

Fe(VI) -TiO₂ /LDH 协同体系光催化 处理电镀除油废水实验研究

张立成,王 辛*,刘 维,侯瑞颖

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要:针对光催化技术在电镀废水处理行业应用受限,通过尿素水热法合成了 TiO₂/LDH 复合材料,并对其表征分析。通过外加 K₂FeO₄ 构建 Fe(VI) -TiO₂/LDH 光催化协同体系,处理模拟电镀除油废水,探讨了不同反应条件下十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与 COD 的去除效果以及反应原理,结果表明 K₂FeO₄、TiO₂/LDH 投加量分别为 800、1 000 mg/L, pH=9, 反应温度为 30℃ 时降解率最高, SDBS 与 COD 降解率分别为 95.45% 和 76.87%。

关键词:光催化;复合催化剂;协同体系;十二烷基苯磺酸钠

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0189-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.031

Experimental study on photocatalytic treatment of electroplating deoiling wastewater by Fe(VI) -TiO₂/LDH collaborative system

ZHANG Li-cheng, WANG Xin*, LIU Wei, HOU Rui-ying

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: In view of the limited application of photocatalysis technology in electroplating wastewater treatment industry, TiO₂/LDH composite materials are synthesized via urea hydrothermal method, and characterized. Fe(VI) -TiO₂/LDH photocatalysis collaborative system is constructed with externally adding K₂FeO₄ to treat the simulated electroplating deoiling wastewater. The effect and reaction principle in removing sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and COD under different reaction conditions are explored. Results show that the degradation rates of SDBS and COD reach 95.45% and 76.87%, both the highest, respectively when the dosages of K₂FeO₄ and TiO₂/LDH are 800 mg·L⁻¹ and 1 000 mg·L⁻¹, respectively, pH=9 and reaction temperature is 30℃.

Key words: photocatalysis; composite catalyst; collaborative system; sodium dodecyl benzene sulfonate

电镀除油废水一般由电镀除油废液和电镀清洗废液组成,其中电镀除油废液的 COD 含量高,并且含有大量的有机高分子化合物,若不经妥善处理会给自然环境以及人体健康带来不同程度的危害^[1]。传统生物法适用于处理中、低浓度的有机废水,高浓度的有机废水需稀释后才可进行生物处理。此外,电镀废水具有含盐量高、重金属毒害等特性,对生化处理有着不利影响^[2]。光催化法因其绿色环保的特点被广泛应用于废水处理,通常光催化法存在诸多弊端,以传统光催化剂二氧化钛(TiO₂)为例,其缺点包括激发条件苛刻、光生电子和光生空穴复合率高、粒径小易团聚、不便于分离回收等^[3]。

层状双氢氧化物(LDH)是一种优秀的非碳基负载材料,极易制备,不易发生光催化剂脱落现象,并且本身具有一定的光学性能,通过调控 M²⁺与 M³⁺组成,LDH 的带隙范围在 2.0~3.4 eV 之间,是一种

理想的 TiO₂ 负载材料。当 n 型半导体 TiO₂ 负载到 LDH 上,层板间的金属离子可促进光生电子的转移,层间独特的结构可使光生空穴迁移到 LDH 的表面,阻了光生电子-空穴对的复合,极大提高了光催化效率,并且 TiO₂ 的负载也会导致 LDH 层间更多吸附位点的暴露,一定程度上可提升 LDH 的吸附性能。Aissani 等^[4]采用共沉淀法成功合成了 TiO₂/LDH 复合材料,当 AMX、TiO₂/LDH 质量浓度分别为 30 mg/L、1 g/L, pH = 11, UVA 辐照时间 240 min, AMX 的降解率在 95% 以上。

朱丽婷等^[5]采用高铁酸盐-光催化协同工艺降解水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP),在最佳实验条件下,Fe(VI) -TiO₂ -UV 工艺对 DMP 的降解效率为 75%,远大于高铁酸盐体系(5%)和 TiO₂ -UV 降解体系(15%)。为加强催化剂对模拟电镀除油废水的降解能力,本实验在光催化反应的基础上外加高

收稿日期:2024-07-12;修回日期:2025-03-14

作者简介:张立成(1972-),男,博士,教授,研究方向为污水深度处理与再生利用,zlclcheng@sina.com;王辛(2000-),男,硕士,研究方向为光催化处理电子工业废水,通讯联系人,wx01012000@163.com。

铁酸钾(K_2FeO_4)构成协同体系,通过 Fe(VI)易抢夺电子的性质,加强光生电子和光生空穴的分离。同时 Fe(VI)得到电子被还原成氧化能力更强的 Fe(V)和 Fe(IV),与 $\cdot OH$ 等多种氧化物质共存,可使协同体系发挥更强的氧化作用^[6]。

1 材料与方 法

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

实验中采用的 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、钛酸四丁酯、 K_2FeO_4 、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、NaOH、碳酰胺、无水乙醇、冰醋酸、叔丁醇(TPA)等试剂均为分析纯。

1.1.2 实验仪器

实验仪器包括电子天平(PTX-FA120)、pH计(pH-10)、紫外-可见分光光度计(UV-6000)、聚四氟乙烯水热反应釜(100 mL)、恒温磁力搅拌器(MS-H-Pro+)、超声波清洗仪(Kq-50b型)、18 W 低压紫外灯(LG-3535)、COD 快速消解器(TC-100B)、箱式电阻炉(SX2-12-10G)、电热鼓风干燥箱(101-00A)等。

1.2 TiO_2/LDH 材料制备

1.2.1 LDH 的制备

采用尿素水热法制备 LDH 材料。称取一定量 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 和尿素(保持 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔比为 2:1),加入 80 mL 蒸馏水,磁力搅拌 15 min 至完全溶解。将混合液置于 100 mL 水热合成反应釜,于 140℃ 烘箱中反应 24 h 后,用蒸馏水洗涤数次,烘干后得到 LDH 粉末。

1.2.2 TiO_2/LDH 的制备

称取质量为 0.20 g 的成品 TiO_2 ,加入到 40 mL 蒸馏水中,超声分散 20 min,获得均匀的 TiO_2 分散液,记作 A 液;称取一定量 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 和尿素(保持 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔比为 2:1),加入 40 mL 蒸馏水使上述药品完全溶解,记作 B 液。将 A、B 液等体积混合后磁力搅拌 30 min,将混合液移入 100 mL 水热合成反应釜,于 140℃ 烘箱中反应 24 h,用蒸馏水洗涤数次,烘干后得到 TiO_2/LDH 粉末。

1.3 材料表征

采用德国 ZEISS GeminiSEM 300 扫描电子显微镜(SEM)进行形貌测试。使用仪器德国 Bruker D8 Advanc 进行 X 射线衍射(XRD)分析。

1.4 模拟电镀除油废水配制

使用防锈油作为实验用油、SDBS 为表面活性

剂、EDTA 二钠和三聚磷酸钠为稳定剂、NaOH 和 $NaCO_3$ 提供碱性环境,模拟调配电镀除油废水母液,使用时稀释固定倍数,模拟废水各项指标见表 1。

表 1 模拟电镀除油废水水质标准

水质指标	pH	COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	SDBS/ ($mg \cdot L^{-1}$)	总磷/ ($mg \cdot L^{-1}$)
范围	11.5~12.8	4880~5120	500	0.1~0.15

2 结果与讨论

2.1 材料的表征与分析

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 LDH 和 TiO_2/LDH 的 SEM 图。从图中可以看出两者均呈正六方片状,片层相互堆叠,LDH 与 TiO_2/LDH 的表面光滑,极少部分 TiO_2 小颗粒裸露在外。这说明大部分的 TiO_2 可能在 LDH 形成的过程中进入到金属夹层中。

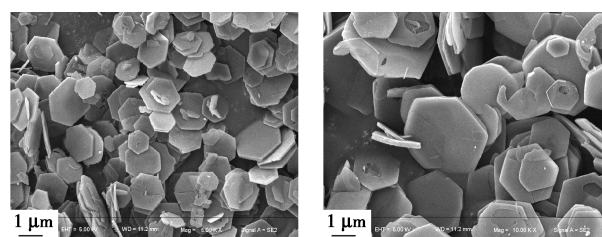
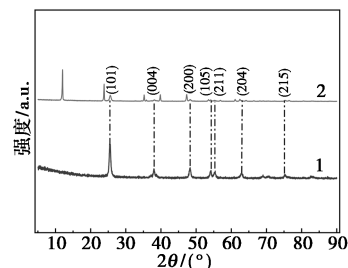


图 1 LDH 和 TiO_2/LDH 的 SEM 图

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 LDH 和 TiO_2/LDH 的 XRD 图。从图 2 可以看出, TiO_2/LDH 于 $2\theta = 25.41^\circ$ 、 38.72° 、 48.07° 、 54.30° 和 62.78° 处出现了锐钛矿 TiO_2 (PDF:73-1794) 的衍射峰,这表明 TiO_2 与基底材料 LDH 复合成功。



1—LDH; 2— TiO_2/LDH

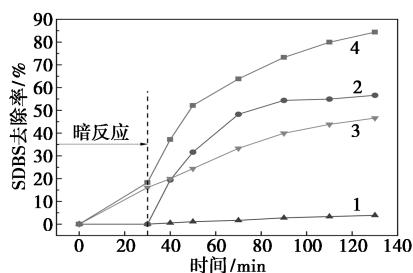
图 2 LDH 和 TiO_2/LDH 催化剂 XRD 图谱

2.2 光催化降解影响因素实验

2.2.1 不同光催化体系对 SDBS 的降解效果

由图 3 可以看出,单独使用 365 nm 紫外灯照射

对模拟电镀除油废水中 SDBS 几乎没有降解效果。投加 1 000 mg/L TiO₂/LDH, 单独光催化反应 100 min 后, 对模拟电镀除油废水中 SDBS 去除率为 46.61%。在紫外照射下, 单独投加 800 mg/L K₂FeO₄, 反应 100 min 后, 对模拟电镀除油废水中 SDBS 去除率为 56.60%。而投加 800 mg/L 的 K₂FeO₄ 和 800 mg/L TiO₂/LDH, 经紫外照射 100 min 后, 整个协同体系对模拟电镀除油废水中 SDBS 去除率为 84.35%, 比 UV-Fe(VI) 体系体系氧化效果更稳定, 并且要远大于单独 K₂FeO₄ 和 TiO₂/LDH 光催化的去除效率, 证明该体系的建立是合理的^[7]。



1—UV; 2—UV-Fe(VI); 3—TiO₂/LDH; 4—Fe(VI)-TiO₂/LDH

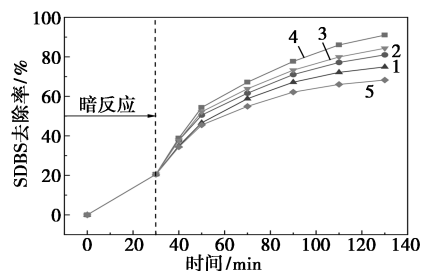
图3 不同光催化体系对 SDBS 的去除率

2.2.2 K₂FeO₄ 投加量的影响

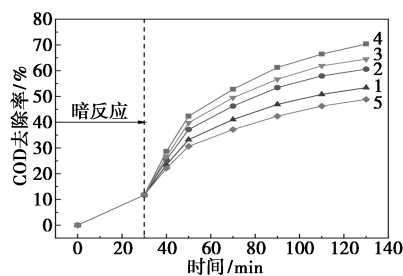
影响因素实验条件为: 暗吸附 30 min, K₂FeO₄ 投加量分别为 400、600、800、1 000、1 200 mg/L, TiO₂/LDH 投加量 1 000 mg/L, 污染物(SDBS)质量浓度 100 mg/L, 溶液初始 pH 为 9.0, 反应温度为 25.0℃。后续实验在最佳反应条件下只改变对应影响因素。

在 Fe(VI)-TiO₂/LDH 协同体系中, K₂FeO₄ 投加量关系到光生空穴-光生电子的分离效率以及中间价态铁的生成, 对协同体系去除 SDBS 的效率起着决定性作用。由图 4 可以看出, 暗吸附 30 min 后, 协同体系对 SDBS 和 COD 的去除率可达到 20.53% 和 11.73%。打开紫外灯照射 100 min, 当 K₂FeO₄ 投加量从 400 mg/L 增加至 800 mg/L 时, SDBS 和 COD 去除率均呈上升趋势, SDBS 去除率从 74.92% 上升到 91.01%, COD 去除率从 53.42% 上升到 71.66%。在该浓度范围内, Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系的氧化能力随着 Fe(VI) 的浓度增大而增大, 这是因为在 TiO₂/LDH 投加量固定时, TiO₂/LDH 上的活性点位数量也是固定的, 伴随着 K₂FeO₄ 浓度的增加, 体系中获得电子转变成高价铁中间体的数量增多, 增加了体系的氧化能力。但是当 K₂FeO₄ 投加量从 800 mg/L 增加至 1 200 mg/L 时, 整个体

系对模拟电镀除油废水 SDBS 和 COD 的去除率呈下降趋势, SDBS 去除率从 91.08% 下降至 68.26%, COD 去除率从 71.66% 下降至 44.95%。这种情况主要是因为 K₂FeO₄ 本身带有颜色, K₂FeO₄ 投加量过大会加深溶液的颜色, 导致透光性变差, 影响到 TiO₂/LDH 光催化剂的光吸收速率, 同时高浓度投加量也使得 Fe(VI) 自分解速度加快, 不易产生 Fe(V)、Fe(IV), 部分分解产物堵塞 TiO₂/LDH 活性点位, 使得整个体系的氧化能力下降^[8]。



(a) SDBS 去除率



(b) COD 去除率

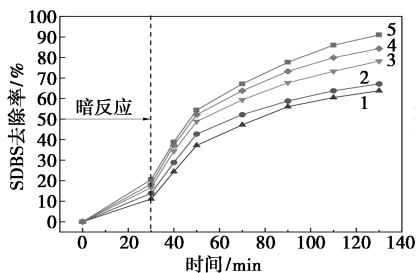
1—400 mg/L K₂FeO₄; 2—600 mg/L K₂FeO₄; 3—800 mg/L K₂FeO₄; 4—1 000 mg/L K₂FeO₄; 5—1 200 mg/L K₂FeO₄

图4 K₂FeO₄ 投加量对 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系降解模拟电镀除油废水的影响

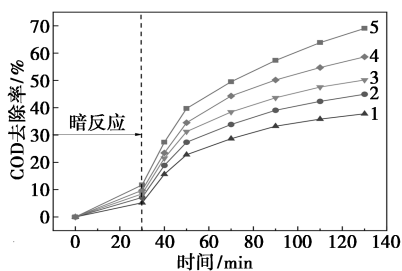
2.2.3 TiO₂/LDH 投加量的影响

TiO₂/LDH 投加量关系到反应体系中吸附活性点位的数量, 对降解模拟废水有着很大的影响。如图 5 所示。当 TiO₂/LDH 投加量从 200 mg/L 增加至 1 000 mg/L, 暗光 30 min 内对 SDBS 的去除率从 11.1% 增加到 20.53%。当打开紫外灯后, 光催化反应 100 min, SDBS 和 COD 去除率随 TiO₂/LDH 投加量的增加而增加, SDBS 去除率从 63.82% 上升到 91.01%, COD 去除率从 37.78% 上升到 69.05%, 也就是当 K₂FeO₄ 与 TiO₂/LDH 的质量浓度比为 1:1.25 时, 整个协同体系对模拟电镀除油废水的氧化降解处理效果最好。这种情况是因为, TiO₂/LDH 投加量增加, 催化剂的活性位点随之增加, 同时所激发的光生电子数量增多, 更容易被 Fe(VI) 捕获, 通过发生单电子、双电子转移生成中间价态铁, 加强整

个体系的氧化能力,降解率也随之提高^[9]。



(a) SDBS 去除率



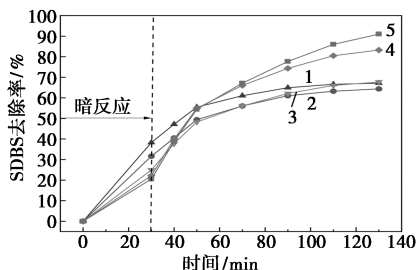
(b) COD 去除率

1—200 mg/L TiO₂/LDH; 2—400 mg/L TiO₂/LDH;
3—600 mg/L TiO₂/LDH; 4—800 mg/L TiO₂/LDH;
5—1 000 mg/L TiO₂/LDH

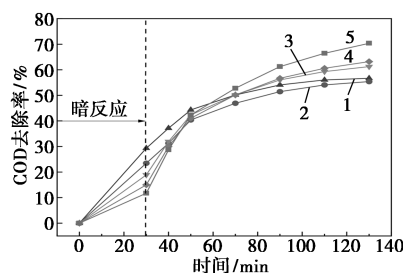
图 5 TiO₂/LDH 投加量对 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系降解模拟电镀除油废水的影响

2.2.4 初始 pH 的影响

使用 HCl 和 NaOH 调节溶液初始 pH, 考察溶液初始 pH 对 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系降解模拟电镀废水的影响。由图 6 可以看出, 酸性条件下暗吸附阶段优于碱性条件, 但光催化阶段相反^[10]。这是因为酸性条件更有利于 TiO₂/LDH 对 SDBS 分子的吸附, 但是酸性条件下充斥着大量的 H⁺, H⁺ 使得 Fe(VI) 在水溶液中不稳定, 分解速度加快, 使其还未与光催化剂和污染物接触就已经分解, 导致 SDBS 与 COD 去除率降低^[11]。而在碱性条件下, TiO₂/LDH 对 SDBS 分子的吸附效果较差, 但是 LDH 基底材料上仍有大量的吸附活性点位, 使得 Fe(VI) 更加稳定, 更容易吸附到 TiO₂/LDH 光催化剂上, 便于获取光生电子以及紫外光, 从而转变成 Fe(V) 和



(a) SDBS 去除率



(b) COD 去除率

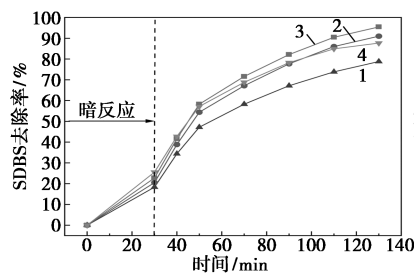
1—pH=5; 2—pH=6; 3—pH=7; 4—pH=8; 5—pH=9

图 6 初始 pH 对 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系降解模拟电镀除油废水的影响

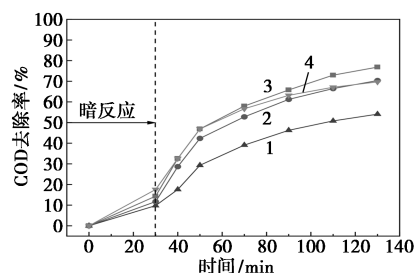
Fe(IV), 所以碱性条件下, Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系对模拟电镀除油废水有着更好的处理效果, 当溶液初始 pH 为 9 时, SDBS 和 COD 去除率最高, 分别为 91.01% 和 70.35%^[12]。

2.2.5 反应温度的影响

控制反应温度分别为 15、25、35、45℃, 实验结果如图 7 所示。由图 7 可知, 当反应温度从 15℃ 升至 35℃ 时, 暗吸附对 SDBS 的去除率从 18.31% 增加至 25.53%, COD 去除率从 9.77% 增加至 17.59%。这是因为升高温度会增加 SDBS 分子的运动速度, 促进 TiO₂/LDH 对污染物的吸附效果^[13]。进入光催化阶段, 在一定范围内, SDBS 和 COD 去除率随着反应温度的升高而增大, 当反应温度从 15℃ 升至 30℃ 时, 反应 100 min, Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系对模



(a) SDBS 去除率



(b) COD 去除率

1—15℃; 2—25℃; 3—30℃; 4—35℃

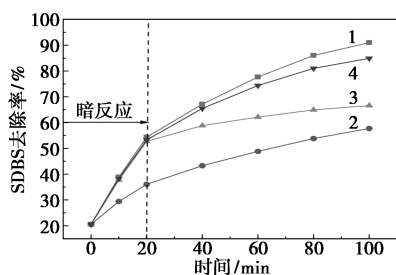
图 7 反应温度对 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系降解模拟电镀除油废水的影响

拟电镀除油废水中 SDBS 的去除率从 78.80% 增加至 95.45%, COD 去除率从 54.07% 增加至 76.87%。反应温度为 30℃ 时 SDBS 去除率达到最佳, 超过 30℃ 后, 体系的氧化能力开始下降, 且随着时间的增加越来越明显。这是因为不同温度条件下 K₂FeO₄ 的分解速率和氧化性能存在差异, 适当提高温度, 可以更好地促进 Fe(VI) 分离光生空穴-光生电子的效率, 产生高价态中间体以及其他活性自由基, 同时适当升温可增加活化分子的数量, 增大与 SDBS 分子的有效碰撞, 从而提高对 SDBS 的去除效果。但是温度过高则会影响 Fe(VI) 的稳定性, 加速其自分解成氧化性较低的物质, 进而使 SDBS 去除率降低^[14]。

2.3 协同系统反应原理分析

2.3.1 活性物质淬灭实验

为探索 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系发挥氧化作用的活性物质, 在上述最佳实验条件下, 考察聚异丙基丙酮(PMSO)、叔丁醇、对苯醌(BQ)对 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系氧化降解模拟电镀除油废水中 SDBS 的影响, 结果如图 8 所示。



1—空白对照; 2—PMSO; 3—TPA; 4—BQ

图 8 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系活性物质淬灭实验

前 20 min 内, 投加叔丁醇和对苯醌的实验组对 SDBS 的去除率与空白对照基本一致, 而投加 PMSO 的实验组 SDBS 去除率出现大幅下降。在 20 ~ 100 min, 投加叔丁醇和对苯醌的实验组 SDBS 去除率都出现了不同程度的下降, 其中投加叔丁醇的实验组变化缓慢, 最终 SDBS 去除率仅有 66.59%; 而投加对苯醌的实验组 SDBS 去除率下降程度较低, 最终 SDBS 去除率为 84.91%。上述实验结果说明, 在 Fe(VI)-TiO₂/LDH 处理模拟电镀除油废水中, 反应前期(20 min 以内)发挥氧化作用的主要是 Fe(VI) 转化成的高价态铁; 20 min 以后, Fe(VI) 消耗殆尽, 溶液的颜色也发生变化, 发挥主要氧化作用的则为 TiO₂/LDH 光催化中产生的以·OH 为主的活性自由基, 同时 Fe(VI) 分解成的 Fe(OH)₃ 胶体

可通过吸附作用去除氧化降解产物。

2.3.2 协同系统反应原理探讨

通过自由基淬灭实验和不同实验条件对 Fe(VI) 自分解的影响, 揭示了 Fe(VI)-TiO₂/LDH 体系发挥氧化作用的物质是高价态铁和·OH, 其中反应前 20 min 内, 紫外线通过直接照射激发 TiO₂/LDH 光催化剂, 使得材料内部发生电子跃迁, 光生电子被 Fe(VI) 捕获, 使之转化为高活性的 Fe(V)、Fe(IV), 从而发挥比 Fe(VI) 更强的氧化效果。反应达到 20 min 以后, 溶液中的 Fe(VI) 逐渐消耗殆尽, Fe(V)、Fe(IV) 含量较低, 但自分解会形成具有混凝吸附作用的 Fe(OH)₃ 胶体, 带正电的 Fe(OH)₃ 胶体与正电性的 TiO₂/LDH 共同吸附模拟废水中的污染物, 不同的是 Fe(OH)₃ 通过混凝吸附去除 SDBS 分子及其降解产物, 而 TiO₂/LDH 吸附目标污染物后, 可通过紫外光激发 TiO₂/LDH 光催化产生·OH、·O₂ 等自由基进一步发挥氧化去除效果。

3 结论

(1) 采用简单水热法合成负载型 TiO₂/LDH 催化剂, 并外加 K₂FeO₄ 构建了 Fe(VI)-TiO₂/LDH 协同体系以增强模拟废水处理效果。

(2) 通过单因素实验, K₂FeO₄ 投加量为 800 mg/L、TiO₂/LDH 投加量为 1 000 mg/L、pH=9、反应温度为 30℃ 时对模拟废水中 SDBS 和 COD 的降解率最高, 分别为 95.45% 和 76.87%

(3) 自由基淬灭实验结果表明, 反应前期(20 min 以内) Fe(VI) 转化成的高价态铁发挥主要氧化作用, 后期 Fe(VI) 消耗殆尽, TiO₂/LDH 光催化中产生的·OH 等自由基起主要氧化作用。

参考文献

- [1] 秦树林. 多元微电解技术对高浓度化学清洗废水预处理的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3563-3567.
- [2] 李海金, 韩秋彤, 贾虎, 等. LDHs 材料的制备及光催化应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(2): 91-97, 105.
- [3] Yao W, Yu S, Wang J, et al. Enhanced removal of methyl orange on calcined glycerol-modified nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 476-486.
- [4] Aissani A, Kameche M, Benabbou K. Synthesis and characterization of TiO₂/LDH layered double hydroxide composites; Utilization as photocatalysts for amoxicillin degradation under UVA irradiation[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2022, 52(9): 1197-1207.

(下转第 199 页)

- [3] Guo R, Xi B, Guo C, *et al.* Persulfate-based advanced oxidation processes; The new hope brought by nanocatalyst immobilization [J]. *Environmental Functional Materials*, 2022, 1: 67–91.
- [4] Brillas E, Oliver R. Development of persulfate-based advanced oxidation processes to remove synthetic azo dyes from aqueous matrices [J]. *Chemosphere*, 2024, 355: 141766.
- [5] 齐亚兵. 活化过硫酸盐高级氧化法降解抗生素的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(12): 6627–6643.
- [6] Wang B, Wang Y. A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154906.
- [7] 孙金龙, 张宇, 刘福跃, 等. 基于碳基催化剂活化过二硫酸盐降解有机污染物的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(3): 1653–1666.
- [8] Zhi D, Lin Y, Jiang L, *et al.* Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates; A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260: 110125.
- [9] Zhao Q, Jiang H, Wang Z. Electrochemical-enhanced MoS₂/Fe₃O₄ peroxymonosulfate (E/MoS₂/Fe₃O₄/PMS) for degradation of sulfamerazine [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 136198.
- [10] Song H, Yan L, Ma J, *et al.* Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode; Efficiency, mechanism and influencing factors [J]. *Water Research*, 2017, 116: 182–193.
- [11] Cai J, Zhou M, Du X, *et al.* Enhanced mechanism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by electrochemical activation of persulfate on Blue-TiO₂ nanotubes anode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117560.
- [12] Chen Z, Yang L, Luo X, *et al.* Electrochemical degradation of doxycycline in a three-dimensional vermiculite/peroxymonosulfate electrode system; Mechanism, kinetics, and degradation pathway [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121402.
- [13] Wen D, Guo X, Li Q, *et al.* Enhanced electrokinetically-delivered persulfate and alternating electric field induced thermal effect activated persulfate in situ for remediation of phenanthrene contaminated clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127199.
- [14] Rao L, Yang Y, Chen L, *et al.* Highly efficient removal of organic pollutants via a green catalytic oxidation system based on sodium metaborate and peroxymonosulfate [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124687.
- [15] Ahmad A, Gu X, Li L, *et al.* Efficient degradation of trichloroethylene in water using persulfate activated by reduced graphene oxide-iron nanocomposite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 17876–17885.
- [16] Govindan K, Kim D G, Ko S O. Role of co-existing anions in non-radical and radical processes of carbocatalyzed persulfate activation for acetaminophen degradation [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022, 8: 2940–2955.
- [17] Zhao D, Armutlulu A, Chen Q, *et al.* Enhanced ciprofloxacin degradation by electrochemical activation of persulfate using iron decorated carbon membrane cathode; Promoting direct single electron transfer to produce ¹O₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135264.
- [18] Wang Q, Zhang A, Li P, *et al.* Degradation of aqueous atrazine using persulfate activated by electrochemical plasma coupling with microbubbles; Removal mechanisms and potential applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 124087.
- [19] Yan Y, Wei Z, Duan X, *et al.* Merits and limitations of radical vs. nonradical pathways in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2023, 57(33): 12153–12179.
- [20] Di J, Zhu M, Jamakanga R, *et al.* Electrochemical activation combined with advanced oxidation on NiCo₂O₄ nanoarray electrode for decomposition of rhodamine B [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101386.
- [21] Liu Y, Zhao Y, Wang J. Activation of peroxydisulfate by a novel Cu⁰-Cu₂O@CNTs composite for 2, 4-dichlorophenol degradation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 141883. ■
- (上接第 193 页)
- [5] 朱丽婷, 张运浩, 陈舒展, 等. K₂FeO₄ 协同 TiO₂ 光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2369–2376.
- [6] Sun S, Pang S Y, Jiang J, *et al.* The combination of ferrate(VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 11–19.
- [7] Gao Y Q, Zhang J, Li C, *et al.* Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125325.
- [8] 宋华, 王园园. 高铁酸钾在中性、酸性介质中的稳定性 [J]. *化学通报*, 2008, 71(9): 696–700.
- [9] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, *et al.* Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution; Kinetics, mineralization and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 59–66.
- [10] 苑宝玲, 陈一萍, 郑雪琴, 等. 高铁-光催化氧化协同去除藻毒素的研究 [J]. *环境科学*, 2004, 25(5): 106–108.
- [11] Shaban Y A, Fallata H M. Sunlight-induced photocatalytic degradation of acetaminophen over efficient carbon doped TiO₂ (CTiO₂) nanoparticles [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 45: 2529–2547.
- [12] Li C, Li X Z, Graham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 537–543.
- [13] Gao D X, Yang H T, Shu Z. The preparation of Ag@AgCl photocatalytic material based on the photocatalysis material CA⁽⁺⁾ and degradation of tetracycline [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2023, 18: 2162509.
- [14] Yang B, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2194–2204. ■