

铁碳复合材料活化过氧化氢吸附-氧化萘的机理

董欣竹, 钱林波, 龙颖, 魏子斐, 张文影, 梁聪, 陈梦舫

引用本文:

董欣竹, 钱林波, 龙颖, 魏子斐, 张文影, 梁聪, 陈梦舫. 铁碳复合材料活化过氧化氢吸附-氧化萘的机理[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1348-1356.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0253>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子暘, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

硫掺杂零价铁去除 Cr(VI) 的机理及环境影响因素

刘丽, 梁乐缤, 时悦, 王小治, 封克, 王圣森

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1079-1087 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1225>

沸石-纳米零价铁的制备及其对溶液中 Cu^{2+} 的吸附研究

王顺利, 王秀红, 周新初, 艾晓杰, 邱江平, 李银生

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 583-590 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1209>

生物炭去灰分对萘和1-萘酚的吸附动力学影响

张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 罗雅琪, 李威, 李萍萍, 王喜龙

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2806-2814 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0708>

微生物固定化生物炭对水体铵态氮去除效果的研究

吴梦莉, 李洁, 智燕彩, 李刚, 赖欣, 居学海, 张贵龙

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1071-1078 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1368>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

董欣竹, 钱林波, 龙颖, 等. 铁碳复合材料活化过氧化氢吸附-氧化萘的机理[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1348–1356.
DONG X Z, QIAN L B, LONG Y, et al. Mechanism of naphthalene adsorption-oxidation within the iron-carbon composites activated hydrogen peroxide systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1348–1356.



开放科学 OSID

铁碳复合材料活化过氧化氢吸附-氧化萘的机理

董欣竹^{1,2}, 钱林波^{1,2*}, 龙颖^{1,3}, 魏子斐^{1,3}, 张文影¹, 梁聪^{1,2}, 陈梦舫^{1,2*}

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621002)

摘要:为探讨不同铁源对铁碳复合材料结构及其吸附-氧化萘污染的影响, 分别以硫酸亚铁、氯化铁、硝酸铁、纳米零价铁和纳米四氧化三铁为铁源, 葡萄糖为碳源, 采用水热-碳热法合成了铁碳复合材料。采用比表面积测试、红外光谱仪、X射线衍射仪和电化学工作站分别测定材料的比表面积和孔结构、表面官能团、晶体结构和氧化还原能力, 同时通过动力学实验研究不同复合材料吸附和活化过氧化氢氧化萘的效果。结果表明: $\text{Fe}_2\text{SO}_4\text{@C}$ 、 $\text{FeCl}_3\text{@C}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{@C}$ 因较小的孔体积或较高的表面含氧官能团含量, 而对萘的吸附去除率较低, 且无法对萘的氧化起到活化作用。而 $\text{nFe}^0\text{@C}$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{@C}$ 的孔体积较大, 且生成结构态亚铁[$\equiv\text{Fe}(\text{II})$]和碳化三铁(Fe_3C)活性物质, 可通过吸附和活化过氧化氢氧化去除萘, 其中 $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{@C}$ 对萘的去除效果最好, 去除率达到 63.7%。研究表明, 使用固态铁源制备的铁碳复合材料, 具有较低的极性、较大的孔体积以及结晶较好的铁活性物质, 在萘污染水体修复中具有较大应用潜力。

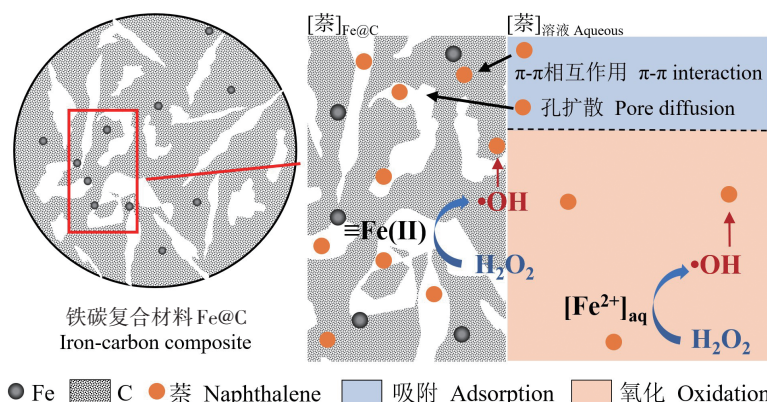
关键词: 铁源; 萘; 铁碳复合材料; 吸附; 氧化

中图分类号: TQ424; TB33; X52

文献标志码: A

文章编号: 1672-2043(2022)06-1348-09

doi:10.11654/jaes.2022-0253



Mechanism of naphthalene adsorption-oxidation within the iron-carbon composites activated hydrogen peroxide systems

DONG Xinzhu^{1,2}, QIAN Linbo^{1,2*}, LONG Ying^{1,3}, WEI Zifei^{1,3}, ZHANG Wenyi¹, LIANG Cong^{1,2}, CHEN Mengfang^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)

Abstract: To evaluate the influence of different iron sources on the structure of iron-carbon composites and adsorption-oxidation of

收稿日期: 2022-03-17 录用日期: 2022-04-11

作者简介: 董欣竹(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为土壤与地下水污染控制与修复。E-mail: dongxinzhu@issas.ac.cn

*通信作者: 陈梦舫 E-mail: mfchen@issas.ac.cn; 钱林波 E-mail: lbqian@issas.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1803002); 国家自然科学基金项目(42177239; 41991330)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2018YFC1803002); The National Natural Science Foundation of China(42177239; 41991330)

naphthalene in groundwater, ferrous sulfate, ferric chloride, ferric nitrate, nano-zero-valent iron, and nano-magnetite were used as iron sources, and glucose was used as the carbon source to synthesize iron-carbon composites using hydrothermal and carbothermal methods. The specific surface areas and pore structures, surface functional groups, crystal structures, and redox capacities of the composites were determined using the Brunauer-Emmett-Teller test, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and electrochemical workstation, respectively. In addition, the effects of the adsorption and activation of hydrogen peroxide on the removal of naphthalene by different composites were studied via kinetic experiments. The results showed that the adsorption capacities of $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$, $\text{FeCl}_3@\text{C}$, and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ composites to naphthalene were weak because of their smaller pore volumes or richer surface oxygen functional groups, which could not activate the oxidation of naphthalene. Large pore volumes and active substances of structural ferrous iron[$\equiv\text{Fe}(\text{II})$] and carbonized trioxide(Fe_3C) were generated in the $\text{nFe}^0@\text{C}$ and $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ composites, respectively, which could effectively remove naphthalene via adsorption and oxidation of activated hydrogen peroxide. The best naphthalene removal was achieved using $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$, with a removal efficiency of 63.7%. These results indicate that the iron-carbon composites prepared from solid iron sources possess low polarities, large pore volumes, well-crystallized iron active substances, and great application potential in the remediation of naphthalene-contaminated water.

Keywords: iron sources; naphthalene; iron-carbon composites; adsorption; oxidation

多环芳烃(PAHs)是环境中普遍存在的持久性有机污染物,萘作为其中一种迁移性强的多环芳烃,在水环境中被广泛检出且含量较高^[1-2]。萘具有高生物积累、高残留、高致癌和难降解特性^[3],因此亟需从污染水体中去除。现有研究表明,可通过微生物降解^[4]、物理吸附^[5]和化学氧化^[6]等方法去除萘。其中,吸附是最简单、最有效、适用范围最广的修复方法之一^[7]。然而吸附剂的回收和萘的后续处理困难,存在二次污染的风险^[8]。高级氧化法可通过自由基将萘氧化为水、二氧化碳和中间产物。将吸附和高级氧化法相结合,既能通过氧化促进吸附剂再生,又能通过吸附去除氧化中间体,提高处理性能并降低处理周期和能耗^[9]。因此,吸附和氧化协同是地下水萘污染修复常用的方法。

碳材料由于具有比表面积大、表面官能团和孔结构可调节、生物友好等特征而被同时用作吸附剂和非均相催化剂载体,然而其对氧化剂的催化效果不理想^[6,10-11]。铁材料因易得、无毒且催化活性高而常被用作高级氧化的活化剂,但较小的比表面积使其无法为污染物提供吸附位点^[12-13]。研究表明,铁碳复合材料在萘的吸附和氧化中具有较大潜力^[14-15]。以金属离子或氧化物为铁源,通过水热和碳热的方法可简单、高效合成具有催化活性的铁碳复合材料^[16]。金属离子或氧化物能够催化水热炭化过程,并将金属均匀分散于水热炭内形成金属活性位点^[17],在碳热还原过程中,碳自身和内源性还原气体(如一氧化碳)均可用作还原剂^[18],将铁氧化物还原为四氧化三铁、氧化亚铁,最终生成零价铁,在高温($\geq 700\text{ }^\circ\text{C}$)条件下可能形成碳化铁^[19]。XU等^[20]以氯化铁为铁源,采用水热-碳热法成功制备出含零价铁的铁碳复合材料。GAI

等^[21]以硝酸铁为铁源,制备了能够有效催化氧化苯酚的零价铁碳复合材料。而FAN等^[22]同样以硝酸铁为铁源,合成了铁/碳化铁/碳纳米复合材料。LI等^[23]采用水热-碳热法,以固体纳米四氧化三铁为铁源成功制备零价铁碳复合材料,用以活化氧化4-氯苯酚。然而,不同铁源对铁碳复合材料的结构和对萘去除效果的影响尚不明确,亟需系统深入研究。

本研究选取硫酸亚铁、氯化铁、硝酸铁溶液以及纳米零价铁、纳米四氧化三铁固体为铁源,采用水热-碳热法合成铁碳复合材料。采用比表面积测试、红外光谱仪、X射线衍射仪和电化学工作站对铁碳复合材料进行表征,探究不同铁源对铁碳复合材料结构的影响;通过吸附和氧化动力学实验,揭示不同铁源对铁碳复合材料吸附和活化过氧化氢氧化萘的机理,为典型萘污染水体的绿色低碳修复提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

萘($>99.0\%$),色谱纯化学试剂,购自阿拉丁生化科技股份有限公司。七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$),六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$),九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%]$,硼氢化钾(KBH_4 , 99%),无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.0%),纳米四氧化三铁(nFe_3O_4 , $\geq 98\%$),水合葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$),过氧化氢(H_2O_2 , $30\% \text{ m/m}$, 98.0%)均为分析纯化学试剂,购自国药控股有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 纳米零价铁制备

采用液相还原法制备纳米零价铁(nFe^0)材料。先称取 $1\text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 去离子水中(调节

pH至4.0),将溶液转移至三口烧瓶中,并加入50 mL乙醇,氮气脱氧15 min后搅拌15 min,使溶液混合均匀。然后,在氮气保护和机械搅拌($150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)条件下,将等体积的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KBH_4 溶液倒入恒压漏斗,以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴入三口烧瓶中,此后继续曝气反应60 min。采用磁选法将制备得到的材料固液分离,用脱氧超纯水和脱氧无水乙醇各洗3遍,置于真空干燥箱中 60°C 干燥12 h。干燥后的样品经研磨、过筛后,置于真空干燥皿中保存备用。

1.2.2 铁碳复合材料制备

采用水热-碳热两步法制备铁碳复合材料^[23]。首先将6.5 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于60 mL去离子水中,搅拌直至完全溶解。然后添加0.7 g的 nFe_3O_4 ,将混合物超声处理并搅拌30 min,碳与铁的相应元素摩尔比为22:1。将混合溶液转移至衬有聚四氟乙烯的高压釜(100 mL)中,并在 180°C 的烘箱中处理10 h以形成碳球。冷却至室温后,将获得的黑色悬浮液过滤并用乙醇/水洗涤3个循环。将沉淀物冻干以除去水,然后将干燥的样品在管式炉中于 700°C 保持2 h。获得的材料命名为 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 。将0.7 g的 nFe_3O_4 分别替换为0.5 g的 nFe^0 、2.5 g的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、3.6 g的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2.4 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,重复上述制备过程,分别得到 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 、 $\text{FeSO}_4@\text{C}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 和 $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 复合材料。

1.3 批量实验

实验在20 mL玻璃反应瓶中进行,背景溶液为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,以提供一定的离子强度。将萘溶解于乙腈中制备 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的萘母液,将30%的 H_2O_2 溶于去离子水中制得 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 母液。为控制萘的挥发损失,样品瓶内不留顶空。

1.3.1 铁碳复合材料对萘的吸附

在20 mL反应瓶中加入4 mg铁碳复合材料和19.8 mL背景溶液,用带聚四氟乙烯密封垫的盖子将其密封后,使用玻璃进样针注入0.2 mL萘母液,最终材料和萘的质量浓度分别为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将玻璃瓶置于 25°C 的恒温摇床上以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件分别反应2、4、6、8、12、24、48 h后取出,在离心机中以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心5 min将铁碳复合材料和溶液分离,然后在不开盖条件下,使用玻璃取样针吸取0.1 mL样品溶于0.9 mL乙腈中待测。

1.3.2 铁碳复合材料对萘的氧化

在20 mL反应瓶中加入4 mg铁碳复合材料和19.7 mL背景溶液,用带聚四氟乙烯密封垫的盖子将其密封后,使用玻璃进样针注入0.2 mL萘母液和

0.1 mL的 H_2O_2 母液,最终铁碳复合材料和萘的质量浓度分别为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 的摩尔浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将玻璃瓶置于 25°C 的恒温摇床上以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件分别反应0.17、0.5、1、2、4 h后取出,在离心机中以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心5 min,然后在不开盖条件下,使用玻璃取样针吸取0.1 mL样品溶于0.1 mL乙醇和0.8 mL乙腈的混合溶液中待测。

1.3.3 铁碳复合材料对萘的吸附和氧化

在20 mL反应瓶中加入4 mg铁碳复合材料和19.7 mL背景溶液,用带聚四氟乙烯密封垫的盖子将其密封后,使用玻璃进样针注入0.2 mL萘母液,最终铁碳复合材料和萘的质量浓度分别为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应瓶置于 25°C 的恒温摇床上以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件吸附4 h后,使用进样针将0.1 mL的 H_2O_2 母液加入体系中, H_2O_2 的最终摩尔浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将玻璃瓶继续以相同条件在摇床中分别反应0.17、0.5、1、2、4 h后取出,在离心机中以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心5 min,然后在不开盖条件下,使用玻璃取样针吸取0.1 mL样品溶于0.1 mL乙醇和0.8 mL乙腈的混合溶液中待测。所有实验均设置空白对照组并重复3次。

1.4 样品表征

采用美国Micromeritics ASAP 2460进行Brunauer-Emmett-Teller测试(BET),测定铁碳复合材料氮气吸附-脱附等温线、比表面积和孔结构。采用美国Thermo Fisher的傅里叶红外光谱(FTIR)仪(Nicolet iS10)测定铁碳复合材料的表面官能团。采用多晶X射线衍射(XRD)仪(日本Rigaku, Ultima IV)分析铁碳复合材料的晶体结构。采用电子顺磁共振(EPR)光谱仪(德国,Bruker, EMX-10/12)测定反应体系中的自由基。使用中国CHI 660E电化学工作站测定铁碳复合材料的电化学性质。

1.5 萘的测定和计算

萘的浓度使用日本Shimadzu LC-20AT高效液相色谱(HPLC)和荧光检测器联用测定,色谱柱为4.6 mm反相C-18柱,流动相乙腈:水为7:3,荧光检测器波长270 nm。

t 时刻铁碳复合材料对萘的去除率计算公式为:

$$\text{萘去除率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中: C_0 为萘的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻萘的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 铁碳复合材料的结构特性

2.1.1 比表面积与孔隙结构

铁碳复合材料的比表面积与孔隙结构分析结果如表1所示。 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 和 $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 的比表面积较大,分别为 $341.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $344.86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这是因为电解质形式的铁源在水热过程中能够促进葡萄糖的脱水 and 再聚合,提高成碳率。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 在水热过程中产生大量气体^[24],使得 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 的孔体积和平均孔径分别增大至 $0.088 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 2.39 nm 。采用固态铁源的 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的比表面积减小,而孔体积分别增大至 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 的3.62倍和4.46倍。其主要原因是溶液态铁盐能够在葡萄糖发生脱水反应和芳构化之前被还原生成铁纳米颗粒,进而均匀地分散在水热炭的疏水核中,结构致密,而水热时葡萄糖热解形成的中间产物会以固态铁源为核在其表面发生脱水反应和芳构化形成疏松碳层^[21,25]。

表1 铁碳复合材料的比表面积与孔隙结构分析

Table 1 Analysis of the specific surface areas and pore structures of the iron-carbon composites

复合材料 Composite	比表面积 Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积 Pore volume/ ($\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 Average pore size/nm
$\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$	341.83	0.013	2.07
$\text{FeCl}_3@\text{C}$	344.86	0.023	2.09
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$	264.62	0.088	2.39
$\text{nFe}^0@\text{C}$	240.33	0.047	2.46
$\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$	261.56	0.058	2.34

2.1.2 红外光谱分析

铁碳复合材料的傅里叶红外光谱图见图1。3 440 cm^{-1} 处的吸收峰为—OH基团的伸缩振动^[26],2 960~2 850 cm^{-1} 和1 380 cm^{-1} 处的吸收峰为—CH₂基团^[27],1 637 cm^{-1} 处和1 040 cm^{-1} 处的吸收峰由芳香族C=C键和C—O键的伸缩振动产生^[27]。所有铁碳复合材料中均含有以上4种官能团。以三价铁离子为铁源的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 和 $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 中—OH和C—O官能团含量比其他铁碳复合材料更高,表明其具有更强的极性和亲水性。 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 中C=C基团峰的吸收强度降低,可能是由于碳热还原过程中部分碳被用于了铁的还原。580 cm^{-1} 处的吸收峰为Fe—O键振动^[28]。 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 和 $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 没有Fe—O峰,表明其铁负载量可能较少^[18],

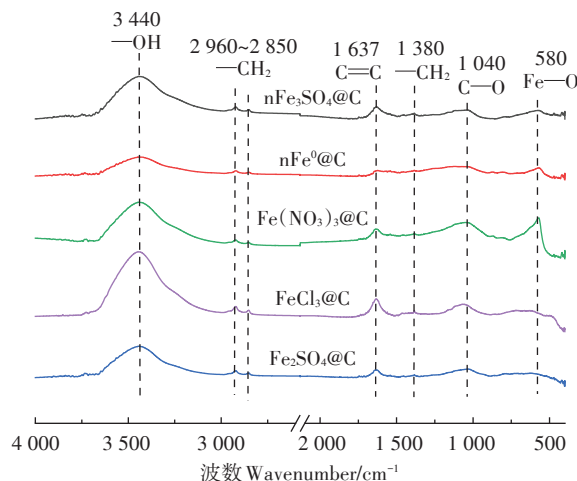


图1 铁碳复合材料的傅里叶红外光谱图

Figure 1 FTIR spectra of the iron-carbon composites

而 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 、 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 具有Fe—O峰,表明铁被成功负载。另外,由于材料在700 $^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下制备,因此不存在具有还原活性的含氧基团,如C—O—C或C=O等^[29]。

2.1.3 X射线衍射分析

图2为铁碳复合材料的X射线衍射图谱。结果显示, $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 主要在 22.5° 处呈现出无定形碳的宽峰,此外仅在衍射角等于 35.4° 和 62.5° 处呈现出极微弱的 Fe_3O_4 衍射峰, $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 结晶程度最差,仅在 22.5° 处呈现出代表无定形碳的宽峰,进一步证明 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 和 $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 中铁的负载量较少。这是因为当溶液中存在硫酸根离子时,铁碳复合材料表面的一OH倾向于与硫酸根离子以氢键的形式络合,从而影响了水热炭表面的一OH与铁离子的络合^[30],因此 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 中铁负载量较小。而 FeCl_3 在水热过程中有较强的致孔率,后续对水热炭的洗涤过程易将铁及其氧化物洗脱,导致其含铁量较低^[31]而含碳量较高。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 在衍射角为 44.7° 和 65.0° 处显示出对应于 Fe^0 的峰,表明在碳热还原过程中,水热条件下生成的铁氧化物已被完全还原为 Fe^0 ^[32]。研究表明, Fe^0 晶体的形成能够促进碳的石墨化^[33],本研究也观察到类似结果。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 复合材料在衍射角为 26.4° 处呈现出石墨碳特征峰,表明材料中碳的石墨化程度较高;另外,还在 37.6° 、 42.9° 、 44.6° 、 45.8° 和 49.1° 处分别呈现出 Fe_3C 的特征峰,这是由于 Fe^0 形成之后,碳溶解到 Fe^0 的晶格中,导致 Fe_3C 的形成^[33]。此外, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 的 Fe_3C 峰强度较弱,而 Fe^0 峰强度更强,表明其 Fe^0 含量较多而 Fe_3C 含

量较少。而 nFe^0/C 与之相反,其 Fe^0 含量较少而 Fe_3C 含量较多。以 nFe_3O_4 固体颗粒为铁源所制备的 $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料分别在 30.1° 、 35.4° 、 43.1° 、 56.9° 和 62.5° 处呈现出明显的 Fe_3O_4 衍射峰,并且该材料也分别在衍射角为 35.9° 、 41.7° 、 60.5° 和 72.4° 处呈现出明显的 FeO 特征峰。可能是 nFe_3O_4 反尖晶石结构的稳定性,导致其中的铁相比于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{C}$ 和 nFe^0/C 更难在碳热还原过程中被还原为 Fe^0 。较大的孔体积和孔径能够促进 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{C}$ 、 nFe^0/C 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 中的铁碳相互作用,因此其中的铁还原程度更高^[31]。结果表明,铁源是影响铁的负载量,以及铁和碳结构的形成和变化的重要因素。

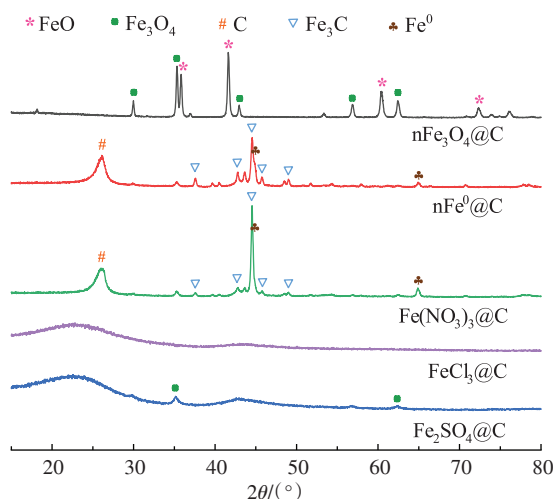


图2 铁碳复合材料的X射线衍射图

Figure 2 X-ray diffraction patterns of the iron-carbon composites

2.2 铁碳复合材料对萘的吸附动力学

铁碳复合材料对萘的吸附动力学研究结果如图3所示。反应2 h, $\text{Fe}_2\text{SO}_4/\text{C}$ 、 FeCl_3/C 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{C}$ 、 nFe^0/C 、 $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 对萘的吸附去除率迅速增加,随后吸附去除率逐渐降低,48 h时对萘的吸附去除率分别达到15.9%、29.2%、48.5%、54.5%、71.2%,其中 $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 对萘的去除率最大。48 h时, $\text{Fe}_2\text{SO}_4/\text{C}$ 和 FeCl_3/C 对萘的吸附和解吸达到了平衡,而 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{C}$ 、 nFe^0/C 、 $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 仍没有达到平衡。其原因可能是,有氧条件下铁碳复合材料中具有还原活性的 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 Fe^0 以及 Fe_3C 能够将部分氧气还原为 H_2O_2 并将其活化,活化后的 H_2O_2 对萘起到氧化作用,从而使材料对萘的去除持续进行^[34-36]。

研究表明,700℃制备条件下,生物质炭及其他多孔材料对污染物的吸附是由孔扩散作用介导的^[37-38]。

结合孔结构表征结果(表1), $\text{Fe}_2\text{SO}_4/\text{C}$ 、 FeCl_3/C 、 nFe^0/C 、 $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 对萘的吸附去除率随孔体积增大而增大,表明铁碳复合材料对萘的吸附主要因为碳的孔扩散作用。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{C}$ 孔体积最大,但其对萘的吸附去除率小于 nFe^0/C 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{C}$,这是因为其表面具有更多的含氧官能团($-\text{OH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$)。WANG等^[39]通过比较活性炭和介孔碳对萘的吸附性能,说明了碳材料表面的含氧官能团易与水相互作用形成极性区域,增强水在材料表面的竞争吸附作用,减少萘的有效吸附位点,不利于萘的吸附。因此,铁碳复合材料极性能够通过影响孔扩散作用来影响材料对萘吸附能力^[40], $-\text{OH}$ 等含氧亲水基团含量越低,材料表面疏水性越强,极性越低,越利于萘的吸附^[41]。另外,碳与萘之间的 $\pi-\pi$ 相互作用也是萘在碳上吸附的重要原因^[42]。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{C}$ 和 nFe^0/C 中碳的结晶程度好,增强了其与萘之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,利于萘的吸附。以上结果表明,孔隙结构、表面极性是影响铁碳复合材料对萘吸附作用的主要因素,同时铁碳复合材料中碳结晶程度增强也能够通过加强 $\pi-\pi$ 相互作用促进萘的吸附。此外,具有氧化还原活性的铁会影响碳材料对萘吸附的动态平衡过程,因此无法单纯用吸附来描述铁碳复合材料对萘的去除作用。

2.3 铁碳复合材料对萘的氧化动力学

图4a为铁碳复合材料与 H_2O_2 的复合体系对萘的去除动力学曲线。萘的去除率随时间延长而逐渐增大,反应4 h时, $\text{Fe}_2\text{SO}_4/\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeCl}_3/\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、

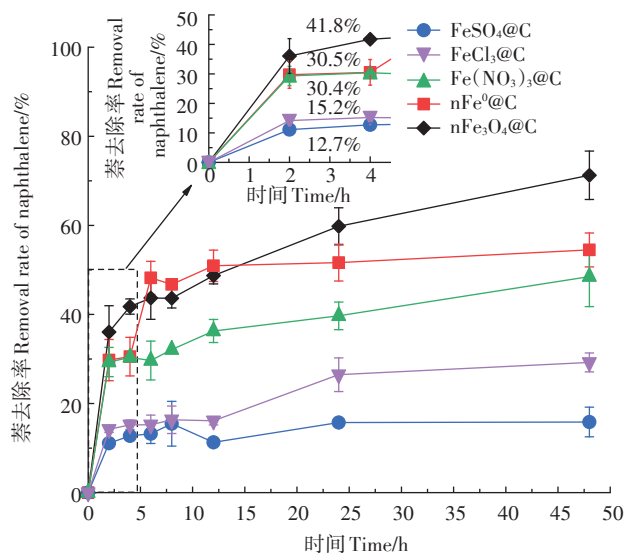


图3 铁碳复合材料吸附去除萘

Figure 3 Adsorptive removal of naphthalene by the iron-carbon composites

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{nFe}^0@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对萘的去除率分别达到9.8%、11.4%、22.8%、38.2%和58.4%。与吸附体系反应4 h时萘的去除率相比(图3), $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeCl}_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对萘的去除率减少了2.9~7.6个百分点,表明这3种材料无法有效活化 H_2O_2 以促进萘的氧化。 $\text{nFe}^0@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中,萘的去除率分别增大了7.7个和16.6个百分点,表明 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中的活性铁[Fe^0 、 Fe_3C 和 $\text{Fe}(\text{II})$]可有效活化 H_2O_2 氧化萘。 Fe^0 、 Fe_3C 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的活化性能已有研究证实。DENG等^[43]将生物质炭负载纳米零价铁材料用于活化 H_2O_2 ,发现材料中 Fe^0 能够有效活化 H_2O_2 生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。HUANG等^[44]的研究表明 Fe_3C 能够有效活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 。氧化石墨烯负载 Fe_3C 材料也已被用于活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 以氧化甲基橙^[45]。此外,对碳纳米管负载 Fe_3O_4 材料的活化作用研究表明, Fe_3O_4 中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 能够有效活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 以去除双酚A^[46]。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 与 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 含有相同铁物种,但 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 无法对萘的氧化起到催化作用,主要原因是其中 Fe^0 含量较高, Fe^0 与 H_2O_2 反应生成的过量亚铁离子导致对萘起主要氧化作用的 $\cdot\text{OH}$ 淬灭。KAKAVANDI等^[47]的研究中观察到类似的现象,其采用过量的高岭石负载纳米零价铁材料活化 H_2O_2 ,使溶液中存在过量二价铁离子,导致 $\cdot\text{OH}$ 被淬灭,染料脱色率降低。

为探究 H_2O_2 如何对萘的吸附和氧化产生影响,在复合材料对萘吸附4 h后,向体系中加入 H_2O_2 ,结果如图4b所示。加入 H_2O_2 后, $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeCl}_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中萘的去除率有所下降,这是因为 H_2O_2 氧化铁碳复合材料释放了部分表面吸附的萘,同时使其表面氧含量升高,亲水性增加,从而不利于萘的吸附。研究表明, H_2O_2 改性可增加生物质炭表面含氧官能团含量^[48]。HUFF等^[49]的研究也表明, H_2O_2 会在生物质炭表面引入含氧官能团,但 H_2O_2 仅对生物质炭进行了表面改性,不会改变生物质炭整体结构。而 $\text{nFe}^0@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对萘的去除率显著升高,这是由于铁活性物种活化 H_2O_2 对萘起到氧化作用,加速了萘的去除。铁碳复合材料表面呈碱性^[23],吸附过程中,材料表面正电荷随溶液pH升高而降低(图4c)。加入 H_2O_2 后,由于 H_2O_2 分解生成氢离子^[50],1 h内所有体系pH均显著降低。 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeCl}_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的pH在随后的反应过程中保持在相对较低的水

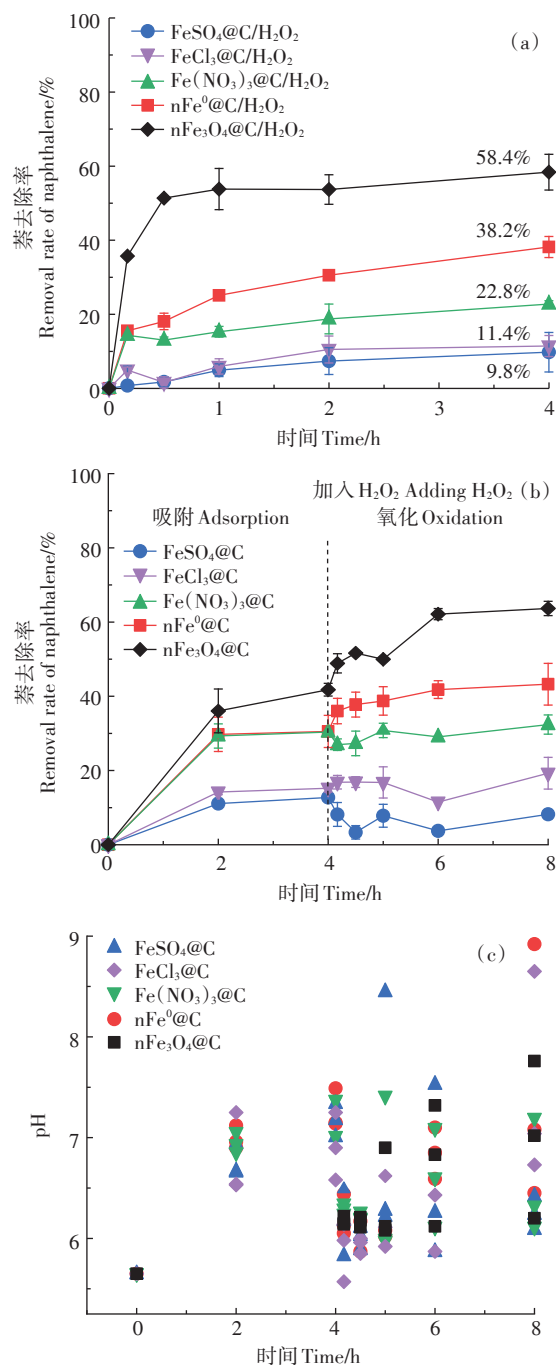


图4 铁碳复合材料氧化萘(a),吸附4 h后氧化萘(b)和吸附4 h后氧化萘的pH变化(c)

Figure 4 Oxidation of naphthalene(a), oxidation of naphthalene after 4 h adsorption(b) and the pH variation during oxidation of naphthalene after 4 h adsorption(c) by the iron-carbon composites

平,而 $\text{nFe}^0@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系pH在随后的反应过程中逐渐升高,这是由于铁活性物种活化 H_2O_2 同时生成了氢氧根离子^[51-53],进一步证明 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中的铁活性物种对 H_2O_2 起到了活化作用。结

果表明,吸附是铁碳复合材料对萘的氧化能否起到催化作用的重要因素,而铁源通过影响铁碳复合材料的结构来决定铁碳复合材料的吸附性能。

2.4 铁碳复合材料对萘的氧化活性物种鉴定

由于铁碳复合材料/ H_2O_2 体系中的主要氧化活性物种为 $\cdot\text{OH}$,为探究铁碳复合材料是否能够对萘的去除产生作用,对 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeCl}_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{nFe}^0@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的 $\cdot\text{OH}$ 进行了鉴定。由图5a可以看出,和单独的 H_2O_2 与捕获剂(DMPO)相比,强度比为1:2:2:1的4个峰是DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物的典型模式,表明 $\cdot\text{OH}$ 存在^[54]。 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeCl}_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系显示出较弱的 $\cdot\text{OH}$ 特征峰信号,表明体系中 $\cdot\text{OH}$ 含量少。 $\text{nFe}^0@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系显示出明显的 $\cdot\text{OH}$ 信号,表明 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 能有效活

化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$,且 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 的活化能力最强。这是由于材料所含有的氧化活性铁物种不同, $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中起主要活化作用的是 $\text{Fe}(\text{II})$,而 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 中起主要活化作用的为 Fe_3C ,表明 Fe_3C 具有更强的活化能力。已有研究证明 Fe_3C 能够有效活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ ^[33,45]。

循环伏安法所测定的闭合曲线面积大小代表了材料的氧化还原活性强弱^[45,55]。如图5b所示,铁碳复合材料形成的曲线面积证明其氧化还原能力由弱到强依次为 $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 、 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 、 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$,表明 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 Fe^0 和 Fe_3C 都能够对 H_2O_2 起到活化作用,且作用依次增强。结果表明, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 能够有效活化 H_2O_2 ,但 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中活化产物 $\cdot\text{OH}$ 含量较低,进一步证明 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对萘的氧化效果较差是因为活化 H_2O_2 生成的 $\cdot\text{OH}$ 被淬灭。

结合铁碳复合材料对萘的去除动力学结果,以固态铁为铁源的 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 对萘的吸附和氧化效果较好。相比于 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{nFe}^0@\text{C}$ 能更有效地活化 H_2O_2 生成大量可氧化萘的 $\cdot\text{OH}$,但吸附能力更强的 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对萘的氧化能力却强于 $\text{nFe}^0@\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系。前人的研究普遍认为,非均相催化氧化的第一步是将污染物吸附于材料表面^[56]。本研究进一步证明,铁碳复合材料的吸附作用能够通过将萘和 $\cdot\text{OH}$ 同时聚集于材料表面,增大其接触概率,从而促进 $\cdot\text{OH}$ 与萘的相互作用,因此具备更强吸附能力的 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对萘的去除效果优于活化能力更强的 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 。

3 结论

(1)采用固态铁源制备的 $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 相比于溶液态铁源制备的铁碳复合材料具有更大的孔体积,且表面含氧官能团含量较少,能够有效吸附萘, $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附效果最好,48 h吸附去除率达到71.2%。

(2)不同铁源会影响铁碳复合材料制备过程中的铁碳相互作用,从而生成不同形态的铁活性物种, $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 中铁的存在形态为 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 Fe^0 和 Fe_3C ,这些铁形态均能够有效活化 H_2O_2 ,其中 Fe_3C 活化能力最强。

(3) $\text{nFe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 和 $\text{nFe}^0@\text{C}$ 对萘的吸附能够促进活化 H_2O_2 生成的 $\cdot\text{OH}$ 对萘氧化。而 $\text{Fe}_2\text{SO}_4@\text{C}$ 、 $\text{FeCl}_3@\text{C}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3@\text{C}$ 对萘的 H_2O_2 氧化没有活化效果,且对萘的吸附会在 H_2O_2 加入后被抑制。

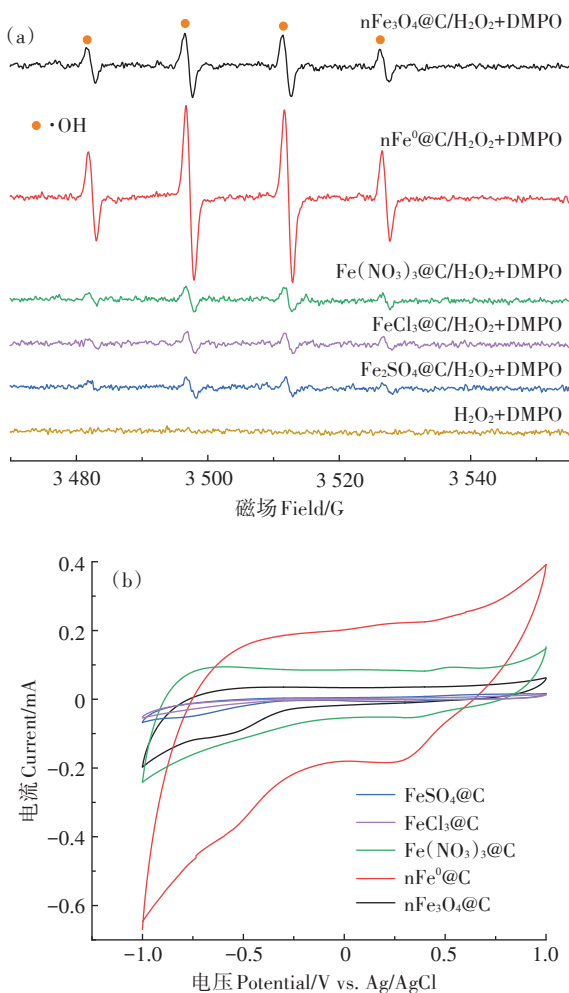


图5 铁碳复合材料的EPR图谱和伏安循环曲线图

Figure 5 EPR spectrum and cyclic voltammetry curves of the iron-carbon composites

参考文献:

- [1] 汤志刚, 温燕明. 煤焦化过程中精馏技术进展以及面临的挑战[J]. 化工进展, 2009, 28(11): 1883-1889. TANG Z G, WEN Y M. Progress of distillation technology in coking[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(11): 1883-1889.
- [2] GARCÍA-SÁNCHEZ M, KOŠNÁR Z, MERCL F, et al. A comparative study to evaluate natural attenuation, mycoaugmentation, phytoremediation, and microbial-assisted phytoremediation strategies for the bioremediation of an aged PAH-polluted soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 165-174.
- [3] 王秀翠, 高彦征, 白雪竹, 等. 萘、菲和芘对铜绿微囊藻生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(4): 656-663. WANG X C, GAO Y Z, ZHU X Z, et al. Effects of naphthalene, phenanthrene and pyrene on growth of microcystis aeruginosa[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(4): 656-663.
- [4] HARMSEN J, RIETRA R P J J. 25 years monitoring of PAHs and petroleum hydrocarbons biodegradation in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 229-238.
- [5] LAMICHHANE S, BALKRISHNA K C, SARUKKALIGE R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 336-353.
- [6] LI L, LIU S, CHENG M, et al. Improving the Fenton-like catalytic performance of $\text{MnO}_x\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /biochar using reducing agents: A comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 406: 124333.
- [7] BALATI A, SHAHBAZI A, AMINI M M, et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic-inorganic nanohybrid material[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2014, 5(1): 50-63.
- [8] SMOL M, WŁODARCZYK M M. The effectiveness in the removal of PAHs from aqueous solutions in physical and chemical processes: A review[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2017, 37(4): 292-313.
- [9] BELLO M M, RAMAN A A A. Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2): 1125-1142.
- [10] CHEN S, YU I K M, CHO D W, et al. Selective glucose isomerization to fructose via a nitrogen-doped solid base catalyst derived from spent coffee grounds[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16113-16120.
- [11] DAI Y, HU Y, JIANG B, et al. Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 249-258.
- [12] SO H L, CHU W, XU W. Photocatalysis of naphthalene by Fe_3O_4 /Ox-one/UV: Simultaneous radical and non-radical pathways[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105076.
- [13] OUYANG D, YAN J, QIAN L, et al. Degradation of 1, 4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 609-617.
- [14] CHEN M, DING W, WANG J, et al. Removal of azo dyes from water by combined techniques of adsorption, desorption, and electrolysis based on a supramolecular sorbent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(6): 2403-2411.
- [15] TANG Z R, LI F, ZHANG Y, et al. Composites of titanate nanotube and carbon nanotube as photocatalyst with high mineralization ratio for gas-phase degradation of volatile aromatic pollutant[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(16): 7880-7886.
- [16] MA H, LI J, LIU W, et al. Hydrothermal preparation and characterization of novel corn-cob-derived solid acid catalysts[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(23): 5345-5353.
- [17] UPARE P P, CHAMAS A, LEE J H, et al. Highly efficient hydro-talcite/1-butanol catalytic system for the production of the high-yield fructose crystal from glucose[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(2): 1388-1396.
- [18] MENG F, LI Z, LEI C, et al. Removal of trichloroethene by iron-based biochar from anaerobic water: Key roles of Fe/C ratio and iron carbides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127391.
- [19] GUO C, HE J, WU X, et al. Facile fabrication of honeycomb-like carbon network-encapsulated $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ with enhanced Li-storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(42): 35994-36001.
- [20] XU Z H, ZHOU Y W, SUN Z H, et al. Understanding reactions and pore-forming mechanisms between waste cotton woven and FeCl_3 during the synthesis of magnetic activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125120.
- [21] GAI C, ZHANG F, LANG Q, et al. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 566-576.
- [22] FAN G H, JIANG Y L, XIN J H, et al. Facile synthesis of $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ nanocomposites derived from bulrush for excellent electromagnetic wave-absorbing properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(23): 18765-18774.
- [23] LI S, TANG J, LIU Q, et al. A novel stabilized carbon-coated nZVI as heterogeneous persulfate catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol[J]. *Environment International*, 2020, 138: 105639.
- [24] GU Y, QIN M, CAO Z, et al. Effect of glucose on the synthesis of iron carbide nanoparticles from combustion synthesis precursors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(4): 1443-1448.
- [25] MING J, WU Y, LIANG G, et al. Sodium salt effect on hydrothermal carbonization of biomass: A catalyst for carbon-based nanostructured materials for lithium-ion battery applications[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2722-2726.
- [26] CHEN Q, WU Q. Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 193-201.
- [27] ZHANG Z B, CAO X H, LIANG P, et al. Adsorption of uranium from aqueous solution using biochar produced by hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 295(2): 1201-1208.
- [28] ZHANG J H, CHENG Z Y, YANG X G, et al. Mediating the reactivity and selectivity of nanoscale zerovalent iron toward nitrobenzene under

- porous carbon confinement[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393:124779.
- [29] ZHANG Y T, JIAO X Q, LIU N, et al. Enhanced removal of aqueous Cr(VI) by a green synthesized nanoscale zero-valent iron supported on oak wood biochar[J]. *Chemosphere*, 2020, 245:125542.
- [30] TYRLIK S K, SZERSZEN D, OLEJNIK M, et al. Concentrated water solutions of salts as solvents for reaction of carbohydrates. Part 2. Influence of some magnesium salts and some ruthenium species on catalysis of dehydration of glucose[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, 106(3):223-233.
- [31] ZHU X, QIAN F, LIU Y, et al. Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence[J]. *Carbon*, 2016, 99:338-347.
- [32] KONG L J, ZHU Y T, LIU M X, et al. Conversion of Fe-rich waste sludge into nano-flake Fe-SC hybrid Fenton-like catalyst for degradation of AOH[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216:568-574.
- [33] YANG J, HU J, WENG M, et al. Fe-cluster pushing electrons to N-doped graphitic layers with Fe₃C(Fe) hybrid nanostructure to enhance O₂ reduction catalysis of Zn-air batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5):4587-4596.
- [34] YANG Z, GONG X B, PENG L, et al. Zn⁰-CNTs-Fe₃O₄ catalytic *in situ* generation of H₂O₂ for heterogeneous Fenton degradation of 4-chlorophenol[J]. *Chemosphere*, 2018, 208:665-673.
- [35] PHAM H T, KITSUNEDUKA M, HARA J, et al. Trichloroethylene transformation by natural mineral pyrite: The deciding role of oxygen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19):7470-7475.
- [36] KEENAN C R, SEDLAK D L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4):1262-1267.
- [37] CHEN Z M, CHEN B L, CHIOU C T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20):11104-11111.
- [38] CHEN B, ZHOU D, ZHU L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14):5137-5143.
- [39] WANG B, WANG Y, WANG J. Sorption of naphthalene and 2-naphthol onto porous carbonaceous materials as a function of pore size, metals, and oxygen-containing groups[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(15):18717-18728.
- [40] 张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 等. 生物炭去灰分对萘和1-萘酚的吸附动力学影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(12):2806-2814. ZHANG M, LÜ Y B, ZHU Y T, et al. Effect of deashing treatment on sorption kinetics of naphthalene and 1-naphthol on wheat straw-derived biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(12):2806-2814.
- [41] ANIA C O, CABAL B, ARENILLAS A, et al. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons[J]. *Water Research*, 2007, 41(2):333-340.
- [42] ZHAN J, SUNKARA B, TANG J, et al. Carbothermal synthesis of aerosol-based adsorptive-reactive iron-carbon particles for the remediation of chlorinated hydrocarbons[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(23):13021-13029.
- [43] DENG J, DONG H, ZHANG C, et al. Nanoscale zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 202:130-137.
- [44] HUANG W, WANG F, QIU N, et al. Enteromorpha prolifera-derived Fe₃C/C composite as advanced catalyst for hydroxyl radical generation and efficient removal for organic dye and antibiotic[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378:120728.
- [45] WANG L, ZHANG M, XIE J. Self-assembled nano-Fe₃C embedded in reduced graphene oxide aerogel with efficient Fenton-like catalysis[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(12):2348.
- [46] CLEVELAND V, BINGHAM J P, KAN E. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 133:388-395.
- [47] KAKAVANDI B, TAKDASTAN A, POURFADAKARI S, et al. Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Mechanism, kinetic and feasibility studies[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96:329-340.
- [48] ZHANG Y, ZHENG Y, YANG Y, et al. Mechanisms and adsorption capacities of hydrogen peroxide modified ball milled biochar for the removal of methylene blue from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337:125432.
- [49] HUFF M D, LEE J W. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 165:17-21.
- [50] DE L J, GALLARD H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(16):2726-2732.
- [51] BACH A, SHEMER H, SEMIAT R. Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation[J]. *Desalination*, 2010, 264(3):188-192.
- [52] ZAZO J A, CASAS J A, MOHEDANO A F, et al. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23):9295-9302.
- [53] NEYENS E, BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1):33-50.
- [54] YANG L, CHEN Y, OUYANG D, et al. Mechanistic insights into adsorptive and oxidative removal of monochlorobenzene in biochar-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400:125811.
- [55] HUO X, ZHOU P, ZHANG J, et al. N, S-Doped porous carbons for persulfate activation to remove tetracycline: Nonradical mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391:122055.
- [56] PANG K, SUN W, YE F, et al. Sulfur-modified chitosan derived N, S-co-doped carbon as a bifunctional material for adsorption and catalytic degradation sulfamethoxazole by persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424:127270.

(责任编辑:李丹)