

不同方式活化过硫酸盐处理含油污泥及机理探究

张琦¹, 王静贤², 于鸽方³, 薛建良^{1*}, 肖新峰¹

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116; 3. 青岛市生态环境局即墨分局, 山东 青岛 266200)

摘要: 为了有效降解含油污泥中的原油, 在热活化的基础上考察不同活化方式对原油去除率的影响, 并探究其活化机理。结果表明, 与单一热活化相比, 复合活化方式均可以提高过硫酸盐的氧化效果, 其中 Fe_3O_4 的活化效果最佳, 其原油的去除率为 45.87%。通过进一步分析可知, 活化过硫酸盐可产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 这些强氧化性基团可以降解大部分石油类污染物。在此基础上测定了 pH 在实验过程中的变化, 探究 pH 变化与降解机理的关系。目前, 活化过硫酸盐氧化技术主要用于水和土壤方面的处理, 对含油污泥的研究相对薄弱, 因此活化过硫酸盐氧化法修复含油污泥具有良好的发展前景。

关键词: 含油污泥; 过硫酸盐; 活化; 四氧化三铁; pH

中图分类号: X74

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)10-0120-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.025

Treatment of oily sludge by persulfate activated in different ways and mechanism research

ZHANG Qi¹, WANG Jing-xian², YU Ge-fang³, XUE Jian-liang^{1*}, XIAO Xin-feng¹

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Qingdao Municipal Bureau of Ecology and Environment, Qingdao 266200, China)

Abstract: The treatment of oily sludge has always been a major issue for oilfields and refineries. In order to effectively degrade crude oil in oily sludge, this study examines the effects of different activation methods for persulfates on the removal rate of crude oil on the basis of thermal activation, and explores their activation mechanism. It is shown that compared with single thermal activation way, the composite activation method can improve the oxidation effect of persulfates. Among them, Fe_3O_4 has the best activation effect, over which the removal rate of crude oil can reach 45.87%. Further analysis shows that activated persulfate can generate sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$). These strong oxidizing groups can degrade most petroleum pollutants. Based on this, the changes of pH are measured during the experiment, and the relationship between pH change and degradation mechanism is explored. At present, the activated persulfates oxidation technology is mainly used in treatment of water and soil, and the research on its use in treating oily sludge is relatively weak. Therefore, the activated persulfate oxidation method has a good prospect for the remediation of oily sludge.

Key words: oily sludge; persulfate; activation; ferric oxide; pH

我国每年产生约 500 万 t 含油污泥^[1-2], 不仅产量大、成分复杂, 而且具有毒性、诱变性和致癌性^[3]。若不加以处理, 不仅会污染环境, 所产生的有毒有害物质还会随食物链传递而最终危害人类健康^[4]。因此含油污泥的处理成为石油化工、环境保护中亟待解决的问题之一。

近年来, 高级氧化技术已经在有机污染土壤方面取得了较大进展, 呈现出显著的修复效果。而过

硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 因具有较强的氧化性、广泛的应用范围、无二次污染和环境友好等优点而受到越来越多学者的关注^[4-7], 但过硫酸盐在常温下较稳定, 通常会活化过硫酸盐来增强氧化效果, 其方法之一是热活化, 其原理是利用高温提供的活化能使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中 $-\text{O}-\text{O}-$ 键断开, 从而产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[10], 利用 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E_0 = 2.6 \text{ V}$) 的强氧化性降解有机物。Waldemer 等^[11] 的研究表明, 温度从 30℃ 升高到 70℃ 可以增

收稿日期: 2019-12-11; 修回日期: 2020-08-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51408347)

作者简介: 张琦 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为石油污染区域生态修复, 281492937@qq.com; 薛建良 (1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为石油污染区域生态修复, 通讯联系人, ll-1382@163.com。

强对氯化乙烯的氧化效果;Huang等^[12]用过硫酸盐氧化MTBE的结果表明,随着温度的升高,降解一级动力学常数随之升高。除了热活化过硫酸盐,碱活化也是很常见的方式,碱活化过硫酸盐可以产生多自由基体系。Huang等^[13]运用电子自旋共振技术分析自由基随pH变化的规律,结果表明酸性和中性条件下以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主,而在碱性溶液中则以 OH^{\cdot} ($E_0=3.06\text{ V}$)为主,由于 OH^{\cdot} 的氧化性更强,因此体系的降解能力也随着碱性的增大而增强。除此之外,过渡金属离子是活化过硫酸盐最普遍的方法,该活化方式不需要加热或者紫外光照射,反应条件温和,且与其他方式相比,过渡金属离子活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的效果更佳,国内外学者对此开展了大量研究。Liang等^[14]报道了在过硫酸盐-水体系中加入 Fe^{2+} 可以显著增强TCE的氧化降解;罗等^[15]研究表明四氧化三铁活化更适用于作为柴油污染土壤的修复技术;Oh等^[16]进一步对复合活化进行研究,结果表明,热、 Fe^{2+} 和 $\text{Fe}(0)$ 复合活化过硫酸盐可以更有效地氧化PVA。

过硫酸盐在一定的活化条件下可产生硫酸根自由基和羟基自由基,其强氧化能力理论上可以降解绝大多数有机物^[8-9]。基于此,笔者采用活化过硫酸盐处理含油污泥,在热活化的基础上比较不同活化方式对油泥中原油的去除率的影响,并探究过程中存在的反应机理。

1 材料试剂与仪器

1.1 材料与试剂

以胜利油田贮油罐的油罐底泥为研究对象,其含水率为38.70%,含油量为15.39%(干污泥);过硫酸钾、氢氧化钠、碳酸钠、 Fe^0 、 $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_3O_4 、二氯甲烷。

1.2 仪器

FA2204电子天平,上海津平科学仪器有限公司生产;DHG-9050A鼓风干燥箱,上海慧泰仪器制造有限公司生产;MS-H-S10 10通道标准加热型磁力搅拌器,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司生产;索氏抽提装置、锥形瓶、烧杯、玻璃漏斗。

2 实验方法

2.1 碱活化过硫酸盐

称取5g油泥于锥形瓶中。根据前期单因素实验确定泥水质量比为1:2、pH=11、过硫酸盐投加量为1.8 mmol/g,于磁力搅拌器上水浴加热搅拌8 h,

水浴温度为55℃,设置3组碱活化实验,其中2组在反应期间每隔1 h调节pH(碳酸钠、氢氧化钠调节),保持pH=11;另1组不进行持续活化。反应结束后,将泥浆干燥。采用索氏抽提法去除剩余残油,采用重量法计算活化条件下的原油去除率。

2.2 铁系活化过硫酸盐

与碱活化初期条件类似,确定泥水质量比为1:2、过硫酸盐投加量为1.8 mmol/g、水浴加热时间为8 h、水浴温度为55℃,设置3组铁系活化实验,分别采用 Fe^0 、 $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_3O_4 活化。反应结束后测定原油去除率。

2.3 分析方法

原油去除率计算:实验结束后,过滤泥浆中的水,将剩余油泥包裹在滤纸中,于105℃烘箱中干燥至恒重。恒重滤纸包置于抽提管里,抽提瓶中倒入相当于瓶子体积三分之二的二氯甲烷,索氏抽提装置自下而上安装抽提瓶、抽提管和冷凝管。将抽提装置于加热炉上加热,直到抽提管中的液体变得清澈透明。关闭加热炉,取出滤纸包,烘至恒重,并计算原油去除率:

$$\eta_r = \{ [5 \times (1 - \eta_w) \times \eta_0 - (m_2 - m_1)] / [5 \times (1 - \eta_w) \times \eta_0] \} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_2 为过滤后干燥的滤纸包质量,g; m_1 为索氏提取后干燥的滤纸包质量,g; η_w 、 η_0 分别为含水量和含油量,%。

3 结果与讨论

3.1 碱活化过硫酸盐对原油去除率的影响

不同碱活化过硫酸盐氧化处理含油污泥的实验结果如表1所示。

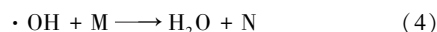
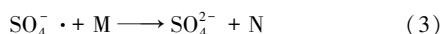
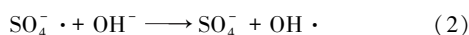
表1 碱活化过硫酸盐对去除率的影响

碱活化方式	单一热活化	碳酸钠持续活化	氢氧化钠初期活化	氢氧化钠持续活化
去除率/%	33.86	34.42	37.81	43.04

由表1中可以看出,与单一热活化相比,碱活化均可提高其氧化效果,分别可以达到34.42%、37.81%、43.04%。且在3种碱活化方式中,氢氧化钠持续调节的活化作用更明显,其对原油去除率较单一热活化提高了9.18%。

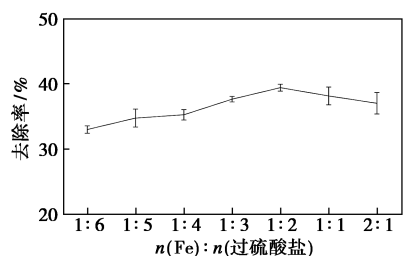
实验机理:碱活化可以产生硫酸根自由基($E_0=2.6\text{ V}$)和羟基自由基($E_0=3.06\text{ V}$)两者共同存在的多自由基体系,氧化性较单一硫酸根自由基更强,具体反应如式(2)~式(4)所示,由于硫酸根自由基

与溶液中的氢氧根作用生成羟基。所以在反应过程中氢氧根不断被消耗,而在实验中不断调节酸碱度,确保反应环境保持碱性条件,不断补充氢氧根离子,可以更有效、更持久地产生 OH·,对含油污泥中的原油有较强的去除作用^[10,17-18]。

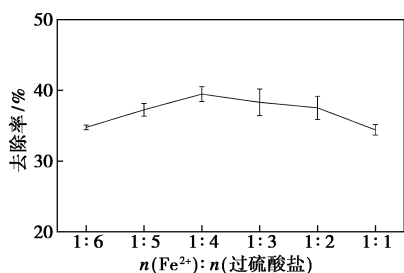


3.2 铁系物活化过硫酸盐对原油去除率的影响

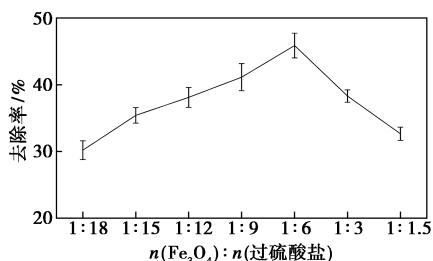
为探究铁系物对过硫酸盐的活化效果,采用 Fe⁰、Fe₂SO₄·7H₂O、Fe₃O₄ 3 种物质活化过硫酸盐,并以原油去除率作为考察其活化效果的指标,其活化实验结果如图 1 所示。



(a) Fe⁰ 活化过硫酸盐



(b) Fe²⁺ 活化过硫酸盐



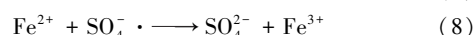
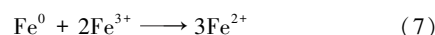
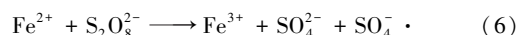
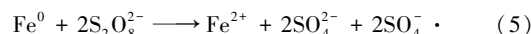
(c) Fe₃O₄ 活化过硫酸盐

图 1 铁系物活化过硫酸盐对原油去除率的影响

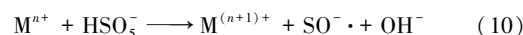
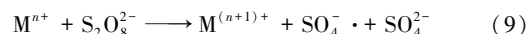
从图 1 中可以看出,3 种铁系物活化过硫酸盐对于氧化处理含油污泥的影响明显不同。

由图 1(a)中可以看出,适当的 Fe⁰ 活化过硫酸盐可以有效提高原油去除率,当零价铁与过硫酸盐的摩尔比为 1:2 时,活化效果最好,其去除率为 39.44%;而当继续增加投加量时,去除率反而呈下降趋势。其原因是零价铁活化过硫酸盐可以产生硫

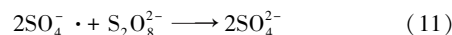
酸根自由基[式(5)~式(8)],其强氧化性可增强氧化效果^[19-20],所以投加量较小时原油去除率呈增加趋势;而继续增加零价铁投加量,反应过程中产生过量的二价铁会与原油竞争硫酸根自由基,造成自由基无用消耗^[21],反而导致原油去除率降低[式(8)]。



由图 1(b)中可以看出,随着 Fe²⁺ 与过硫酸盐摩尔比增加,去除率呈上升趋势;当 Fe²⁺ 与过硫酸盐摩尔比为 1:4 时,降解率最好,为 39.47%;继续增加 Fe²⁺ 的投加量,去除率下降。其原因是在该活化过程中,Fe²⁺ 可以通过转移给 S₂O₈²⁻ 一个电子使 S₂O₈²⁻ 中—O—O—键断裂而将其活化。所以实验中二价铁的参与可以增加原油去除率;而继续增大 Fe₂SO₄·7H₂O 与过硫酸盐的比例时,过量的金属离子会消耗部分硫酸根自由基[式(9)~式(10)],因此,当用量继续增加时,石油的去除率不会继续增加,且呈下降趋势[式(8)]^[16,22-24]。



由图 1(c)中可以看出,加入少量 Fe₃O₄ 时,其活化过硫酸盐产生的硫酸根自由基与原油迅速反应,使去除率增加;Fe₃O₄ 与过硫酸盐的摩尔比为 1:6 时,去除率最佳,为 45.87%;当 Fe₃O₄ 用量继续增加时,去除率下降。原因是:随着硫酸根自由基含量增加,一方面,自由基会被自身淬灭消耗[式(11)];另一方面,Fe₃O₄ 表面过量的 Fe²⁺ 与自由基反应,减少自由基的数量[式(8)],该副作用阻碍了硫酸根自由基与原油进一步接触,从而降低石油降解率^[15]。



对比 3 种铁系物对过硫酸盐的活化机理,Fe⁰ 活化过硫酸盐主要依靠 Fe⁰ 和反应过程中产生的 Fe²⁺;Fe₂SO₄·7H₂O 和 Fe₃O₄ 依靠 Fe²⁺。然而 Fe₂SO₄·7H₂O 易发生氧化反应,稳定性比 Fe₃O₄ 弱。且在不同投加量实验下,Fe₃O₄ 随投加量的增大变化明显,表明其活化效果与药剂投加量的关联性较其他 2 种活化方式大。

根据上述机理可得,在活化实验中起到主要氧化作用的是羟基和硫酸根自由基,两者分别在碱活化和铁系活化中起主要作用。不同方式活化过硫酸

盐处理含油污泥的效果如表2所示。

表2 不同方式活化效果的对比

活化方式	去除率/%	活化方式	去除率/%
单一热活化	33.86	Fe ⁰ 活化	39.44
碳酸钠持续活化	34.42	Fe ²⁺ 活化	39.47
氢氧化钠初期活化	37.81	Fe ₃ O ₄ 活化	45.87
氢氧化钠持续活化	43.04		

由表2中可以看出,与单一热活化相比,复合活化均能更有效地提高原油去除率。就去除率而言,表现出较好活化优势的是Fe₃O₄,对过硫酸盐的活化效果最好,更适合作为过硫酸盐的活化剂,用于处理含油污泥。

3.3 Fe₃O₄活化过硫酸盐实验中的pH变化

活化过硫酸盐过程中对碱性要求较高。因此,为了更好地反映pH对Fe₃O₄活化过硫酸盐的影响,继续探究了不同投加量下pH的变化情况,结果如表3、图2所示。

表3 不同投加量下的pH变化

时间/h	pH						
	1:18	1:15	1:12	1:9	1:6	1:3	1:1.5
0.5	6.0	6.0	6.5	6.5	7.0	7.0	7.0
1	5.5	6.0	6	6.5	6.5	6.5	6.5
2	2.0	2.0	2.5	6.5	6.5	6.5	6.5
3	2.0	1.5	2.0	3.0	3.0	3.5	3.5
4	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5
5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.5
6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0
7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

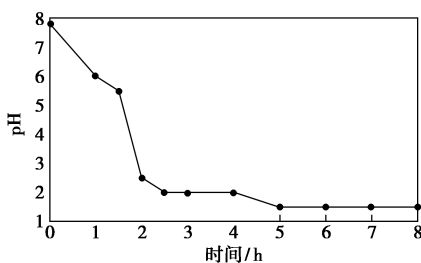


图2 Fe₃O₄与过硫酸盐的摩尔比为1:6时反应过程中的pH变化

由表3、图2中可以看出,由于氢氧根离子的消耗[式(2)],各实验条件下pH均迅速减小至1.5。以最佳投加量(Fe₃O₄与过硫酸盐的摩尔比为1:6)

实验为例,溶液的酸碱度在反应前2h迅速下降,最终变为强酸环境,这是由于四氧化三铁活化过硫酸盐产生硫酸根自由基,硫酸根自由基与溶液中的氢氧根进一步反应生成羟基自由基,鉴于相关研究证明pH对过硫酸盐氧化的关键作用,因此后续实验将热活化、碱活化与四氧化三铁活化结合,进一步强化活化效果。

4 结论

(1)通过活化过硫酸盐处理含油污泥,在热活化的基础上,Fe₃O₄对过硫酸盐的活化效果最好,当Fe₃O₄与过硫酸盐的摩尔比为1:6时,对原油的去除率为45.87%,较单一热活化方式的去除率提高了12.01%,有效提高含油污泥中原油的去除率。

(2)Fe₃O₄可活化过硫酸盐,提高原油的去除率主要是基于活化过程中产生硫酸根自由基,其强氧化性是降解原油的关键。

(3)羟基的形成会消耗溶液中的氢氧根离子,导致pH变化显著。为后续复合活化提供依据。

参考文献

- [1] 刘发强,曲天煜,张媛.炼油厂含油污泥处理技术进展[J].工业水处理,2017,322(12):7-11.
- [2] 李金林,庄贵涛,郝红海.含油污泥干化处理与综合利用工程[J].给水排水,2009,35(3):60-62.
- [3] 魏彦林,吕雷,杨志刚,等.含油污泥回收处理技术进展[J].油田化学,2015,32(1):151-153.
- [4] 孙晓红,耿孝恒,郭海莹,等.含油污泥主要危害及处理工艺研究[J].广州化工,2018(12):99-101.
- [5] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J].Environmental Science & Technology,2004,38(13):3705-3712.
- [6] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2008,(9):195-200.
- [7] Supaka N, Juntongjin K, Damronglerd S, et al. Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system[J].Chemical Engineering Journal,2004,99(2):169-176.
- [8] Watts R J, Ahmad M, Hohner A K, et al. Persulfate activation by glucose for in situ chemical oxidation[J].Water Research,2018,133:247-254.
- [9] Besha A T, Bekele D N, Naidu R, et al. Recent advances in surfactant-enhanced in-situ chemical oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers[J].Environmental Technology & Innovation,2018,(9):303-322.
- [10] Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review[J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2010,40(1):55-91.

(下转第130页)

- [6] Zhang W, Qiu L, Yuan Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of highly fluorescent nanoparticles of a melamine-based porous covalent organic framework for trace-level detection of nitroaromatic explosives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221-222: 147-154.
- [7] Wang H, Chen L, Yang H, *et al.* Brønsted acid mediated covalent organic framework membranes for efficient molecular separation[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 20317-20324.
- [8] Fang Q, Wang J, Gu S, *et al.* 3D porous crystalline polyimide covalent organic frameworks for drug delivery[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(26): 8352-8355.
- [9] 刘春晖, 马晓莉. 共价有机框架材料的最新进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(11): 4978-4990.
- [10] Wan S, Guo J, Kim J, *et al.* A photoconductive covalent organic framework: Self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2D polypyrrene sheets for photocurrent generation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5439-5442.
- [11] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, *et al.* Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2007, 316: 268-272.
- [12] Lanni L M, Tilford R W, Bharathy M, *et al.* Enhanced hydrolytic stability of self-assembling alkylated two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13975-13983.
- [13] Bojdys M J, Jeromenok J, Thomas A, *et al.* Rational extension of the family of layered, covalent triazine-based frameworks with regular porosity[J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 2202-2205.
- [14] Lan X, Du C, Cao L, *et al.* Ultrafine ag nanoparticles encapsulated by covalent triazine framework nanosheets for CO₂ conversion[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 38953-38962.
- [15] Shahvar A, Soltani R, Saraji M, *et al.* Covalent triazine-based framework for micro solid-phase extraction of parabens[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1565: 48-56.
- [16] An S, Zhu X, He Y, *et al.* Porosity modulation in two-dimensional covalent organic frameworks leads to enhanced iodine adsorption performance[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 10495-10502.
- [17] Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, *et al.* A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4570-4571.
- [18] Johnson E M, Haiges R, Marinescu S C, *et al.* Covalent-organic frameworks composed of rhenium bipyridine and metal porphyrins: Designing heterobimetallic frameworks with two distinct metal sites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 37919-37927.
- [19] Peng Y, Hu Z, Gao Y, *et al.* Synthesis of a sulfonated two-dimensional covalent organic framework as an efficient solid acid catalyst for biobased chemical conversion[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8: 3208-3212.
- [20] Sperotto E, de Vries J D, van Klink G P M, *et al.* Ligand-free copper (I) catalyzed N- and O-arylation of aryl halides[J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48: 7366-7370.
- [21] 冯洋洋, 单玉华, 郑一天, 等. 咖啡渣基新型氮杂化炭材料制备与催化环己基苯氧化[J]. *催化学报(石油加工)*, 2017, 33(5): 941-949.
- [22] Rajendiran S, Park K, Lee K, *et al.* Ionic-liquid-based heterogeneous covalent triazine framework cobalt catalyst for the direct synthesis of methyl 3-hydroxybutyrate from propylene oxide[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56: 7270-7277. ■
-
- (上接第 123 页)
- [11] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, *et al.* Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 1010-1015.
- [12] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2002, 11(3): 447-448.
- [13] Huang Yifong, Huang Yaohui. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV-Na₂S₂O₈/H₂O₂-Fe(II, III) two-stage oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3): 1211-1216.
- [14] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 0-1223.
- [15] 罗进. 活化过硫酸盐氯化修复柴油污染土壤研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [16] Oh S Y, Kim H W, Park J M, *et al.* Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 346-351.
- [17] Syaifullah Muhammad, Pradeep R Shukla, Moses O Tadé, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulphate by supported ruthenium catalysts for phenol degradation in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215-216: 183-190.
- [18] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [19] Zhao J, Zhang Y, Quan X, *et al.* Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. *Separation & Purification Technology*, 2010, 71(3): 302-307.
- [20] Hussain I, Zhang Y, Huang S. Degradation of aniline with zero-valent iron as an activator of persulfate in aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3502-3511.
- [21] Wei X, Gao N, Li C, *et al.* Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 660-670.
- [22] Jiang X, Wu Y, Peng Wang, *et al.* Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(7): 4947-4953.
- [23] Liang C, Lee I L, Hsu I Y, *et al.* Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(3): 426-435.
- [24] Liang C, Liang C P, Chen C C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 106(3-4): 173-182. ■