

# 活性炭活化过硫酸钠氧化降解 盐酸金霉素的研究

安璐,肖鹏飞\*

(东北林业大学林学院,黑龙江哈尔滨150040)

**摘要:**以水中盐酸金霉素为目标污染物,研究了活性炭活化过硫酸钠对盐酸金霉素的降解效果及机制。结果表明,活性炭与过硫酸钠联合体系对盐酸金霉素的去除效果要好于活性炭和过硫酸钠的单一体系。活性炭活化过硫酸盐体系的最佳条件为:活性炭投加质量为0.2g,盐酸金霉素与过硫酸钠摩尔比为1:50,pH为3,该条件下对初始质量浓度为50mg/L的盐酸金霉素的降解率可达到80%以上。活性炭的重复利用性能较高,3次重复使用后降解率仍保持在60%以上。无机盐离子对体系氧化降解盐酸金霉素有一定的抑制作用。自由基鉴定试验结果表明, $\cdot\text{SO}_4^-$ 在整个处理体系中起主要的降解作用。紫外-可见光谱分析发现,盐酸金霉素在分解过程中其苯环结构被破坏。活性炭活化过硫酸盐氧化法可高效去除水中的四环素类抗生素。

**关键词:**盐酸金霉素;活性炭;活化过硫酸盐;氧化降解;硫酸根自由基

中图分类号:X131.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0103-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.022

## Oxidative degradation of chlortetracycline hydrochloride by activated carbon activated sodium persulfate

AN Lu, XIAO Peng-fei\*

(School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

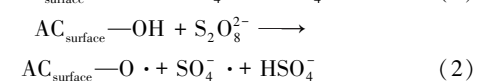
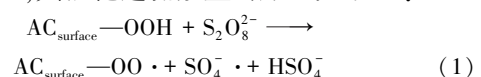
**Abstract:** The degradation efficiency of chlortetracycline hydrochloride (CH) in aqueous solution by sodium persulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) that is activated with activated carbon (AC) are systematically investigated. The results show that the removal efficiency of CH over AC-activated sodium persulfate are higher than that over AC or sodium persulfate alone. More than 80% of CH with an initial concentration of  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  has been removed by AC activated  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 6 h under the optimal treatment conditions that the dosage of AC is 0.2 g, the molar ratio of CH to  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  is 1:50, and pH is 3. The degradation rate of CH can still exceed 60% after activated carbon has been recycled for three times. Inorganic salt anion such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  can significantly inhibit the degradation of CH in an AC-activated persulfate oxidation system. Free radical identification test shows that sulfate radical ( $\text{SO}_4^-\cdot$ ) is more important radical responsible for degradation than hydroxyl radical ( $\text{HO}\cdot$ ). The results confirm that the oxidation technology of AC-activated  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  can effectively remove tetracycline antibiotics in water.

**Key words:** chlortetracycline hydrochloride; activated carbon; activated persulfates; oxidative degradation; sulfate radical

四环素类抗生素是一类广谱性抗生素,因杀菌效果好、价格低等被广泛用于防治人畜疾病<sup>[1]</sup>。四环素类抗生素摄入体内后很难被消化吸收,多数以原药形式随粪便和尿液排入环境而造成污染,会导致生物毒性和致病菌产生抗药性基因的环境风险<sup>[2]</sup>。因此,如何高效、安全去除环境中四环素类抗生素已成为污染治理领域所关注的热点问题之一。

活化过硫酸盐氧化法因操作简单、实用性较高等特点,成为近年来一种新兴的高级氧化技术<sup>[3]</sup>。过硫酸盐在水中电离产生过硫酸根离子,在光、热、

超声波、碱、过渡金属离子等条件下可进一步活化分解为氧化性强的 $\text{SO}_4^-\cdot$ ,其氧化还原电位为2.5~3.1V,可降解大部分有机污染物<sup>[4-5]</sup>。活性炭因表面积大、稳定性高、廉价易得及环境友好等常用作污染物的吸附剂和催化剂载体。有研究证实,活性炭活化过硫酸盐会生成强氧化性的自由基,能够有效降解有机污染物<sup>[6-7]</sup>,其活化过硫酸盐的原理如下<sup>[8]</sup>:



收稿日期:2019-10-22;修回日期:2020-06-06

基金项目:国家自然科学基金项目(41201307);黑龙江省自然科学基金项目(LH2019D002);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572017CA08)

作者简介:安璐(1995-),女,硕士研究生,研究方向为过硫酸盐氧化技术,2031860548@qq.com;肖鹏飞(1978-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为高级氧化降解技术,通讯联系人,xpfawd@nefu.edu.cn。

笔者以水中盐酸金霉素为研究目标,利用活性炭活化过硫酸钠对水中盐酸金霉素进行降解,并探讨了影响因素和作用机理,为活性炭活化过硫酸盐这一新型氧化技术应用于抗生素类废水处理提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与仪器

盐酸金霉素标准样品(98%);活性炭;过硫酸钠、氢氧化钠、盐酸、氯化钾、碳酸氢钠、碳酸钠、叔丁醇、甲醇、乙醇等试剂均为国产分析纯;实验用水为去离子水。

UV-1800 型紫外-可见分光光度计(Mapada)、TU-1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析)、HNY-1102 型空气浴振荡器、DH3600 型电热恒温培养箱(Taisite)、FE20 型 pH 计(Mettler)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 不同体系中盐酸金霉素的去除

向棕色反应瓶中分别加入配制好的盐酸金霉素溶液和过硫酸钠溶液,使溶液总体积为 50 mL,其中盐酸金霉素初始质量浓度为 50 mg/L,盐酸金霉素与过硫酸钠摩尔比为 1:50,加入过 120 目的活性炭 0.2 g,摇匀后在室温条件下振荡处理(150 r/min),定时取样分析。为比较不同体系的去除效果,只添加活性炭处理和只添加过硫酸钠的处理体系同时进行。

#### 1.2.2 自由基鉴定实验

在活性炭活化过硫酸钠降解盐酸金霉素反应体系中分别加入体积比为 2% 的自由基抑制剂甲醇、乙醇和叔丁醇,定时取样测定盐酸金霉素的浓度。

### 1.3 分析方法

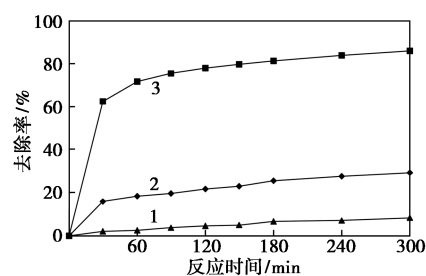
定时从样品中取出一定体积反应液,用 0.45  $\mu\text{m}$  过滤器过滤后,利用紫外-可见分光光度计在 364 nm 处测定溶液中盐酸金霉素吸光度,利用其标准曲线测定其质量浓度并计算降解率。利用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计在 190~500 nm 处扫描获得紫外-可见吸收光谱图(UV-Vis 光谱图)。所有实验均设 3 组平行实验,结果取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同体系中盐酸金霉素的去除

不同处理体系中盐酸金霉素的去除效果如图 1 所示。由图 1 可知,3 种处理方式下活性炭活化过硫酸钠对盐酸金霉素的去除效果最好,30 min 时去

除率即达到 60% 以上;只加活性炭的体系 30 min 时去除率仅为 15.7%,此时活性炭吸附起主要作用;而只加过硫酸钠的体系处理效果最差,去除率未超过 10%,说明在不加任何活化剂的情况下,过硫酸钠自身的氧化降解能力较弱。而在加入活性炭与过硫酸钠的体系中,活性炭表面的氧化官能团可活化过硫酸钠产生  $\cdot\text{SO}_4^-$ ,进而降解盐酸金霉素,此时氧化降解作用远大于吸附作用。基于以上结果,选择活性炭活化过硫酸钠体系进行后续实验研究。

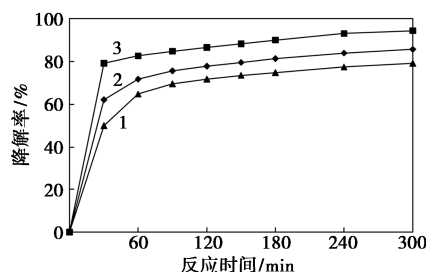


1—过硫酸钠;2—活性炭;3—活性炭+过硫酸钠

图 1 不同处理体系中盐酸金霉素的去除率

### 2.2 活性炭投加质量对活性炭活化过硫酸钠降解效率的影响

活性炭投加质量对活化过硫酸钠降解效率的影响如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在该反应体系中,随着活性炭投加质量的增加,盐酸金霉素降解率依次增加。反应 5 h 后,活性炭投加质量为 0.2 g 时降解率为 85.93%,比投加质量为 0.1 g 时增加了 6.86%;当投加量提高至 0.5 g 时,降解率比投加质量为 0.2 g 时又增加了 8.68%。结果表明,其他条件不变时活性炭投加质量在一定程度上与盐酸金霉素降解率呈正相关。这是由于活性炭投加质量增大,体系中被活化氧化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  就越多,对盐酸金霉素的氧化降解能力就越强。



1—0.1 g;2—0.2 g;3—0.5 g

图 2 活性炭投加质量对活化过硫酸钠降解效率的影响

### 2.3 过硫酸钠添加量对活性炭活化过硫酸钠降解率的影响

过硫酸钠添加量决定着污染物处理效率,过硫

酸钠添加量对活性炭活化过硫酸钠降解率的影响如图3所示。从图3中可以看出,反应5 h时盐酸金霉素与过硫酸钠摩尔比为1:50和1:100的体系中的盐酸金霉素降解率分别比1:10时提高了5.09%和8.77%。可见当污染物浓度一定时,过硫酸钠添加量的增加在一定程度上提高了体系的降解效果。这是因为当过硫酸钠添加量增加时溶液中产生了更多的 $\text{SO}_4\cdot^-$ ,增大了盐酸金霉素分子与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的接触频率。该结果与杨梅梅等<sup>[9]</sup>的研究结论一致。但也有实验表明,过硫酸钠量的增加并不能使降解率一直增大,生成的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 过多,自由基彼此之间会发生湮灭作用,使降解率下降<sup>[10-11]</sup>。

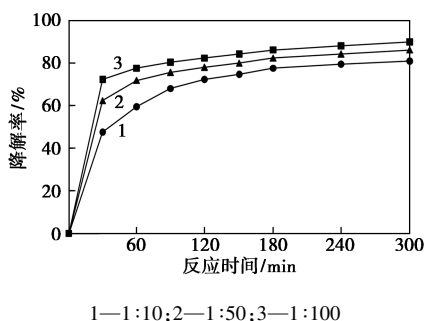
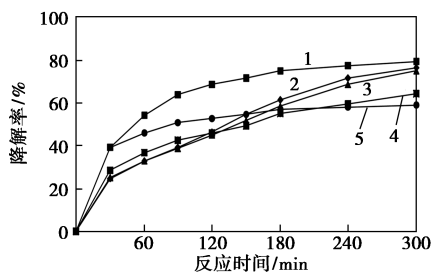


图3 过硫酸钠添加量对活性炭活化过硫酸钠降解效率的影响

#### 2.4 pH对活性炭活化过硫酸钠降解效率的影响

pH对活性炭活化过硫酸钠降解效率的影响如图4所示。由图4中可以看出,pH为3时盐酸金霉素在整个反应周期中均显示出最高降解率;在pH为5和7的体系中,反应开始时降解速率明显慢于pH为3的体系,但随着反应时间的延长降解率逐渐增加,反应结束时接近pH为3的处理体系;而在pH为11时,反应初期降解速率较快,随后变化不大,反应结束时降解率低于60%。该结果与马国峰等<sup>[14]</sup>的研究结果相一致。这是因为反应初始溶液呈酸性,pH越小溶液的酸性越强,有利于过硫酸钠被活化为 $\text{SO}_4\cdot^-$ <sup>[12]</sup>,促进盐酸金霉素的降解;而在强



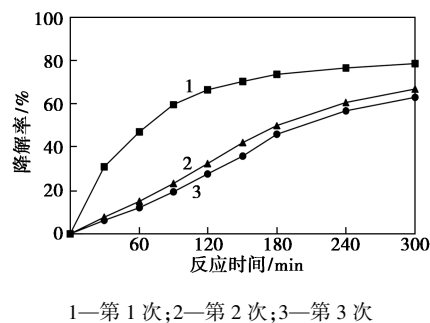
1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

图4 pH对活性炭活化过硫酸钠降解效率的影响

碱条件下,溶液中 $\text{OH}^-$ 会与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 反应,生成氧化还原电位较高、氧化能力较强的 $\text{OH}\cdot$ <sup>[13]</sup>,因此在反应开始30 min内降解率较高,但随着时间的延长 $\text{OH}^-$ 减少,反应速率变慢,降解率几乎不变。

#### 2.5 活性炭循环使用对活化过硫酸钠降解率的影响

采用多次循环实验评价生物炭的重复使用性能,结果如图5所示。由图5中可以看出,对比活性炭第1次使用的降解效果,第2次和第3次在处理初期降解率下降明显,但随后降解率增加速率较快,5 h后降解率仍达到60%以上。原因是:首先,多次使用后盐酸金霉素及其中间产物会积累在活性炭表面,使过硫酸盐和活性炭表面的活性位点接触概率变小<sup>[15]</sup>;其次,多次使用后活性炭还原性下降,其表面电子传递性能降低,活性炭活化过硫酸钠的性能逐渐下降。然而活性炭即使在第3次重复使用时对盐酸金霉素的降解率仍保持较高的水平,表现出很好的重复使用性能。

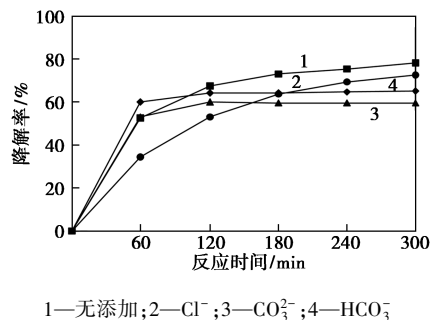


1—第1次;2—第2次;3—第3次

图5 活性炭使用次数对活化过硫酸钠降解率的影响

#### 2.6 无机阴离子对活性炭活化过硫酸钠降解率的影响

$\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 广泛存于各种自然水体及废水中,分别向体系中添加浓度为0.5 mol/L上述3种离子,其对氧化体系的降解的影响如图6所示。由图6中可以看出, $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 在反应初期对盐



1—无添加;2— $\text{Cl}^-$ ;3— $\text{CO}_3^{2-}$ ;4— $\text{HCO}_3^-$

图6 无机阴离子对活性炭活化过硫酸钠降解效率的影响

盐酸金霉素的降解效果不明显,但反应结束时降解率分别降低了 19.77% 和 14.53%。这是因为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的存在会消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 并且  $\text{CO}_3^{2-}$  在参与反应的同时也生成了  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  也会竞争  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 导致降解率下降<sup>[16]</sup>。Cl<sup>-</sup> 在一定程度上抑制盐酸金霉素的降解, 这是因为溶液中存在的 Cl<sup>-</sup> 会与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  快速反应消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 进而影响盐酸金霉素的降解速率。

## 2.7 自由基鉴定

甲醇、乙醇和叔丁醇是 3 种常见自由基抑制剂, 其中甲醇和乙醇极易与  $\text{OH}\cdot$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  发生反应, 有极好的淬灭效果; 而叔丁醇只对  $\text{OH}\cdot$  有良好的淬灭效果。因此, 采用这 3 种自由基抑制剂来验证二者在整个反应体系中的贡献, 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 相比于对照处理, 加入体积比 2% 的甲醇和乙醇的体系中盐酸金霉素降解率从反应初期便显示出明显的下降, 至反应结束分别比对照降低了 17.79% 和 15.87%, 抑制作用明显; 而加入叔丁醇体系中降解率在整个反应周期内下降幅度较小, 5 h 后仅降低了 3.44%。运用电子自旋共振技术分析自由基随 pH 变化的产生规律发现,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  主要存在于酸性和中性条件下 ( $\text{pH}=2\sim 7$ ), 而在碱性溶液中 ( $\text{pH}>12$ ) 则以产生  $\text{OH}\cdot$  为主<sup>[17]</sup>。本研究中由于盐酸金霉素的存在使得反应溶液呈酸性 ( $\text{pH}=3$ ), 在反应过程中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  为主要自由基, 而几乎没有  $\text{OH}\cdot$  产生, 因而加入叔丁醇后对体系的降解效率影响不大。结果表明, 在活性炭活化过硫酸钠降解盐酸金霉素的整个反应体系中,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  对于降解的贡献要显著大于  $\text{OH}\cdot$ 。

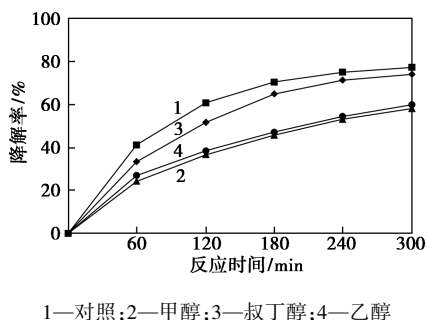


图 7 自由基抑制剂对活性炭活化过硫酸钠降解率的影响

## 2.8 盐酸金霉素降解过程中的紫外-可见光谱分析

盐酸金霉素含有苯环、酮基和烯醇组成的共轭体系, 其结构带有 2 个发色基团。盐酸金霉素降解过程中的紫外-可见光谱如图 8 所示。由图 8 中可

以看出, 反应初始, 在 271 nm 和 365 nm 附近有 2 个明显的吸收带, 分别对应于其分子结构中 4 个不同的环结构。在反应开始后, 两处特征峰不断降低, 说明盐酸金霉素的降解是一个逐步被氧化降解的过程。尤其是 365 nm 处的吸收峰在反应 5 h 后几乎消失并出现一定程度的蓝移, 表明其苯环结构不断地被破坏, 这些破坏首先发生在苯环的不饱和键位置, 然后苯环通过开环、氧化生成一系列的小分子中间产物。

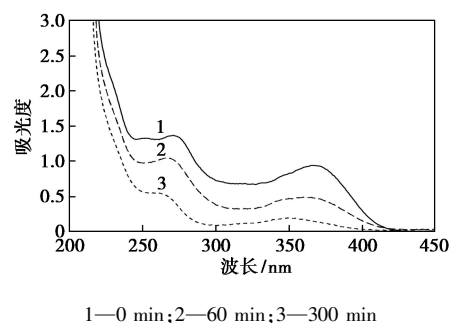


图 8 盐酸金霉素降解过程中的紫外-可见光谱

## 3 结论

(1) 比较不同处理体系中盐酸金霉素的去除效果, 其降解率依次为: 活性炭活化过硫酸钠处理体系 > 活性炭单一处理体系 > 过硫酸钠单一处理体系。

(2) 提高活性炭的投加质量和盐酸金霉素与过硫酸钠摩尔比, 盐酸金霉素降解率均随之增加; 在 pH 为酸性条件下降解率最高, 说明酸性环境比较适合反应进行; 活性炭具有较好的重复使用性能, 连续 3 次使用后体系降解效率仍维持在 60% 以上; 无机阴离子的存在对盐酸金霉素的降解有明显抑制作用。

(3) 自由基鉴定试验表明,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在整个体系中起主要降解作用; 紫外-可见光谱变化特征分析表明, 盐酸金霉素的苯环结构被破坏。结果表明, 活性炭活化过硫酸盐氧化法可高效去除水中四环素类抗生素, 具有一定的实际应用价值。

## 参考文献

- [1] 毛永强, 李娜, 毛晶. 荧光猝灭法快速检测金霉素的研究[J]. 现代化工, 2015, 35(7): 167-170.
- [2] An L, Xiao P. Zero-valent iron/activated carbon microelectrolysis to activate peroxydisulfate for efficient degradation of chlortetracycline in an aqueous solution [J]. RSC Advances, 2020, 10: 19401-19409.

(下转第 112 页)

- for an emerging water treatment technology [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 211-212: 112-125.
- [6] Saxe J P, Lubenow B L, Chiu P, *et al.* Enhanced biodegradation of azo dyes using an integrated elemental iron-activated sludge system: I. Evaluation of system performance [J]. *Water Environ Res*, 2006, 78: 19-25.
- [7] Ma L, Zhang W. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 5384-5389.
- [8] Fan J, Guo Y, Wang J, *et al.* Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zero valent iron particles [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166: 904-910.
- [9] 李美玲, 李赛, 田瑜, 等. 绿色合成纳米铁联用过氧化氢降解水中酸性大红的研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(10): 2103-2106.
- [10] Luo S, Qin P, Shao J, *et al.* Synthesis of reactive nanoscale zero valent iron using rectorite supports and its application for orange II removal [J]. *Chem Eng J*, 2013, 223: 1-7.
- [11] 白德忠, 冯辉霞, 刘剑普, 等. 膨胀珍珠岩的改性方法及应用研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(3): 257-260.
- [12] Shahwan T, Sirriah S A, Nairat M, *et al.* Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes [J]. *Chem Eng J*, 2011, 172: 258-266.
- [13] Huang L L, Weng X L, Chen Z L, *et al.* Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 30: 295-301.
- [14] Stefaniuk M, Oleszczuk P, Ok Y S. Review on nano zero valent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications [J]. *Chem Eng J*, 2016, 287: 618-632.
- [15] Wang T, Jin S, Jin X, *et al.* Functional clay supported bimetallic nZVI/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 819-825.
- [16] O'Carroll D, Sleep B, Krol M, *et al.* Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation [J]. *Adv Water Resour*, 2013, 51: 104-122.
- [17] Hou M, Li F, Liu X, *et al.* The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zero valent iron [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 145: 305-314.
- [18] Wang T, Lin J, Chen Z, *et al.* Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution [J]. *J Clean Prod*, 2014, 83(83): 413-419.
- [19] Chen Z, Wang T, Jin X, *et al.* Multifunctional kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 398: 59-66.
- [20] Shi L, Zhang X, Chen Z. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Water Res*, 2011, 45(2): 886-892.
- [21] Lien H, Zhang W. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination [J]. *Appl Catal B Environ*, 2007, 77(1-2): 110-116.
- [22] 雷波. 分光光度法对混合染料浓度的同时测定 [J]. *染整技术*, 2003, 25(3): 35-37. ■
- (上接第 106 页)
- [3] 赵文莉, 王广智, 弋凡, 等. 过硫酸盐活化技术的研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 53-56.
- [4] 刘红梅, 褚华强, 陈家斌, 等. 过硫酸盐在地下水和土壤修复中的应用 [J]. *现代化工*, 2015, 35(4): 42-46.
- [5] 史宸菲, 薛瑞杰, 李雨濛, 等. 不同活性炭活化过硫酸盐的效能及机理的规律研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 1501-1508.
- [6] Liang C, Lin Y T, Shin W H. Persulfate regeneration of trichloroethylene spent activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 187-192.
- [7] 杨鑫, 杨世迎, 王雷雷, 等. 活性炭催化过二硫酸盐降解水中 A07 [J]. *环境科学*, 2011, 32(7): 1960-1966.
- [8] 程爱华, 邵新岚, 王倩. 活性炭活化过硫酸盐处理含酚废水的实验研究 [J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(35): 347-351.
- [9] 杨梅梅, 周少奇, 刘聃, 等. 活性炭催化过硫酸钠降解金橙 G 动力学 [J]. *环境科学*, 2013, 34(3): 962-967.
- [10] Liang C, Huang C F, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination [J]. *Water Research*, 2008, 42: 4091-4100.
- [11] Huang K C, Zhao Z, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 551-560.
- [12] 肖鹏飞, 姜思佳. 活化过硫酸盐氧化法修复有机污染土壤的研究进展 [J]. *化工进展*, 2018, 37(12): 4862-4873.
- [13] 姜思佳, 张碧涵, 单潇清, 等. 热活化过硫酸钠氧化降解水中 2,4-二氯苯酚的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 94-98.
- [14] 马国峰, 高美玉, 贺春林. 活性炭活化过硫酸钠降解罗丹明 B 的规律研究 [J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 2018, 30(5): 345-349.
- [15] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生 [J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1661-1667.
- [16] 李永涛, 赖连珏, 岳东. 无机阴离子对热活化过硫酸盐体系中降解 MDEA 模拟废水的影响 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 788-795.
- [17] Han K C, Zhao Z, Hong G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 551-560. ■