【材料科学 / Materials Science】

石墨相氮化碳负载镍铁水滑石活化 PDS 降解染料

王丽娟, 蔡俊, 王莹, 王汉铮, 路井义

河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401

摘要: 为提高石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)光催化处理印染废水的效果, 缩短反应时间, 采用共沉淀法制备石墨相氮化碳负载镍铁水滑石($NiFe-LDH@g-C_3N_4$)复合材料, 并通过X射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜和X射线光电子能谱仪进行表征. 以 $NiFe-LDH@g-C_3N_4$ 为催化剂, 模拟日光条件活化过二硫酸盐(perdisulfate, PDS), 降解目标污染物亚甲基蓝(methylene blue, MB), 研究PDS质量浓度、催化剂投加量、反应温度以及pH值对MB降解率的影响. 结果表明, $NiFe-LDH@g-C_3N_4$ 活化PDS能有效降解MB, 在催化剂质量浓度为1.0 g/L、PDS质量浓度为200 mg/L、反应温度为30 ℃和pH值为9的最佳条件下, 处理60 min后MB的降解率可以达到99.4%. 淬灭实验表明, 光生空穴在MB降解过程中起最主要作用.

关键词: 废水处理; 镍铁水滑石; 石墨相氮化碳; 过二硫酸盐; 亚甲基蓝; 降解机理; 印染废水

中图分类号: X791

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2021.03264

Activation of PDS by graphitic carbon nitride supported with NiFe layered double hydroxide for the degradation of dye

WANG Lijuan, CAI Jun, WANG Ying, WANG Hanzheng, and LU Jingyi

School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, P. R. China

Abstract: In order to improve the photocatalytic effect of graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$) on the treatment of dyeing water and reduce the reaction time, the graphitic phase carbon nitride supported with NiFe layered double hydroxide ($NiFe-LDH@g-C_3N_4$) was successfully prepared by coprecipitation method, and the composites were characterized by XRD, SEM, TEM and XPS. By using the $NiFe-LDH@g-C_3N_4$ as catalyst, perdisulfate (PDS) was activated, and the methylene blue (MB) was degraded under the simulated sunlight, and the effects of PDS concentration, catalyst dosage, reaction temperature and pH on the degradation rate of MB were investigated. The result shows that the PDS activated by $NiFe-LDH@g-C_3N_4$ can effectively degrade MB under the optimal conditions of 1.0 g/L catalyst dosage, 200 mg/g PDS concentration, 30 ℃ and pH = 9. After treatment of 60 mins, the MB degradation rate can reach 99.4%. The quenching tests show that photoinduced holes play a major role in the degradation of MB.

Key words: waste water treatment; NiFe layered double hydroxide; graphitic carbon nitride; perdisulfate; methylene blue; degradation mechanism; dyeing wastewater

Received: 2020-07-08; **Accepted:** 2021-01-03

Foundation: Key Foundation of Hebei Education Department (ZD2019126); Construction Project of Teaching Case Base for Professional Degrees of Hebei Province (KJJSZ2018015)

Corresponding author: Senior engineer WANG Lijuan. E-mail: wlj@hebut.edu.cn

Citation: WANG Lijuan, CAI Jun, WANG Ying, et al. Activation of PDS by graphitic carbon nitride supported with NiFe layered double hydroxide for the degradation of dye [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2021, 38(3): 264-271. (in Chinese)

印染废水化学成分复杂、色度高、污染物浓度高,染料的裂解可能形成致癌物或诱变剂,如未经有效处理而直接排放,将对生态环境和人体健康造成严重危害^[1-2].高级氧化工艺能在一般条件下将有机污染物完全分解成 CO_2 和 H_2O ,具有效率高、条件温和和环境毒性低等优点^[3-4],在印染废水的处理中受到广泛关注^[5].传统高级氧化工艺主要依赖于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的强氧化性对污染物进行处理,如Fenton反应、臭氧氧化和光催化等^[6],然而反应过程中使用的催化剂(如 Fe^{2+})可能成为新的污染物,部分工艺(如臭氧氧化)处理成本高,制约了在实际工程中的应用^[7].

硫酸根型高级氧化技术是一种新兴的污染物处理技术.与 $\cdot\text{OH}$ 相比,硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)具有同等或更高的氧化还原电位(2.5~3.1 eV)和更长的半衰期(30~40 μs),有利于污染物的降解^[8]. $\text{SO}_4\cdot^-$ 可以通过活化过氧单硫酸盐或过二硫酸盐(perdisulfate, PDS)产生,活化方法主要包括紫外(ultraviolet, UV)照射^[9]、超声波^[10]、固体催化剂^[11]、加热^[12]以及过渡金属(如 Fe^{2+})^[13]活化等.其中,固体催化剂活化PDS不需要额外的能量输入,具有成本低、操作方便,且不易造成二次污染等优点^[14].

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种非金属聚合物半导体,因有良好的可见光吸收能力,被认为是一种很有前景的光催化材料.李飞龙等^[15]以尿素为原料制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,探究了光催化降解罗丹明B等染料的性能, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对罗丹明B等染料几乎可完全降解.王丽娟等^[16]采用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解亚甲基蓝(methylene blue, MB),结果显示,在最佳反应条件下处理120 min后,MB的降解率最高可达到93.2%,但仍存在处理时间较长等问题,原因在于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积不够大,量子效率低.双层水滑石(double layered hydroxide, LDH)因表面结构特殊、层间阴离子交换能力较高和制备成本较低受到广泛关注^[17].YAN等^[18]成功合成了 CuMgFe-LDH 并用于过硫酸盐活化降解乙苯,乙苯的降解率可达93.7%.镍铁水滑石(NiFe-LDH)具有生物相容性好、离子交换容量大和表面积大等优点^[19],可以弥补 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的不足.因此,通过制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 NiFe-LDH 的复合材料,并活化PDS处理印染废水,是一种有前景的方法,目前未见相关研究报道.

本研究采用共沉淀法制备了石墨相氮化碳负载镍铁水滑石($\text{NiFe-LDH@g-C}_3\text{N}_4$)复合材料,通过

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、透射电镜(transmission electron microscope, TEM)和X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectrum, XPS)表征,对材料的晶型结构、形貌及表面元素组成进行了分析.在模拟日光的条件下,以 $\text{NiFe-LDH@g-C}_3\text{N}_4$ 为催化剂,活化PDS降解目标污染物MB,并考察了PDS质量浓度、催化剂投加量、反应温度和pH值对MB降解率的影响.通过淬灭实验,对 $\text{NiFe-LDH@g-C}_3\text{N}_4$ 活化PDS降解MB过程中起降解作用的物质行了分析,并对反应机理进行了研究.

1 实验

1.1 材料与仪器

1.1.1 实验试剂

亚甲基蓝购置于天津市风船化学试剂有限公司;尿素、过硫酸钠、亚硝酸钠、九水合硝酸铁、六水合硝酸镍、氢氧化钠、无水碳酸钠、苯酚、叔丁醇、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)以及对苯醌均购置于天津市大茂化学试剂厂.试剂均为分析纯,使用时未经任何处理,所有溶液均用去离子水制备.

1.1.2 实验仪器

节能箱式电炉(SX-G07103)购自天津市中环实验电炉有限公司;电热恒温水浴锅(SY-D204P)购自天津市中环实验电炉有限公司;精密pH计(pHSJ-4A)购自天津市盛邦科学仪器技术开发有限公司;远红外线恒温干燥箱(YH-3BS)购自天津市中环实验电炉有限公司;紫外可见分光光度计(UV 5800PC)购自上海元析仪器有限公司;磁力搅拌器(78-1)购自江苏金坛市环宇科学仪器厂.

1.2 材料制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备.将10 g尿素研磨成粉末,倒入带盖的氧化铝坩埚中.将坩埚于80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥4 h后放入马弗炉中,温度设定为550 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,灼烧2 h.待炉内温度降至室温后取出坩埚,用无水乙醇及去离子水反复洗涤所得产物数次,干燥后研磨得淡黄色粉末状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

$\text{NiFe-LDH@g-C}_3\text{N}_4$ 的制备.向40 mL去离子水中加入物质的量比为4:1的九水合硝酸铁和六水合硝酸镍,形成溶液A.向溶液A中加入事先制备好的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 并超声分散10 min.另取40 mL去离子水,加入40 mmol氢氧化钠和4 mmol碳酸钠形成溶

液 B. 将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中, 剧烈搅拌 4 h 后离心, 用去离子水洗涤沉淀物数次至中性. 干燥 12 h 后即得可得到 NiFe-LDH@g-C₃N₄.

1.3 降解实验

本研究所用 PDS 为过硫酸钠. 向烧杯中加入 10 mg/L 的 MB 溶液, 用硫酸和氢氧化钠调节初始 pH 值. 向 MB 溶液中加入 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 并在磁力搅拌器上持续搅拌 30 min. 待达到吸附平衡后, 以 300 W 氙灯模拟太阳光, 向溶液中加入过硫酸钠并开始计时. 分别于 0、10、20、30、60 和 120 min 各取样 5 mL, 向样品中加入过量的亚硝酸钠溶液作为淬灭剂并终止反应后, 在波长 664 nm 处测定样品的吸光度. 记 MB 溶液的初始质量浓度为 C_0 .

2 结果与讨论

2.1 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 的表征

2.1.1 XRD 分析

NiFe-LDH@g-C₃N₄ 样品的 XRD 分析结果如图 1. 从图 1 可见, 样品在 $2\theta = 13.1^\circ$ 、 11.5° 、 22.6° 、 27.5° 、 34.3° 、 38.7° 和 61.2° 处有明显的特征衍射峰. 根据 JCPDS 87-1523 标准卡, $2\theta = 13.1^\circ$ 和 27.5° 处的特征峰分别对应 g-C₃N₄ 的 (100) 和 (002) 晶面, 对照 JCPDS 38-0715 标准卡, $2\theta = 11.5^\circ$ 、 22.6° 、 34.3° 、 38.7° 和 61.2° 处的特征峰, 分别对应 NiFe-LDH 的 (003)、(006)、(012)、(015) 和 (113) 晶面. 结果表明, NiFe-LDH 与 g-C₃N₄ 成功复合.

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

NiFe-LDH@g-C₃N₄ 样品的 SEM 及 TEM 结果如图 2. 从图 2 (a) 可见, NiFe-LDH 覆盖在 g-C₃N₄ 上且两者结合良好. 由于 NiFe-LDH 与 g-C₃N₄ 发生强相互作用(静电结合和电荷转移)使得 NiFe-LDH 随机分布在 g-C₃N₄ 上, 增大了材料的比表面积, 有利于对污染物的吸附以及活性位点的增加^[20]. 从图 2 (b) 可见, 复合后的 g-C₃N₄ 与 NiFe-LDH 形貌基本保持不变, 仍然具有片层状结构.

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 表征对 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 表面元素的组成及状态进行分析, 结果如图 3. 从图 3 (a) 可见, NiFe-LDH@g-C₃N₄ 样品中包含 C、N、Ni、Fe、O 和 H 六种元素, 表明 NiFe-LDH 成功负载在 g-C₃N₄ 上. 从图 3 (b) 可见, C 1s 在 284.89、

图 1 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NiFe-LDH@g-C₃N₄ samples

(a) SEM图像

(b) TEM图像

图 2 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 的 SEM 及 TEM 图像

Fig. 2 SEM and TEM micrographs of NiFe-LDH@g-C₃N₄

286.25 和 288.31 eV 处有 3 个特征峰, 分别对应石墨碳、sp³ 杂化的碳和 N—C=N 上 sp² 杂化的碳. 从图 3 (c) 可见, N 1s 在 398.54、399.87、401.36 和 404.24 eV 处有特征峰, 对应于 C—N=C 上 sp² 杂化的氮、C—N—H、N—(C)₃ 和七嗪环的 N 上的 π 电子跃迁(激发). 从图 3 (d) 可见, Ni 2p 在 852.69、858.39、870.31 和 876.74 eV 处有 4 个特征峰, 分别与 Ni²⁺ 2p_{3/2}、sat 2p_{3/2}、Ni²⁺ 2p_{1/2} 和 sat 2p_{1/2} 的结合能相拟合. 从图 3 (e) 可见, Fe 2p 在 710.05 eV 和 722.09 eV 处的特征峰分别与 Fe³⁺ 2p_{3/2} 和 Fe³⁺ 2p_{1/2} 的结合能相拟合.

图3 NiFe-LDH@g-C₃N₄的XPS谱图Fig. 3 (Color online) XPS spectra of NiFe-LDH@g-C₃N₄ sample

2.2 NiFe-LDH@g-C₃N₄活化PDS降解MB的效果分析

探究不同处理条件下MB的降解效果,结果如图4。其中, C_0 为MB的初始质量浓度; C 为MB经处理后的质量浓度。由图4可见,仅单独投加PDS或NiFe-LDH@g-C₃N₄时,处理120 min后MB的降解率 $(1 - C/C_0) \times 100\%$ 分别为54.8%和84.7%。以NiFe-LDH为催化剂活化PDS降解MB时,处理120 min后MB的降解率仍只有71.3%。改用g-C₃N₄对PDS活化降解MB,处理120 min后MB的

降解率为93.8%,降解效果得到明显提升。当使用NiFe-LDH@g-C₃N₄活化PDS降解MB时,处理60 min后MB的降解率达到99.1%,处理时间明显缩短。实验结果表明,以NiFe-LDH@g-C₃N₄为催化剂对PDS进行活化,能高效降解MB且大幅缩短处理时间。可能原因在于NiFe-LDH与g-C₃N₄之间产生的异质结有效降低了光生电子(e^-)和光生空穴(h^+)的复合速度,使得NiFe-LDH@g-C₃N₄活化PDS的过程中产生了更多有利于MB降解的物质^[21]。

2.3 PDS质量浓度的影响

PDS质量浓度对MB降解的影响结果如图5。当PDS质量浓度从10 mg/L增加到200 mg/L时,处理120 min后MB的降解率从88.8%提高到99.2%,得到明显提升。进一步增加PDS质量浓度至500 mg/L时,经120 min处理MB的降解率相较于PDS质量浓度为200 mg/L时下降了0.6%。产生该结果的原因在于PDS质量浓度较低时,提高PDS质量浓度可以生成更多强氧化性自由基,使得MB的降解率得到提升^[22]。而在高质量浓度PDS时,溶液中过高浓度的 $SO_4^{\cdot-}$ 容易引发自淬灭反应^[23],并且过量的PDS可能与MB竞争强氧化性自由基而产生无效消耗^[24]。综合考虑经济效益和处理效果,本研究认为PDS的最佳用量为200 mg/L。

图4 不同条件下MB的降解效果

Fig. 4 (Color online) Degradation of MB in different conditions

图 5 PDS 浓度对 MB 降解的影响

Fig. 5 (Color online) Effects of PDS concentration on the degradation of MB

2.4 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 投加量的影响

NiFe-LDH@g-C₃N₄ 投加量对 MB 降解的影响结果如图 6。由图 6 可见, 当 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 投加量分别为 0、0.1 和 0.5 g/L 时, 处理 120 min 后 MB 的降解率分别为 54.8%、73.1% 和 99.3%。继续提升催化剂投加量至 1.0 g/L, MB 的降解率达到 99.4% 只需 60 min。当催化剂投加量增至 1.5 g/L 时, 处理 60 min 后 MB 的降解率为 99.7%。该结果表明, MB 的降解率随着 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 投加量的增多而增加。NiFe-LDH@g-C₃N₄ 的增加可以促进更多具有降解效果的活性物种产生^[25], 并且可以提供更多的活性位点, 有利于 MB 吸附于催化剂的表面, 并与活性物种反应得到降解^[26]。综合考虑经济效益和处理效果, 本研究认为 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 的最佳投加量为 1.0 g/L。

2.5 反应温度的影响

反应温度对 MB 降解的影响结果如图 7。当反应温度由 20 ℃ 升到 60 ℃ 时, 处理 30 min 后 MB 的降解率由 81.9% 提高到 99.5%, 降解效果随着反应温度的升高得到提升。当反应温度为 30 ℃ 时, 处理 60 min 后 MB 的降解率为 99.2%。延长处理时间至 120 min, 各反应温度下 MB 的降解率均可以达到 99.0% 以上。该结果表明, PDS 的活化是一个吸热过程, 更高的温度可以促进更多具有氧化性的物质生成(如 SO₄⁻·), 有利于提高 MB 的降解率并缩短处理时间^[27]。综合考虑经济效益和处理效果, 本研究认为最佳反应温度应为 30 ℃。

图 6 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 投加量对 MB 降解的影响Fig. 6 (Color online) Effects of NiFe-LDH@g-C₃N₄ dosage on the degradation of MB

图 7 反应温度对 MB 降解的影响

Fig. 7 (Color online) Effects of temperature on the degradation of MB

2.6 初始 pH 值的影响

初始 pH 值对 MB 降解的影响结果如图 8。从图 8 可见, pH 值分别为 3、5、7、9 和 11 时, 处理 60 min 后 MB 的降解率分别 91.4%、97.7%、98.9%、99.4% 和 96.8%。延长处理时间至 120 min 后, MB 的降解率均能达到 98.0% 以上。在 pH 值为 3 时, 在处理终止前 MB 的降解率一直较低, 这可能是因为强酸性条件下, NiFe-LDH@g-C₃N₄ 与 MB 之间存在静电排斥, 吸附于催化剂表面的 MB 总数降低, 使得 MB 的降解率出现缓慢增加的趋势^[28]。该结果表明, 初始 pH 值对 NiFe-LDH@g-C₃N₄ 活化 PDS 降解 MB 的影响较小, pH 值适用范围广, 与文献[29]报道一致。综合考虑经济效益和处理效果,

图8 初始pH值对MB降解的影响

Fig. 8 (Color online) Effects of initial pH on the degradation of MB

本研究认为最佳初始pH值为9.

2.7 机理分析

分别以苯酚作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂,叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂,苯醌作为 $\cdot\text{O}^{2-}$ 抑制剂,EDTA-2Na作为 h^+ 抑制剂,进行淬灭实验,探究了NiFe-LDH@g-C₃N₄活化PDS降解MB过程中起降解作用的活性物种,结果如图9.向溶液中分别投加20.0 g/L的苯酚、叔丁醇、EDTA-2Na和对苯醌,处理120 min后,MB的降解率由未添加抑制剂的99.4%分别下降到86.9%、98.6%、46.9%和79.7%,表明 $\cdot\text{O}^{2-}$ 和 h^+ 在MB的降解过程中都发挥了重要的作用.向溶液中加入苯酚后MB的降解率明显减小,而加入叔丁醇后MB的降解率仅略微降低,表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对MB也具有降解效果,但 $\cdot\text{OH}$ 几乎没有参与MB的降解.由以上结果可以看出,在NiFe-LDH@g-C₃N₄活化PDS降解MB的过程中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 和 h^+ 对MB均起到降解作用,其中 h^+ 为最主要的活性物质.

根据淬灭实验结果,对NiFe-LDH@g-C₃N₄活化PDS降解MB的机理进行了推测^[30],如图10.在可见光照射下,NiFe-LDH@g-C₃N₄价带电子被激发跃迁至导带,在价带和导带处分别生成 h^+ 和 e^- .由于NiFe-LDH和g-C₃N₄之间异质结的产生,使得 h^+ 转移至g-C₃N₄价带的同时, e^- 转移至NiFe-LDH导带,有效减缓了 h^+ 和 e^- 的复合速度,增强了NiFe-LDH@g-C₃N₄活化PDS的性能,因而MB的降解效果得到提升.吸附于催化剂表面的MB直接与

图9 淬灭实验中的MB降解率

Fig. 9 (Color online) Degradation of MB in the quenching tests

h^+ 反应得到降解. e^- 迁移至催化剂表面后将吸附于表面的 O_2 还原成 $\cdot\text{O}^{2-}$ 并参与MB的降解.过硫酸钠在溶液中电离产生 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,扩散至催化剂表面,与 e^- 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,并降解MB.处理过程中主要发生的反应如式(1)至式(6).

图10 MB降解机理推测示意图

Fig. 10 Possible schematic diagram of the degradation mechanism of MB

3 结 论

综上研究可得: ① 通过共沉淀法成功地将 NiFe-LDH 负载在 $g-C_3N_4$ 表面, 制备出新型催化剂 NiFe-LDH@ $g-C_3N_4$; ② 以 NiFe-LDH@ $g-C_3N_4$ 为催化剂活化 PDS 能有效降解 MB, 并大幅缩短处理时间; ③ MB 的降解效果随着 PDS 质量浓度、NiFe-LDH@ $g-C_3N_4$ 投加量和反应温度的增大而增加, 但初始 pH 值的改变对 MB 的降解影响不大; ④ 在 NiFe-LDH@ $g-C_3N_4$ 投加量为 1.0 g/L、PDS 质量浓度为 200 mg/L、温度为 30 °C 以及初始 pH 值为 9 的最佳反应条件下, 处理 60 min 后 MB 的降解率为 99.4%; ⑤ 在 NiFe-LDH@ $g-C_3N_4$ 活化 PDS 降解 MB 的过程中, $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 均参与了 MB 的降解, 其中, h^+ 为起最主要作用的物质。

基金项目: 河北省教育厅重点基金资助项目 (ZD2019126); 河北省专业学位教学案例库建设资助项目 (KCJSZ2018015)

作者简介: 王丽娟 (1972—), 河北工业大学高级工程师、博士。研究方向: 环境系统优化与水处理。

E-mail: wlj@hebut.edu.cn

蔡 俊 (1996—), 河北工业大学硕士研究生。研究方向: 水处理。E-mail: 523146359@qq.com

王丽娟、蔡俊为共同第一作者。

引 文: 王丽娟, 蔡 俊, 王 莹, 等. 石墨相氮化碳负载镍铁水滑石活化 PDS 降解染料[J]. 深圳大学学报理工版, 2021, 38(3): 264-271.

参考文献 / References:

- [1] 于海斌, 刘 强, 周立坤, 等. MnOx/ZrO₂ 催化剂制备及催化臭氧氧化降解甲基橙[J]. 化工学报, 2019, 70(4): 1436-1445.
YU Haibin, LIU Qiang, ZHOU Likun, et al. Preparation of MnOx/ZrO₂ catalyst and catalytic ozonation degradation of methyl orange [J]. CIESC Journal, 2019, 70(4): 1436-1445. (in Chinese)
- [2] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84-94.
REN Nanqi, ZHOU Xianjiao, GUO Wanqian, et al. A review on treatment methods of dye wastewater [J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 84-94. (in Chinese)
- [3] SHAHREZAEI F, MANSOURI Y, ZINATIZADEH A A L, et al. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanoparticles [J]. Powder Technology, 2012, 221: 203-212.
- [4] ZANGENEH H, ZINATIZADEH A A L, HABIBI M, et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titan-ium dioxides: a comparative review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 26: 1-36.
- [5] FRONTISTIS Z, DASKALAKI V M, KATSAOUNIS A, et al. Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films [J]. Water Research, 2011, 45(9): 2996-3004.
- [6] 王丽娟, 李晓宁, 陈爱武, 等. 纳米 ZnO 的制备及其光催化降解印染废水[J]. 深圳大学学报理工版, 2019, 36(4): 367-374.
WANG Lijuan, LI Xiaoning, WANG Ying, et al. Preparation of nano-ZnO and its photocatalytic degradation of dyeing wastewater [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2019, 36(4): 367-374. (in Chinese)
- [7] 江传春, 肖蓉蓉, 杨 平. 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(7): 12-16, 33.
JIANG Chuanchun, XIAO Rongrong, YANG Ping. Research process of advanced oxidation processes in wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(7): 12-16, 33. (in Chinese)
- [8] GAO Jie, HAN Dongqiang, XU Yun, et al. Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar (S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116202.
- [9] QIAN Yajie, GUO Xin, ZHANG Yalei, et al. Perfluorooctanoic acid degradation using UV/Persulfate process: modeling of the degradation and chlorate formation [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 50(2): 772-781.
- [10] ZOU Xiaoli, ZHOU Tao, MAO Juan, et al. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced persulfate Fenton-like system [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 36-44.
- [11] HUANG Xin, ZHOU Xujie, SU Qingqing, et al. Synergistic thermal activation of peroxydisulfate intercalated Mg/Al layered double hydroxide at a low temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 133-140.
- [12] CHEN Jiabin, QIAN Yajie, LIU Hongmei, et al. Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 3824-3833.
- [13] RAO Yongfang, QU Liang, YANG Haisong, et al. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated

- persulfate process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 238: 23-32.
- [14] JAWAD A, LANG Jie, LIAO Zhuwei, et al. Activation of persulfate by CuOx@Co-LDH: a novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 548-559.
- [15] 李飞龙, 姜代旬, 潘凤丹, 等. 石墨相氮化碳的制备与光催化性能[J]. *青岛科技大学学报自然科学版*, 2019, 40(2): 36-41.
- LI Feilong, JIANG Daixu, PAN Fengdan, et al. Preparation and photocatalytic properties of graphitic carbon nitride [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology Natural Science*, 2019, 40(2): 36-41. (in Chinese)
- [16] 王丽娟, 王莹, 李晓宁, 等. 石墨相氮化碳活化过二硫酸盐降解亚甲基蓝的研究[J]. *工业水处理*, 2019, 39(3): 75-79.
- WANG Lijuan, WANG Ying, LI Xiaoning, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) activated persulfate (PDS) for the degradation of methylene blue [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(3): 75-79. (in Chinese)
- [17] HUANG Xin, SU Man, ZHOU Jizhi, et al. Novel activation of persulfate by its intercalation into Mg/Al-layered double hydroxide: Enhancement of non-radical oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 66-73.
- [18] YAN Jingchun, CHEN Yun, QIAN Linbo, et al. Heterogeneously catalyzed persulfate with a CuMgFe layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 372-380.
- [19] ZHANG Mingwen, LUO Zhishan, ZHOU Min, et al. Ni-Co layered double hydroxides cocatalyst for sustainable oxygen photosynthesis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 454-461.
- [20] 魏振国, 尤嘉雯, 张焯. g-C₃N₄/TiO₂ 复合材料对纺织料的光催化降解[J]. *东华大学学报自然科学版*, 2019, 45(3): 401-405.
- WEI Zhenguo, YOU Jiawen, ZHANG Xuan. Photocatalytic degradation of textile dye by g-C₃N₄/TiO₂ composite material [J]. *Journal of Donghua University Natural Science*, 2019, 45(3): 401-405. (in Chinese)
- [21] 蒋克望. 石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 的复合改性及其光催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- JIANG Kewang. Composite modification and enhanced photocatalytic degradation properties of graphite phase-carbon nitride (g-C₃N₄) [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016. (in Chinese)
- [22] SU Shanshan, LIU Yuyang, HE Wei, et al. A novel graphene oxide-carbon nanotubes anchored α -FeOOH hybrid activated persulfate system for enhanced degradation of Orange II [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 83: 73-84.
- [23] MA Qiuling, NENGZI Li-chao, ZHANG Xinyi, et al. Enhanced activation of persulfate by AC@CoFe₂O₄ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 115978.
- [24] WEI Xingya, GAO Naiyun, LI Changjun, et al. Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 660-670.
- [25] DENG Junmin, DONG Haoran, LI Long, et al. Ca(OH)₂ coated nanoscale zero-valent iron as a persulfate activator for the degradation of sulfamethazine in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227: 115731.
- [26] HU Limin, WANG Peng, LIU Guoshuai, et al. Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe₃O₄ as a persulfate activator under micro-wave irradiation [J]. *Chemosphere*, 2020, 40: 124977.
- [27] YOUSEF N, POURFADAKARI S, ESMAEILI S, et al. Mineralization of high saline petrochemical wastewater using Sonoelectro activated persulfate: Degradation mechanisms and reaction kinetics [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 147: 1075-1082.
- [28] LIU Yang, GUO Weilin, GUO Huaisu, et al. Cu(II)-doped V₂O₅ mediated persulfate activation for heterogeneous catalytic degradation of benzotriazole in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115848.
- [29] 李彦芳. 镍铁水滑石/石墨烯复合材料的制备及催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- LI Yanfang. Study on preparation of nickel iron layered double hydroxide/graphene composite materials and their catalytic performance [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016. (in Chinese)
- [30] LIU Xian, LIANG Jintao, SONG Xiuli, et al. Enhanced water dissociation performance of graphitic-C₃N₄ assembled with ZnCr-layered double hydroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 560-566.

【中文责编: 坪梓; 英文责编: 远鹏】