

非均相辐照处理染发剂生产废水的动力学与机理研究

于博明, 赵震, 李王蕊, 徐添阳, 其布日*

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430000)

摘要:采用热聚合-浸渍法合成 PU/CN 催化剂, 联用电子束辐照技术催化降解染发剂生产废水, 利用 XRD、BET、SEM 等对催化剂进行表征, 并研究了其对苯酚等 4 种目标物的降解机理。结果表明, 当吸收剂量为 9 kGy 时 COD 值减小 54.2%, 可生化性提升 62.1%; 质量浓度为 200 mg/L 的 4 种污染物辐照后去除率为 82.3%~92.4%, $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 h^+ 是主要的反应活性物种。

关键词:电子束辐照; 催化剂; 降解; 工业废水

中图分类号: TQ612.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0144-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.027

Kinetics and mechanism in treatment of hair dyestuffs production wastewater by heterogeneous irradiation

YU Bo-ming, ZHAO Zhen, LI Wang-rui, XU Tian-yang, QI Bu-ri*

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430000, China)

Abstract: PU/CN catalyst synthesized via hot polymerization-impregnation method is used to catalyze the degradation of hair dyestuffs production wastewater by electron beam irradiation. The catalyst is characterized by means of XRD, BET and SEM. The degradation mechanism of the catalyst for phenol and other three target substances is studied. Results show that at an absorbent dose of 9 kGy, COD declines by 54.2%, and biodegradability rises by 62.1%. As for four pollutants at a concentration of 200 mg·L⁻¹, the removal rates after irradiation range from 82.3% to 92.4%. $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ are identified as the dominant reactive species involved.

Key words: electron beam irradiation; catalyst; degradation; industrial wastewater

染发剂生产废水成分复杂、色度高、毒性大、可生化性差^[1-2], 除染发剂外, 废水中还可能包含生产过程中产生的中间体、部分工艺所需无机盐以及未消耗完全的原辅料^[3], 如苯酚、5-氨基邻甲酚(AP)、5-氨基-4-氯-2-甲基苯酚(4-CAP)和5-氨基-6-氯-2-甲基苯酚(6-CAP)等, 这些物质分子结构稳定^[4]。生产过程中的中间体和副产品也可能具有诱变和致癌作用(如芳香胺), 迫切需要染发剂生产废水进行有效处理^[5]。

电子束辐照技术适用范围广、降解能力强、处理效率高^[6-7], 可通过电子束轰击直接作用于污染物实现降解, 也可间接通过水辐解产生的反应活性物种(如 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 等), 实现对水中目标污染物的有效去除^[8]。

Alkhuraiji 等^[9]改变苯酚浓度进行电子束辐照, 计算得到 G 值与初始浓度呈正相关, G 值随吸收剂

量的增大而减小, 苯酚的降解过程符合准一级动力学, 且在 pH 为中性时更有利于苯酚的降解。Chen 等^[10]发现在吸收剂量为 15 kGy 时, 可使萘达到 100% 降解, 通过讨论得出无机离子及水质对萘的降解影响很小。

为了提高有机污染物的矿化效率并降低运行成本, 电子束辐照技术常与其他高级氧化技术联合应用。石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$, CN)作为一种可调谐光电特性的无金属半导体, 具有比表面积大、热稳定性强以及化学稳定性良好等优势^[11-12], 但其为粉末材料, 不利于分离回收^[13]。聚氨酯(PU)海绵能够有效地减少催化剂材料的流失, 便于后续的分离回收, 提高催化材料的可重复利用性。Li 等^[14]采用 PU 海绵作为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 模板, 制备出多孔分层材料 FCN, 相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 拥有独特分层孔隙的 FCN 材料的 H_2 生成效率与污染物苯酚降解效率有显著提

收稿日期: 2024-05-20; 修回日期: 2025-01-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(11875138)

作者简介: 于博明(1998-), 男, 硕士生, 主要研究方向为污水处理, 270528@whut.edu.cn; 其布日(1988-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为污染物高级氧化技术, 通讯联系人, qbr10@whut.edu.cn。

升。Zhang 等^[15]以 PU 为骨架,以氧化石墨烯(GO)、g-C₃N₄ 为光催化剂,通过静电自组装制备出 PU-GO/g-C₃N₄ 三元复合材料,5 次循环实验后,PU-GO/g-C₃N₄ 复合材料对罗丹明 B 的去除率仍有 92.06%,表现出良好的稳定性与可重复利用性。

笔者对染发剂生产废水进行分析,通过两步法合成 PU/CN 材料^[16],并对其进行表征分析,考察非均相辐照处理对废水水质的改善,探究催化剂的作用机制、主导自由基以及催化剂的循环性能,并对降解产物进行分析。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

尿素、氢氧化钠、硫酸、盐酸、苯酚、5-氨基邻甲酚、5-氨基-4-氯-2-甲基苯酚、5-氨基-6-氯-2-甲基苯酚、对苯醌(BQ)、叔丁醇(TBA)、溴酸钾、三乙醇胺(TEA)、硫酸汞、硫酸银、重铬酸钾、硫代硫酸钠、硫酸锌、过硫酸钾、甲醇(色谱纯),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;染发剂生产废水于 2021 年 9 月取自湖北省武汉市某染发剂生产工厂,废水未经过预处理。

1.2 仪器

X 射线多晶衍射仪;BET 比表面积测试仪;场发射高分辨率透射电子显微镜;高效液相色谱仪;傅里叶变换红外光谱仪;马弗炉;恒温鼓风干燥箱;分析天平、电子加速器;紫外-可见分光光度计。

2 实验方法

2.1 废水水质

总有机碳含量采用 TOC 分析仪(TOC-L CPN, Shimadzu)进行测定。氨氮(NH₄⁺-N)采用纳氏试剂分光光度法(HJ/T 535—2008)、总氮(TN)采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ/T 636—2012)通过紫外-可见分光光度计(UV-1800PC,上海翱艺仪器)进行测定。化学需氧量(COD)测定采用重铬酸盐法(HJ/T 828—2017),5 日生化需氧量(BOD₅)测定采用稀释与接种法(HJ/T 505—2009)。

有机污染物苯酚、AP、4-CAP 和 6-CAP 的浓度由高效液相色谱仪(HPLC, Shimadzu LC-16)进行测定,检测器为紫外吸收检测器(Shimadzu SPD-16),通过反向色谱柱(Agilent TC-C18, 250 mm×4.6 mm×5 μm)进行分离,分析条件:以甲醇-水(62:38)为流动相,柱温设定 35°C,流速为 0.4 mL/min,检测波长为 275 nm,进样量为 20 μL。

染发剂废水的主要成分和有机污染物的中间产物采用 UPLC-MS 质谱仪(Thermo Vanquish-QE Plus)进行鉴定,使用 Acquity UPLC™ BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.7 μm, Waters, USA),流速为 0.3 mL/min,进样量为 5 μL,流动相为 0.1%乙酸和甲醇,梯度洗脱。质谱处理采用 Masslynx 4.1 软件(Thermo Scientific),质谱分析采用毛细管锥为 3 200 V 正模式的加热电喷雾电离(HESI)源,雾化气流速 67 L/h,毛细管温度为 300°C,MS 采集采用全扫描模式(50~1 500 Da)。

2.2 催化剂的制备

采用热缩聚-浸渍法合成 PU/CN 材料。首先以尿素为原料,通过热缩聚法制得 g-C₃N₄,而后将市售的 PU 海绵裁剪成 2 mm×2 mm×2 mm 的立方体,在充满甲醇的烧杯中超声清洗 30 min。称取质量比 1:1 的 g-C₃N₄ 粉末与 PU 海绵,加入盛有甲醇的烧杯中,超声分散 30 min 后烘干得 PU/CN 材料。

2.3 辐照实验

所有辐照实验均采用华中科技大学应用电磁研究所的 0.4 MeV 电子加速器完成,高压设定为 400 kV,电子束电流设定为 2.5 mA(吸收剂量 1 kGy/pass),传送带速度设定为 10 m/min,使用 FWT-60-00 薄膜显色剂量片确定吸收剂量。辐照实验在室温下重复进行,样品累计吸收剂量为单次通过吸收剂量与通过次数之乘积。样品装于 8 cm×12 cm 样品袋中,单个样品装袋量为 5 mL,PU/CN 复合材料组固液比设置为 5 g/L,每组实验设置 3 个平行样,辐照后用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤并收集滤液进行后续测试。通过 LC-MS 与 HPLC 方法,分析得出废水中 4 种主要污染物浓度为苯酚(14.56±0.12) mmol/L、AP(22.88±1.34) mmol/L、4-CAP(6.16±0.35) mmol/L 以及 6-CAP(4.61±0.05) mmol/L,依据此组成进行后续实验。

2.3.1 单一污染物辐照实验

分别配制质量浓度为 200 mg/L 的苯酚、AP、4-CAP、6-CAP 溶液,在辐照实验开始前先对污染物进行吸附,吸附时间为 12 h,进行吸收剂量为 1~9 kGy 的电子束辐照实验。

2.3.2 PU/CN 复合材料作用机制

分别配制质量浓度为 200 mg/L 的苯酚、AP、4-CAP、6-CAP 溶液,设置 EB、PU、CN 以及 PU/CN 复合材料 4 个对照组,PU 组、CN 组固液比设置为 2.5 g/L,PU/CN 复合材料组固液比设置为 5 g/L,进行吸收剂量为 1~9 kGy 的电子束辐照实验。

2.3.3 自由基捕捉实验

为探究不同自由基对污染物降解的作用,根据染发剂生产废水中各主要物质浓度分别配制 4 种化合物单一溶液,对 4 种目标污染物进行自由基捕获实验。分别通过加入 0.5 mol/L 叔丁醇、苯醌、溴酸钾、三乙醇胺以及通入 N₂ 30 min 的方式去除反应活性自由基,吸收剂量为 1~9 kGy。

2.3.4 循环实验

为评估催化剂的性能,分别配制质量浓度为 200 mg/L 的苯酚、AP、4-CAP、6-CAP 溶液,与染发剂生产废水进行比较,进行吸收剂量为 9 kGy 的电子束辐照实验,辐照后 PU/CN 复合材料用甲醇超声 30 min 清洗 3 次,进行 5 次循环。

3 结果与讨论

3.1 材料的表征

对材料进行 N₂ 等温吸附/脱附测试,如图 1 所示。测试结果为 IV 型等温线和 H3 型回滞环,孔径大多分布在 20~40 nm 之间,平均孔径和比表面积为 20.05 nm 和 17.57 m²/g^[17]。

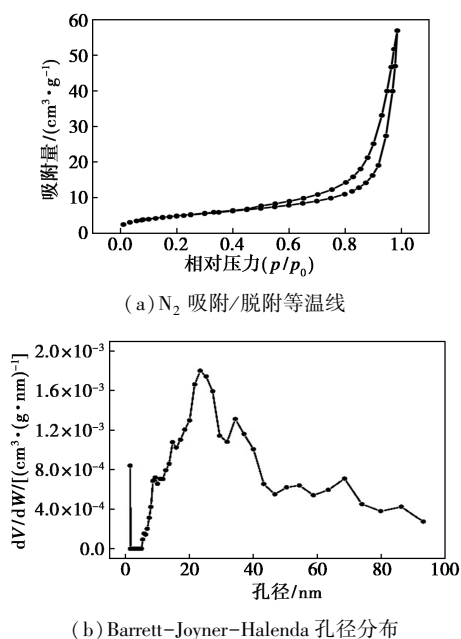


图 1 PU/CN 复合材料 N₂ 等温吸附/脱附测试

图 2 显示了 PU/CN 复合材料的微观形貌。如图 2(a) 所示, g-C₃N₄ 粉末呈层状结构, 褶皱的表面可以提供大量活性位点, 有助于光生载流子的迁移^[18]; 图 2(b) 显示 PU 海绵呈现出表面光滑的立体网状结构; 由图 2(c)、2(d) 可看到原本的 PU 海绵表面有一层絮状 g-C₃N₄ 粉末附着, 表明材料的成功合成。

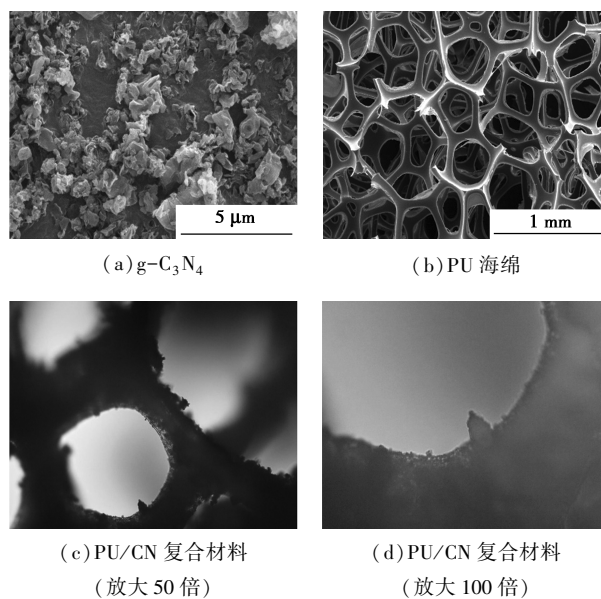


图 2 PU/CN 复合材料的 SEM 图

图 3 为 PU/CN 材料的红外光谱图和 XRD 图。PU/CN 复合材料在 3 000~3 500 cm⁻¹ 处出现的宽带对应 N—H 的伸缩振动峰; 2 850~2 990 cm⁻¹ 范围内观察到的峰是 PU 材料中甲基、亚甲基的伸缩振动峰; 在 2 150 cm⁻¹ 处观察到的特征峰对应 C≡N 键的伸缩振动; 1 200~1 650 cm⁻¹ 处观察到的峰可以归为 C—N 杂环的伸缩振动; 806 cm⁻¹ 处的特征峰对应 g-C₃N₄ 材料中三嗪单元的伸缩振动^[19]。XRD 图中 27.1° 的衍射峰为石墨相氮化碳 (002) 的衍射峰,

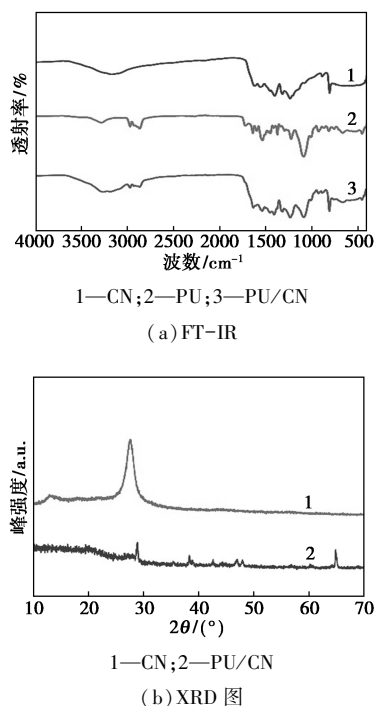
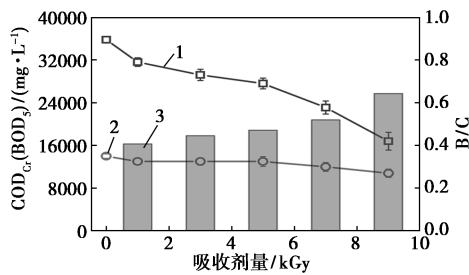


图 3 PU/CN 复合材料表征

10°~20°处较宽的无定形峰为聚氨酯硬段不规则晶区的弥散峰^[20]。

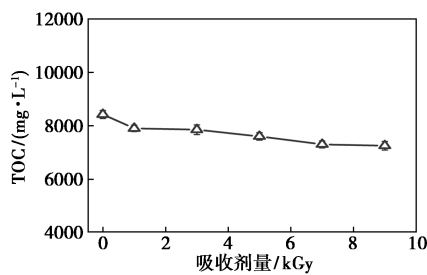
3.2 非均相辐照处理对废水水质的改善

如图 4 所示,在辐照处理后,COD 值下降明显,且随吸收剂量的增大而下降幅度增加,当吸收剂量为 9 kGy 时,COD 从未经处理的 35 800 mg/L 降低至 16 400 mg/L,COD 值减小 54.2%,B/C 值从原本的 0.391 上升至 0.634,可生化性提升 62.1%。废水 TOC 值随吸收剂量增大而逐渐减小,表明废水中

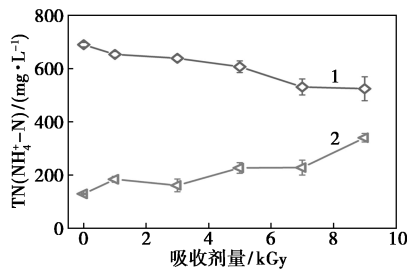


1—COD;2—BOD₅;3—B/C

(a) COD_{Cr}, BOD₅, B/C

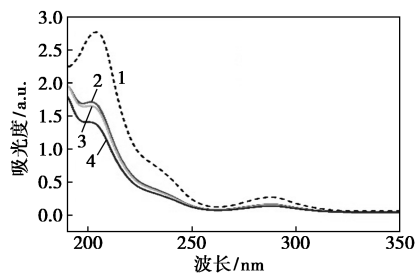


(b) TOC



1—TN;2—NH₄⁺-N

(c) TN, NH₄⁺-N



1—原废水;2—1 kGy;3—5 kGy;4—9 kGy

(d) 吸光度

图 4 废水综合性水质指标变化图

部分有机污染物在非均相辐照处理中发生矿化作用。随着吸收剂量的增大,废水中 TN 值呈减小趋势,NH₄⁺-N 值呈增大趋势,可能的原因是随着 AP、4-CAP、6-CAP 的降解,生成的中间产物使得 NH₄⁺-N 值增大。相较于原废水,辐照后废水吸光度均有明显下降,随着吸收剂量的增大,吸光度减小,可能的原因是在原本吸收波长下可检测到的物质在辐照过程中发生降解,使得吸光度减小。

3.3 目标污染物的辐照降解动力学

如图 5 所示,在吸收剂量为 9 kGy 辐照时,4 种污染物去除率分别达到苯酚 86.8%、AP 82.3%、4-CAP 92.4%和 6-CAP 90.9%,结果表明非均相辐照处理对有机污染物有较好的降解效果;当吸收剂量增大时可达到的去除率,去除率与吸收剂量呈正相关。其中 4-CAP 降解速率最快,AP 降解速率最慢。

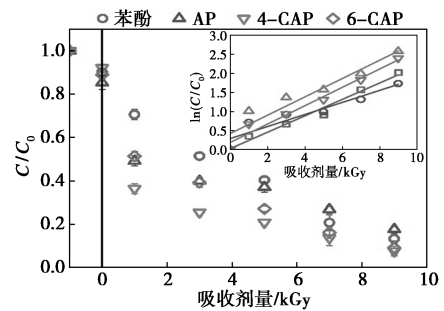


图 5 质量浓度为 200 mg/L 时各污染物降解情况

利用准一级动力学方程对 4 种目标污染物的降解过程进行动力学模型拟合[式(1)],并计算出各污染物的 $D_{0.5}$ 、 $D_{0.9}$ 列于表 1^[21]。

$$-\ln(C/C_0) = kd \tag{1}$$

其中: k 为剂量常数(kGy^{-1}); D 为吸收剂量(kGy)。

表 1 动力学拟合参数

污染物	k/kGy^{-1}	R^2	$D_{0.5}/kGy$	$D_{0.9}/kGy$
苯酚	0.21	0.98	3.3	11.0
AP	0.15	0.89	4.6	15.4
4-CAP	0.24	0.91	2.8	9.6
6-CAP	0.24	0.97	2.8	9.6

$D_{0.5}$ 、 $D_{0.9}$ 是当污染物去除率达到 50%、90% 时需要的吸收剂量[式(2)、式(3)]。

$$D_{0.5} = \ln(2)/k \tag{2}$$

$$D_{0.9} = \ln(10)/k \tag{3}$$

相较于其他 3 种目标污染物,AP 拟合所得剂量

常数最小,降解所需的吸收剂量最大。随着吸收剂量的增加,目标化合物与降解过程中产生的中间体对活性物种的竞争反应加剧,因此去除率从 50% 提升至 90% 的过程中需要更大的吸收剂量^[22]。

3.4 非均相辐照处理对污染物的去除机制解析

图 6 中,PU 对苯酚有一定的吸附现象,PU/CN 复合材料组降解效果最好,吸收剂量为 9 kGy 时,降解率为 88.3%。对于 AP 组分,PU/CN 复合材料组在吸收剂量为 9 kGy 时,降解率为 82.7%。PU 海绵对 4-CAP 有较为明显的吸附现象,吸收剂量为 1 kGy 时,溶液中 4-CAP 残存质量浓度仅为 70.8 mg/L,有利于 PU/CN 复合材料辐照后产生的

光生电子空穴对污染物的降解。6-CAP 去除率与吸收剂量呈正相关,不同对照组之间的降解趋势与 AP 相似。PU 海绵与 g-C₃N₄ 对 4 种污染物均有一定吸附,PU/CN 复合材料与电子束辐照产生的协同效果主要是由于其中的 g-C₃N₄ 辐照后产生的光生电子空穴对污染物的降解^[23]。

3.5 PU/CN 复合材料循环实验

分别配制浓度为 200 mg/L 的 4 种目标污染物溶液,在吸收剂量为 9 kGy 的条件下进行循环实验,实验结果如图 7 所示。4 种目标污染物降解率在 5 次辐照循环过程中仅下降 3.6%~5.2%,整体变化幅度较小,表明 PU/CN 材料在 5 次循环实验后,仍对目标物的降解表现出良好的催化活性^[24]。采用工业废水在固液比为 5 g/L、吸收剂量为 9 kGy 的条件下进行 5 次循环实验,4 种污染物去除率随循环次数增加降低较小,表明 PU/CN 复合材料在真实废水处理中仍保持良好的可重复利用性。

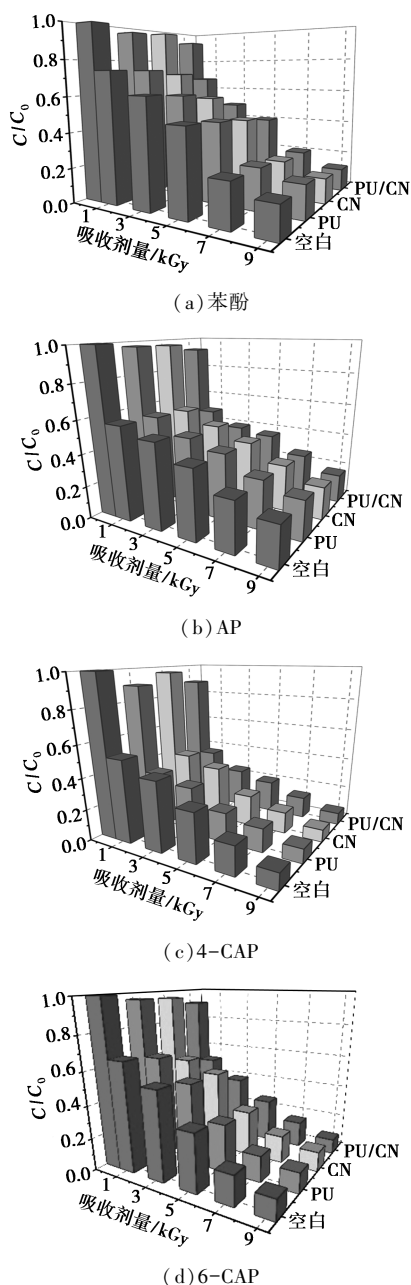


图 6 PU/CN 复合材料作用基质分析图

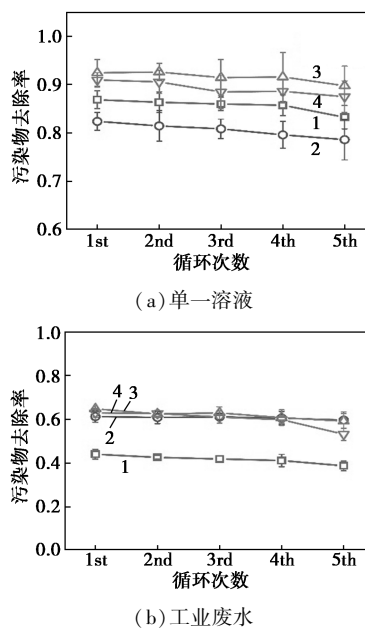


图 7 PU/CN 复合材料循环实验
1—苯酚;2—AP;3—4-CAP;4—6-CAP

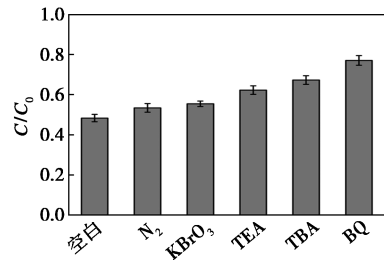
3.6 主导自由基的识别

对 4 种目标污染物进行自由基捕获实验,各自由基捕捉剂与反应活性物种的对应关系列于表 2^[25-26]。

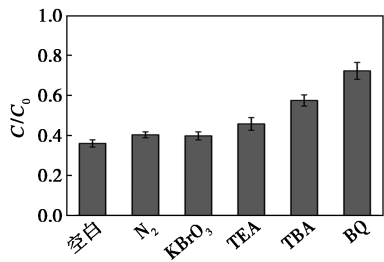
表 2 自由基捕捉剂对应关系

自由基捕捉剂	对应活性物种	自由基捕捉剂	对应活性物种
TBA	·OH	TEA	h ⁺
BQ	·OH, ·O ₂ ⁻	N ₂	O ₂
KBrO ₃	e _{aq} ⁻		

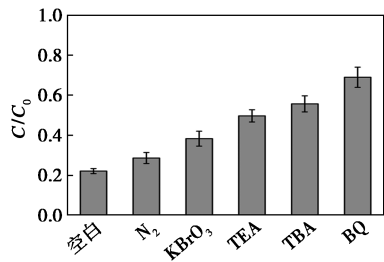
如图 8 所示,对于苯酚组分而言,BQ 组降解效果最差,当吸收剂量为 9 kGy 时,苯酚降解率为 23.1%,主要原因为 BQ 是·OH 与·O₂⁻捕捉剂;其次是 TBA 组与 TEA 组,降解率为 33.7%、37.8%,表明·OH、光生空穴 h⁺ 与·O₂⁻在降解过程中起主要作用。而 AP 组分,BQ 组降解效果最差,降解率仅为 27.9%;TBA 组次之,N₂ 组与 TEA 组相较于空白组降解率也有所降低,表明除·OH 与·O₂⁻在目标污染物 AP 降解过程中起到了主要作用外,O₂ 与光生空穴 h⁺也起到了一定作用。对 4-CAP 而言,BQ 组降解效果最差,降解率为 31.1%,TEA 组降解率为 50.4%,TBA 组降解率为 45.3%,均明显低于空白组



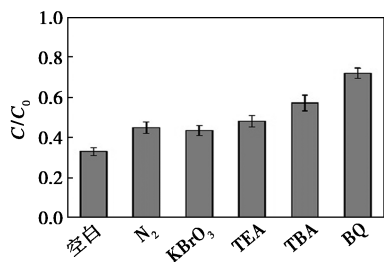
(a) 苯酚



(b) AP



(c) 4-CAP



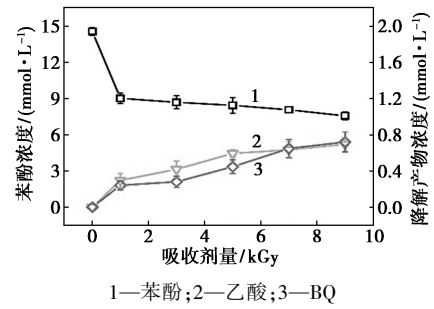
(d) 6-CAP

图 8 自由基捕获实验

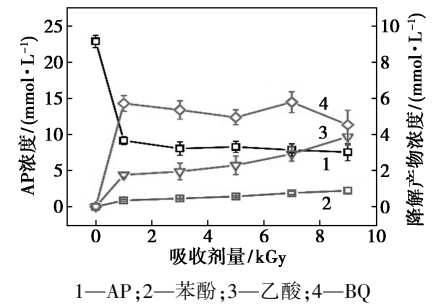
的 77.9%,在降解过程中·OH、·O₂⁻与光生空穴在降解过程中起到了主导作用。而 KBrO₃ 组与 N₂ 组的降解率分别为 61.8%与 71.5%,表明在 4-CAP 的降解过程中,e_{aq}⁻、O₂ 也起到了重要作用;6-CAP 组分的自由基捕捉实验结果趋势与 AP 相似^[27]。

3.7 降解产物分析

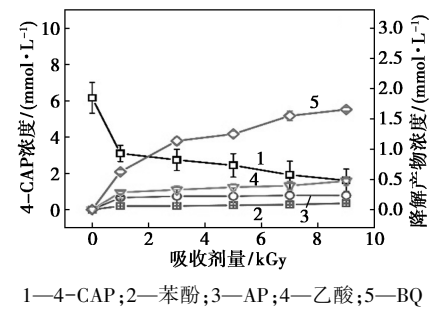
根据 LC-MS 测试推测出的降解中间体结合实验室现有化学品,对中间产物进行 HPLC 分析,结果如图 9 所示。苯酚浓度随吸收剂量的增大而减小,



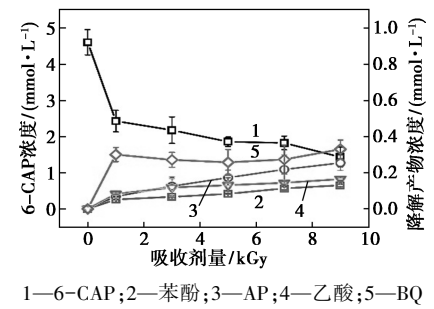
(a) 苯酚



(b) AP



(c) 4-CAP



(d) 6-CAP

图 9 降解产物浓度变化

吸收剂量为 1 kGy 时浓度有明显减小,而后浓度缓慢减小,减缓的主要原因是苯醌的生成;随着吸收剂量的加大,苯醌与乙酸浓度均呈增大趋势,苯酚降解是由羟基攻击开始的,羟基攻击会在邻位、间位、对位和同位上形成羟基加合物,这些瞬时产物可与 O_2 结合形成相应的过氧自由基,从而发生开环反应生成乙酸等脂肪烃^[28]。AP 在降解过程中有少量苯酚的生成,中间体苯醌的浓度随吸收剂量的变化而有所波动,表明对 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 进行捕获使得 AP 浓度在加大吸收剂量后降低幅度较小,乙酸的浓度随吸收剂量的增大而增大。4-CAP 与 6-CAP 降解产物浓度变化趋势相似,且在降解过程中均有 AP 的生成,从而印证了前面降解途径中断键生成 AP 的推测,苯酚、苯醌等降解中间体浓度均随吸收剂量的增大而增大。

4 结论

(1) 从真实废水中发现了 4 种主要污染物(苯酚、AP、4-CAP 和 6-CAP),污染物去除率与吸收剂量呈正相关,降解过程遵循准一级反应动力学,比较了不同目标在辐照过程中的降解动力学,在吸收剂量为 9 kGy 时,单一污染物溶液($C_0 = 200 \text{ mg/L}$)中目标污染物的去除率为 82.3%~92.4%,其中 4-CAP 的降解率最高,AP 的降解率最低。

(2) 在循环实验中 PU/CN 复合材料经过 5 次循环后目标污染物的降解率保持稳定,可以有效对工业废水中的污染物进行降解,且 5 次辐照前后材料官能团未被破坏。通过探究发现,复合材料表现出很强的稳定性及更好的催化活性,可以更高效地用于有机污染物的降解。

(3) 自由基淬灭实验结果表明, $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 与 h^+ 在 4 种目标污染物的降解过程中都起着至关重要的作用。此外, e_{aq}^- 也参与了 4-CAP 和 6-CAP 的辐照降解。

参考文献

- [1] Towns A. A review of developments in industrial hair colorant actives for oxidative dyes [J]. *Coloration Technology*, 2021, 137 (4): 301-335.
- [2] Biesterbos J W H, Dudzina T, Delmaar C J E, *et al.* Usage patterns of personal care products: Important factors for exposure assessment [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 55: 8-17.
- [3] Liu X, Wang J. Decolorization and degradation of various dyes and dye-containing wastewater treatment by electron beam radiation technology: An overview [J]. *Chemosphere*, 2024, 351: 141255-141273.
- [4] Zhang C, Chen H, Xue G, *et al.* A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 128971-128987.
- [5] Lellis B, Fávoro-Polonio C Z, Pamphile J A, *et al.* Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms [J]. *Biotechnology Research and Innovation*, 2019, 3 (2): 275-290.
- [6] Thihara R F, Marchioni E, Lordel-Madeleine S, *et al.* Degradation of profenofos in aqueous solution and in vegetable sample by electron beam radiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 166: 108441-108447.
- [7] Deogaonkar S C, Wakode P, Rawat K P. Electron beam irradiation post treatment for degradation of non biodegradable contaminants in textile wastewater [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, 165: 108377-108382.
- [8] Li W, Ye Q, Xia T, *et al.* Degradation of organic dyes using the ionizing irradiation process in the presence of the CN/CD₃/Fe₆ composite: Mechanistic studies [J]. *ACS Omega*, 2022, 7 (25): 21418-21432.
- [9] Alkhurajji T S, Boukari S O B, Alfadhl F S. Gamma irradiation-induced complete degradation and mineralization of phenol in aqueous solution; Effects of reagent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 328: 29-36.
- [10] Chen L, Shao H, Mao C, *et al.* Degradation of hexavalent chromium and naphthalene by electron beam irradiation; Degradation efficiency, mechanisms, and degradation pathway [J]. *Chemosphere*, 2023, 336: 138992-139003.
- [11] Sayago-Carro R, Piqueras-Pérez P, Du R, *et al.* Pt-Ni contact engineering in carbon nitride based photocatalysts for hydrogen production [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11 (5): 110921-110931.
- [12] He J, Ye Q, Zhu Y, *et al.* Enhanced degradation performance and mineralization of ciprofloxacin by ionizing radiation combined with g-C₃N₄/CDs [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2023, 208: 110958-110967.
- [13] Zhang C, Pan D, Zhang Y, *et al.* Reasonably design of hollow spherical g-C₃N₄/Mn_{0.25}Cd_{0.75}S heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen production and tetracycline degradation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12 (2): 128971-128987.
- [14] Li Y, Ruan Z, He Y, *et al.* In situ fabrication of hierarchically porous g-C₃N₄ and understanding on its enhanced photocatalytic activity based on energy absorption [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 64-75.
- [15] Zhang X Y, Sun H J, Peng T J, *et al.* Impact of graphene oxide on visible light photocatalytic performance of graphene oxide/graphitic carbon nitride three-dimensional structure composites [J]. *Environmental Technology*, 2022, 44 (26): 3997-4007.
- [16] Li Y, Chen L, Tian X, *et al.* Functional role of mixed-culture microbe in photocatalysis coupled with biodegradation: Total organic carbon removal of ciprofloxacin [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 784: 147049-147057.

(下转第 156 页)

- of engine lubricant oil[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 268: 925–930.
- [7] Jazaa Y, Sundararajan S. Influence of surfactants on the tribological behavior of nanoparticle additives under boundary lubrication conditions[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2021, 46(8): 1–9.
- [8] Hou X J, Guan W W, Jiang H, *et al.* Improving physicochemical and tribological characteristics of bio-lubricants using carbon-based hybrid nanomaterials modified by tertiary-butyl-hydroquinone[J]. *Tribology International*, 2024, 194: 109442.
- [9] 李久盛, 张立, 王会东. 硬脂酸修饰纳米 TiO₂ 颗粒的摩擦学性能研究: “第六届中国功能材料及其应用学术会议”论文集[C]. 武汉: 重庆仪器材料研究所, 2007.
- [10] 国秋菊, 郑少华, 苏登成. 用硅烷偶联剂修饰的纳米 Fe₃O₄ 粒子作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. *润滑与密封*, 2007, 32(3): 113–117.
- [11] 苏登成, 郑少华, 陶文宏, 等. 硅烷偶联剂修饰纳米 ZrO 润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. *润滑与密封*, 2007, 32(5): 112–115.
- [12] 张贤明, 杨小平, 欧阳平. 含铜微纳米粒子作为润滑油添加剂的研究进展[J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 53–56.
- [13] Kumari S, Sharma O P, Gusain R, *et al.* Alkyl-chain-grafted hexagonal boron nitride nanoplatelets as oil-dispersible additives for friction and wear reduction[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(6): 3708–3716.
- [14] Guo J X, Barber G C, Schall D J, *et al.* Tribological properties of ZnO and WS₂ nanofluids using different surfactants [J]. *Wear*, 2017, 382: 8–14.
- [15] 冀光普, 何秀芳, 廖海峰, 等. 等离子体辅助球磨制备表面修饰片状纳米 Cu 粉及摩擦学性能[J]. *材料工程*, 2019, 47(6): 114–120.
- [16] Diez-Pascual A M, Diez-Vicente A L. PEGylated boron nitride nanotube-reinforced poly(propylene fumarate) nanocomposite biomaterials[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(83): 79507–79519.
- [17] Liang W D, Wang L N, Zhu Z Q, *et al.* In situ preparation of polyethylene glycol/silver nanoparticles composite phase change materials with enhanced thermal conductivity [J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(12): 3428–3436.
- [18] Arrigo R, Antonioli D, Lazzari M, *et al.* Relaxation dynamics in polyethylene glycol/modified hydrocalcite nanocomposites [J]. *Polymers*, 2018, 10(11): 1182.
- [19] Harikrishnan S, Kalaiselvam S. Preparation and thermal characteristics of CuO-oleic acid nanofluids as a phase change material [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 533: 46–55.
- [20] Moreno M, Armentano I, Fortunati E, *et al.* Cellulose nano-biocomposites from high oleic sunflower oil-derived thermosets [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 79: 109–120.
- [21] Li W, Cheng Z L, Liu Z. Synthesis and tribological behaviour of oleic acid-capped lanthanum borate/graphene oxide nanocomposites [J]. *Lubrication Science*, 2017, 29(1): 59–70.
- [22] Chen L J, Zhu D G. Preparation and tribological properties of unmodified and oleic acid-modified CuS nanorods as lubricating oil additives[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4246–4251.
- [23] Gu C C. Modifying the lubricating and tribological properties via introducing the oleic acid in CuS nanomaterials for vehicle [J]. *Optics and Laser Technology*, 2018, 108: 1–6.
- [24] Gupta R, Pancholi K, Sa R, *et al.* Effect of oleic acid coating of iron oxide nanoparticles on properties of magnetic polyamide-6 nanocomposite [J]. *Jom the Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2019, 71: 3119–3228.
- [25] Sun C M, Li J, Lin J H, *et al.* Effect of the structure and properties for carbon graphite materials with oleic acid modified multi-walled carbon nanotubes [J]. *Applied Physics A*, 2022, 128(10): 1–13.
- [26] Jiang H, Hou X J, Qian Y C, *et al.* A tribological behavior assessment of steel contacting interface lubricated by engine oil introducing layered structural nanomaterials functionalized by oleic acid [J]. *Wear*, 2023, 524: 204675.
- [27] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平, 等. 纳米 TiO₂ 表面吸附聚乙二醇及其分散稳定性的研究 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(2): 310–316. ■
- (上接第 150 页)
- [17] Dante R C. Water photolysis by carbon nitride [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(38): 21030–21036.
- [18] Praus P. Photocatalytic nitrogen fixation using graphitic carbon nitride: A review [J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8(1): 429–438.
- [19] Wudil Y S, Ahmad U F, Gondal M A, *et al.* Tuning of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for photocatalysis: A critical review [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(3): 104542–104573.
- [20] Rono N, Kibet J K, Martincigh B S, *et al.* A review of the current status of graphitic carbon nitride [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2020, 46(3): 189–217.
- [21] Changotra R, Guin J P, Khader S A, *et al.* Radiolytic degradation of ormidazole in aqueous solutions by electron beam irradiation: Implications to parameters, kinetics, toxicity and cost evaluation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104423–104433.
- [22] Liu R, Wang R, Lu J, *et al.* Degradation of AFB1 in aqueous medium by electron beam irradiation: Kinetics, pathway and toxicology [J]. *Food Control*, 2016, 66: 151–157.
- [23] Nguyen T K A, Pham T T, Nguyen-Phu H, *et al.* The effect of graphitic carbon nitride precursors on the photocatalytic dye degradation of water-dispersible graphitic carbon nitride photocatalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 101315–101328.
- [24] Idrees I, Razzaq A, Zafar M, *et al.* Silver (Ag) doped graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) photocatalyst for enhanced degradation of Ciprofloxacin (CIP) under visible light irradiation [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2024, 17(3): 105615–105628.
- [25] Ma X, Zhou Y, Gu S, *et al.* Degradation of hexavalent chromium and methyl orange by the synergistic system of graphitic carbon nitride and electron beam irradiation [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132228–132237.
- [26] Al-Asfar A, Zaheer Z, Aazam E S. Eco-friendly green synthesis of Ag@Fe bimetallic nanoparticles; Antioxidant, antimicrobial and photocatalytic degradation of bromothymol blue [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018, 185: 143–152.
- [27] Actis A, Fornasiero P, Chiesa M, *et al.* Photo-induced radicals in carbon nitride and their magnetic signature [J]. *ChemPhotoChem*, 2024, 8(4): 203–215.
- [28] Zou L, Wang Y, Huang C, *et al.* Meta-cresol degradation by persulfate through UV/O₃ synergistic activation; Contribution of free radicals and degradation pathway [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 754: 142219–142227. ■