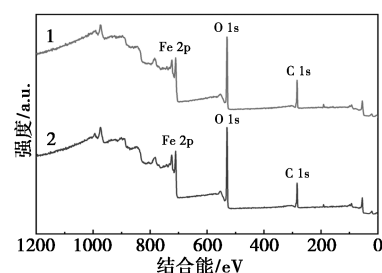


1—反应前 S-nZVI; 2—反应后 S-nZVI

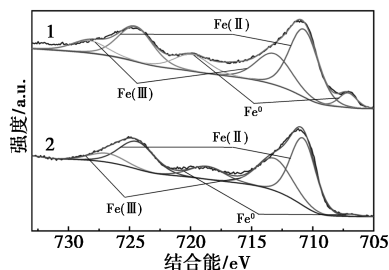
图 8 反应前后 S-nZVI 的 XRD 图

### 2.2.3 XPS 分析

反应前后 S-nZVI 的 XPS 图如图 9 所示。由图 9(a) 可知, 反应前后 S-nZVI 的全谱都观察到 Fe 2p、O 1s 和 C 1s 特征峰, 表明 nZVI 成功负载在玉米淀粉上, 这和 XRD 研究结果一致。由图 9(b) 的 Fe 2p 谱图可知, 707.2、720.1 eV 处的峰对应  $\text{Fe}^0$ , 710.9、724.7 eV 处的峰对应  $\text{Fe}(\text{II})$ , 713.4、728.0 eV 处的峰对应  $\text{Fe}(\text{III})$ <sup>[17]</sup>。相比于反应前, 反应后 S-nZVI 的 Fe 2p 谱图中的  $\text{Fe}^0$  峰面积减小, 特别是 707.2 eV 处的特征峰几乎消失, 这进一步证实了反应过程中 S-nZVI 中的  $\text{Fe}^0$  参与反应生成了其他铁氧体, 如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等。



(a) 总谱图



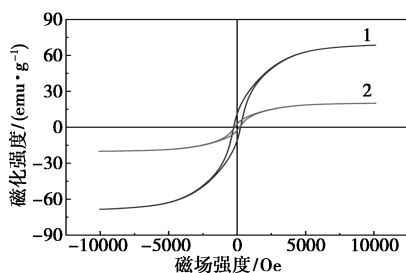
(b) Fe 2p

1—反应前 S-nZVI; 2—反应后 S-nZVI

图 9 反应前后 S-nZVI 的 XPS 图

### 2.2.4 VSM 分析

反应前后 S-nZVI 的磁滞回线见图 10。反应前后的 S-nZVI 均具备超顺磁性,这一特性使得 S-nZVI 颗粒可对外部磁场快速做出响应。通过磁化曲线分析可知,反应前后 S-nZVI 的饱和磁化强度分别为 69 emu/g 与 20 emu/g,矫顽力分别为 247 Oe 和 176 Oe。反应后 S-nZVI 饱和磁化强度的降低,推测是由于反应过程中 S-nZVI 颗粒与反应溶液中的溶解氧发生副反应,在其表面形成了一层氧化铁壳层所致<sup>[18]</sup>。



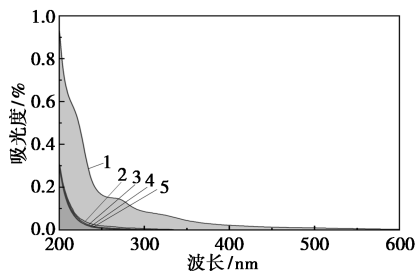
1—反应前 S-nZVI; 2—反应后 S-nZVI

图 10 反应前后 S-nZVI 的磁滞回线

## 2.3 机理研究

### 2.3.1 紫外-可见光谱分析

在最佳反应条件(S-nZVI 1.25 g/L, 电流 1 A, 初始 pH 3, 反应时间 120 min)下,分别采集 0、30、60、90、120 min 的水样,将样品稀释 10 倍后,使用紫外-可见光谱仪扫描 200~600 nm 波段,所得光谱结果如图 11 所示。未经处理的焦化废水在 275 nm 附近存在明显吸收峰,推测为多环芳烃和芳香族化合物<sup>[19-20]</sup>。反应仅 30 min 后,吸收强度已显著下降,表明废水中大量有机物在反应初期被迅速分解。120 min 时 275 nm 处的峰基本消失,说明多环芳烃和芳香族化合物已基本去除。上述结果表明,S-nZVI 催化电芬顿体系对焦化废水中有机污染物具有较好的降解效果。



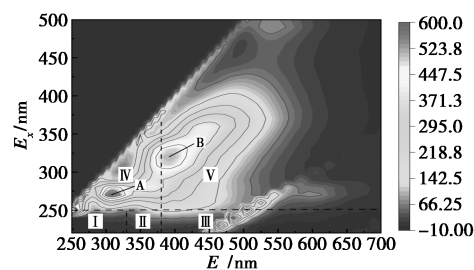
1—0 min; 2—30 min; 3—60 min; 4—90 min; 5—120 min

图 11 UV-Vis 吸收光谱图

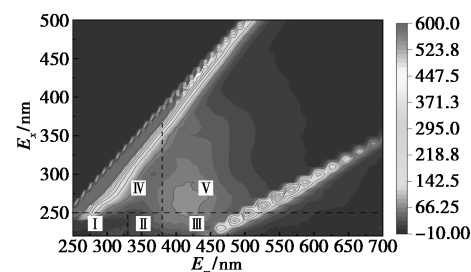
### 2.3.2 三维荧光光谱分析

在最佳反应条件(S-nZVI 1.25 g/L, 电流 1 A,

初始 pH 3, 反应时间 120 min)下,分别采集 0 和 120 min 的水样进行三维荧光光谱测试(图 12)。如图 12(a)所示,反应前的焦化废水呈现 2 个特征荧光峰,分别位于  $E_x/E_m = 270/305$  nm(记为峰 A)与  $E_x/E_m = 320/390$  nm(记为峰 B)。结合荧光区域划分规则,这 2 个荧光峰对应 IV 区与 V 区,其中 IV 区代表焦化废水中的有机物主要由酚类污染物组成<sup>[21-22]</sup>,V 区代表焦化废水中的有机物主要由含氮杂环类物质和类芳香族物质组成<sup>[23]</sup>。图 12(b)为经 120 min 处理后的出水荧光光谱,原水对应的峰 A 与峰 B 已基本消失。同时,结合 2.1 节 COD 去除率达 75%以上的实验数据可进一步验证,本实验所采用的处理方法可有效降解上述特征有机物,证实该方法在处理焦化废水方面具备良好潜力。



(a) 0 min



(b) 反应 120 min

图 12 三维荧光光谱图

## 3 结论

(1)通过液相还原法成功合成 S-nZVI,结合 SEM、XRD、XPS 和 VSM 的表征结果证实,纳米  $\text{Fe}^0$  已成功负载于玉米淀粉载体表面。

(2)以 S-nZVI 为电芬顿反应催化剂处理焦化废水,系统探究了催化剂种类、S-nZVI 质量浓度、水样初始 pH、电流强度及反应时间对 COD 去除率的影响规律。实验结果表明,S-nZVI 的催化性能优于其他对照催化剂,其最优工艺条件为:S-nZVI 质量浓度 1.25 g/L、初始 pH=3、电流强度 1 A、反应时长 120 min,此时 COD 去除率为 76.03%。

(3)紫外与三维荧光光谱的表征结果证实,S-

nZVI 催化电芬顿体系对多环芳烃、芳香族化合物等焦化废水特征有机污染物,具有显著的去除效果。

构建的 S-nZVI 电芬顿体系能有效分解焦化废水中难降解有机污染物,该技术具有一定的实际应用潜力。

### 参考文献

- [1] Li J, Yang H, Zhang J, *et al.* A novel system combining bilateral comb anode-based anodic oxidation and FeOCl@ AC plate-based cathodic electro-Fenton for improved mass transfer and efficient treatment of coking wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519: 165485.
- [2] Wang J, Wang S, Hu C. Advanced treatment of coking wastewater: Recent advances and prospects [J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140923.
- [3] Hu R, Li J, Yu Q, *et al.* Catalytic ozonation of reverse osmosis concentrate from coking wastewater reuse by surface oxidation over Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Effluent organic matter transformation and its catalytic mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 471: 134363.
- [4] Ren W, Zhu Q, Mo C, *et al.* Construction of Fe-Mn-La/Ce@ biochar electrodes 3D/HEF systems for efficient electro-Fenton degradation of coking wastewater: performance and mechanism insights [J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 386: 125779.
- [5] Lu Y, Feng M, Wang Y. Enhancing the heterogeneous electro-Fenton degradation of methylene blue using sludge-derived biochar-loaded nano zero-valent iron [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 59: 104980.
- [6] Xing S, Zhou C, Sui M. Activated carbon-supported nano zero-valent iron (nZVI@ AC) for enhanced peracetic acid activation in Fenton-like degradation of sulfamethoxazole [J]. *Materials Research Bulletin*, 2026, 194: 113780.
- [7] Tesnim D, Diez A M, Ben A H, *et al.* Synthesis and characterization of eco-friendly cathodic electrodes incorporating nano Zero-Valent iron (NZVI) for the electro-fenton treatment of pharmaceutical wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 158099.
- [8] 胡继娟,王小治,侯建华.碳基材料负载纳米零价铁对铬废水的处理研究进展[J]. *现代化工*, 2025, 45(2): 63-67.
- [9] Zhang Y, Zeng H, Yuan Y, *et al.* Recent advances of nano zero-valent iron (nZVI) on the remediation of heavy metals polluted environment: Modified methods, mechanisms, influencing factors and application challenges[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(6): 119433.
- [10] Xue W, Shi X, Guo J, *et al.* Affecting factors and mechanism of removing antibiotics and antibiotic resistance genes by nano zero-valent iron (nZVI) and modified nZVI: A critical review[J]. *Water Research*, 2024, 253: 121309.
- [11] Cai M, Li J, Wu F, *et al.* Synergistic degradation of bisphenol A in heterogeneous Fenton and photo-Fenton systems catalyzed by graphitized carbon-nano zero valent iron [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110959.
- [12] Lu Y, Xing X, Xia J. Enhanced electro-Fenton oxidation in flow-through system with PES/FeOCl@ CNT cathode: Nano-confined and dimensional effects [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 79: 109045.
- [13] Zhang Y, Zhang Z, Zou K, *et al.* Fe-based metallic glass ribbons as dual electrodes for ultrasonic cavitation-enhanced electro-Fenton degradation of ofloxacin [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1044: 184422.
- [14] Cheng S, Song J, Shen X, *et al.* The dynamic analysis of dimethyl phthalate in electro-fenton degradation process and determination of dimethyl phthalate residues in beverages based on solid-phase microextraction [J]. *Food Chemistry*, 2025, 494: 146205.
- [15] Hao T, Zhao C, Shan M, *et al.* Experimental and theoretical calculation study on phosphorus removal by nZVI-loaded biochar/active clay: Synergism of chemical bonding and coordination [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(5): 119055.
- [16] 蔡静.硫化改性纳米零价铁强化去除双酚 S 和溴酸盐的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [17] Luo W, Xu C, Wang C, *et al.* Enhanced degradation of 1,2,4-trichlorobenzene by Pd-loaded biochar-supported nZVI: Through a reduction-oxidation coupling process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 393: 127261.
- [18] Dermawan D, Satriavi A D, Nurhidayati D I, *et al.* Composite adsorbent from sugarcane (*Saccharum officinarum*) bagasse biochar generated from atmospheric pressure microwave plasma pyrolysis process and nano zero valent iron (nZVI) for rapid and highly efficient Cr(VI) adsorption [J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2025, 11: 101123.
- [19] Yin Z, Li P, Wang Y, *et al.* Preparation of GAC/ $\delta$ -FeOOH by adsorption-oxidation-calcination method and its degradation performance for coking wastewater and landfill leachate [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 79: 108984.
- [20] Hu Y, Bai Z, Wang Y, *et al.* Treatment of bio-treated coking wastewater in a 3DEF system with Fe-loaded needle coke particle electrodes [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 191: 540-551.
- [21] Yang S, Cui Y, Liu Z, *et al.* Performance of a polymerization-based electrochemically assisted persulfate process on a real coking wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 146: 149-162.
- [22] Zhang Y, Jiang F, Wang M, *et al.* Cysteine controlled Fe<sup>2+</sup>/PS system to efficiently treat coking wastewater and recover magnetic products simultaneously [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 379: 134987.
- [23] Qin Y, Yuan R, Luo S, *et al.* Catalytic ozonation process for treating coking biochemical wastewater based on an Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 713: 136478. ■