

加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究

赵进英, 张耀斌, 全燮*, 赵雅芝

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要:通过加热和亚铁离子 2 种方法活化过硫酸钠产生强氧化性的硫酸根自由基, 利用硫酸根自由基氧化难降解有机污染物。以对氯苯酚(4-CP)为目标污染物, 研究了温度、pH 值、亚铁离子浓度、过硫酸钠浓度、柠檬酸浓度对 4-CP 降解率的影响。结果表明, 升高温度可以显著提高 4-CP 降解率。反应 4 h 后, 在 30℃ 4-CP 降解率只有 2.5%; 在 50℃ 4-CP 降解率能够达到 43.5%; 而在 60℃ 4-CP 降解率为 100%。pH 值对 4-CP 降解率的影响较大, 依次为 pH 4.0 > pH 7.0 > pH 10.0。在室温下, 亚铁离子是促使 4-CP 降解的必要条件, 并且对反应条件进行了优化, 分子探针实验证实了硫酸根自由基的存在。在过硫酸钠/亚铁离子体系加入适量的柠檬酸能够有效利用溶液中的亚铁离子, 在等量的过硫酸钠存在条件下, 常温下过硫酸钠/亚铁离子/柠檬酸体系对 4-CP 降解率为 50.9%, 优于 50℃ 下过硫酸钠体系对 4-CP 降解率 43.5%。

关键词:硫酸根自由基; 高级氧化技术; 过硫酸钠; 对氯苯酚; 柠檬酸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)05-1233-06

Sodium Peroxydisulfate Activation by Heat and Fe(II) for the Degradation of 4-CP

ZHAO Jin-ying, ZHANG Yao-bin, QUAN Xie, ZHAO Ya-zhi

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The heat and ferrous ion-activated sodium peroxydisulfate (PDS) for the oxidation of 4-chlorophenol (4-CP) was investigated. These processes are based on the generation of sulfate radicals, which are powerful oxidizing species found in nature. The effects of temperature, pH, the initial concentrations of Fe(II), PDS and citric acid on the degradation efficiencies of 4-CP were studied. The results show that the degradation efficiency of 4-CP is significantly enhanced as temperature increases. The degradation efficiencies of 4-CP are 2.5% and 43.5% within 4 h at 30°C and 50°C, respectively. Moreover, 4-CP is degraded completely at 60°C. The degradation efficiency of 4-CP follows the order: pH 4.0 > pH 7.0 > pH 10.0. In the PDS/Fe(II) system, ferrous ion played an important role in generating sulfate radicals at ambient temperature. The optimum experimental condition is established and the addition of probe compounds proves the formation of sulfate radicals. Furthermore, the iron availability in the aqueous solution is manipulated with the optimum amount of citric acid, as a chelating agent. The degradation efficiency of 4-CP is 50.9% in the PDS/Fe(II)/citric acid system, which is superior to 43.5% at 50°C under the same initial concentration of PDS.

Key words: sulfate radical anion; advanced oxidation process; sodium peroxydisulfate; 4-chlorophenol; citric acid

高级氧化技术作为重要的水处理技术已得到人们的广泛关注, 许多研究工作证实其最主要的机制是羟基自由基的产生^[1~3]。高级氧化技术的巨大潜力和独特优势促使科学工作者的研究领域不断扩展, 随之出现了基于硫酸根自由基的新型高级氧化技术。

硫酸根自由基先前多用于有机物分析检测^[4~6], 近年来用于水处理方面降解有机污染物的研究才发展起来。目前硫酸根自由基的产生方式主要有 4 种: 热解、光解、辐射以及过渡金属活化过硫酸盐^[7~10]。文献[11~13]进行了详细研究, 主要是过渡金属钴以及铁离子活化单过氧硫酸氢盐产生硫酸根自由基, 氧化降解氯酚、多氯联苯和多环芳烃类化合物, 取得了很好的降解效果。Liang 等^[14~16]在原

位氧化以及地下水修复方面做了大量的工作, 集中在亚铁离子活化过硫酸盐降解三氯乙烯。文献[17, 18]研究了 Ag/K₂S₂O₈ 以及 UV/Ag/K₂S₂O₈ 体系催化降解水中的甲基橙。Chen 等^[19]研究了 UV/Co/KHSO₅ 体系降解酸性橙的动力学模型。张金凤等^[20]研究了 Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系降解水中的敌草隆, 并且鉴定了敌草隆的主要降解产物。

本实验利用加热和亚铁离子活化过硫酸钠(sodium peroxydisulfate, PDS), 并且以对氯苯酚(4-chlorophenol, 4-CP)为目标物, 着重考察了各影响因

收稿日期: 2009-07-05; 修订日期: 2009-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20837001)

作者简介: 赵进英(1975~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境污染与控制化学, E-mail: zhaojinying2002@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: quanxie@dlut.edu.cn

素对难降解有机物 4-CP 降解率的影响,优化反应条件,以期为进一步的研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和仪器

对氯苯酚,化学纯,上海飞祥化工厂;过硫酸钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;七水合硫酸亚铁,分析纯,沈阳市联邦试剂厂;柠檬酸,化学纯,天津市化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,新光化工试剂厂;甲醇,色谱纯,美国 TEDIA 公司;叔丁醇,分析纯,天津市博迪化工有限公司。

HZQ-X100 振荡培养箱,哈尔滨市东明医疗仪器厂;电热恒温水浴锅 GSY-II (0.5 kW),北京市医疗设备厂;紫外/可见分光光度计, V-550,日本 JASCO;高效液相色谱仪 (HPLC), PU1580/UV1575 型,日本 JASCO。

1.2 样品测试条件

高效液相色谱 (HPLC): 色谱柱为 Kromasil ODS (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm); 预柱 (4.0 mm × 3.0 mm, 10.0 μm); 流动相为体积比 5:3 的甲醇/水混合液, 流速 0.8 mL/min; 检测器为紫外检测器, 检测波长为 280 nm。

1.3 水处理实验

取模拟水样 50 mL 加入到 100 mL 锥形瓶中, 用 0.5 mol/L 硫酸粗调 pH 值到 3.0 左右, 加入一定浓度的 Fe(II), 精确调节 pH 值到 3.0, 快速加入一定量的氧化剂 (过硫酸钠) 并开始计时。其中柠檬酸与 Fe(II) 按配比预先进行混合, 然后再加入到模拟水样中。本批实验在恒温振荡培养箱中进行, 实验温度模拟室温 (20℃ ± 2℃)。另外, 加热反应在电热恒温水浴锅中进行。

每隔一定时间, 取一定量的水样于试管中, 加入 1 mL 甲醇终止反应, 然后用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤溶液, 收集滤液, 留待测定 4-CP 浓度。通常情况下, 反应进行 4 h。每个样品至少有 2 个平行样, 图中用误差线表示 3 次实验数据的相对标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

温度是化学反应的重要影响因素, 一般说来, 温度升高, 有利于反应的进行。为了考察温度对过硫酸钠降解 4-CP 的影响, 本实验在 30 ~ 70℃ 下进行。

4-CP 初始浓度为 0.156 mmol/L, 过硫酸钠初始浓度为 0.78 mmol/L。在 30 ~ 70℃ 范围内, 由过硫酸

钠引起的 4-CP 氧化降解如图 1 所示。可以看出, 4-CP 降解率随反应温度的升高而明显地增加。反应 4 h 后, 在 30℃, 4-CP 降解率只有 2.5%。随着温度的升高, 4-CP 降解率随之提高, 在 40℃, 4-CP 降解率达到了 9.5%。在 50℃, 4-CP 降解率能够达到 43.5%。相比之下, 同样实验条件下, 没有加入过硫酸钠的 4-CP 溶液几乎没有任何变化。而在 60℃ 和 70℃ 条件下, 4-CP 降解率为 100%, 均得到了完全降解。

实验结果表明, 反应温度对过硫酸钠分解产生硫酸根自由基 [反应 (1)] 的影响很大, 反应温度越高, 吸收的能量越多, O—O 键越容易断裂, 产生的硫酸根自由基越多, 对氧化降解 4-CP 越有利。

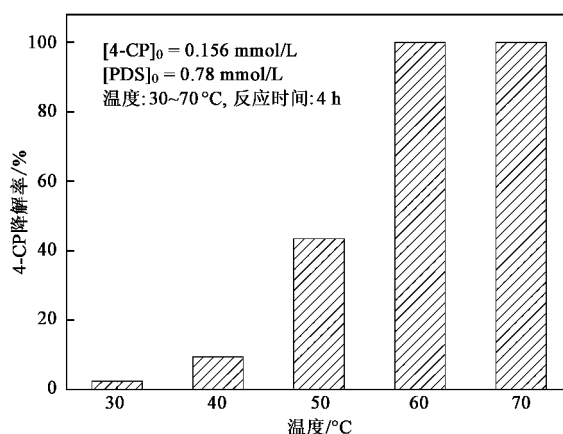


图 1 温度对 4-CP 降解率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on the degradation efficiency of 4-CP

2.2 pH 值的影响

4-CP 初始浓度为 0.156 mmol/L, 过硫酸钠初始浓度为 0.78 mmol/L, 反应温度为 50℃, 反应时间为 6 h。在此条件下, 调节溶液 pH 值为 4.0、7.0、10.0 进行实验, 结果如图 2 所示。可以看出, 4-CP 降解率随着 pH 值的升高而降低, 在 pH 值为 4.0 时降解效果最好, 4-CP 降解率达到 87.2%, pH 值为 10.0 时降解效果最差, 仅为 42.8%。显然, 酸性条件下有利于硫酸根自由基的生成, 从而有利于 4-CP 的降解。在酸性溶液中, 过硫酸钠的氧氧键非对称断裂形成硫酸根自由基和硫酸氢盐 [反应 (2)]。据报道^[21], 过硫酸根离子非催化反应的活化能为 140 kJ/mol, 而酸催化反应的活化能为 108.8 kJ/mol。这也证实了本实验结果, 酸性条件下更加有利于 4-CP 的降解。同时, 本结果也与过硫酸盐降解甲基叔丁基醚的结论是一致的, 即随着 pH 值增大, 甲基叔丁基醚的降解速率降低^[22]。这可能是由于硫酸根自由基和羟

基自由基会与溶液中的氢氧根离子反应导致活性物种的快速淬灭,因而在碱性条件下抑制了 4-CP 的降解。

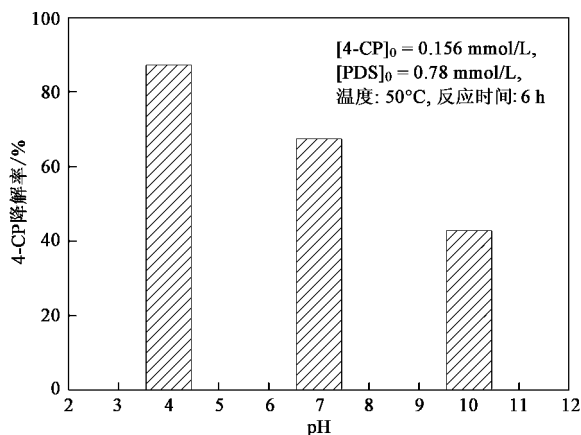
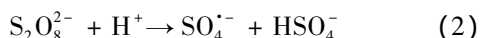


图2 pH 对加热过硫酸钠降解 4-CP 的影响
Fig. 2 Effect of pH on the degradation efficiency of 4-CP in the heat-assisted PDS system

2.3 亚铁离子浓度的影响

过硫酸钠的标准电极电势为 2.01 V,它是较强的氧化剂,但是前面的实验已证实 30℃ 下,单独加入过硫酸钠 4-CP 降解率很低,这说明在常温下过硫酸钠是相对稳定的,难以分解产生硫酸根自由基。由此可见,在室温(20℃ ± 2℃)下,亚铁离子是催化产生自由基的必要条件。

4-CP 的初始浓度为 0.156 mmol/L,过硫酸钠的初始浓度为 3.12 mmol/L,考察亚铁离子浓度在 0.156 ~ 6.24 mmol/L 范围内变化时对 4-CP 降解率的影响(图 3)。可以看出,反应 4 h 后,加入 Fe(II) 能够显著提高 4-CP 降解率,当 Fe(II) 初始浓度从 0.156 mmol/L 提高到 4.68 mmol/L 时,4-CP 降解率明显上升,从 20.3% 增加到 74.6%。而随着 Fe(II) 浓度进一步提高,4-CP 降解率反而减小到 23.1%。这表明适量的亚铁离子会促进 4-CP 降解,当亚铁离子过量时会对 4-CP 降解起到抑制作用。这一现象可以通过下面的反应式(3)、(4)解释^[14]。在这里,亚铁离子为电子供体,首先它会催化分解过硫酸根离子,产生硫酸根自由基,硫酸根自由基稳定存在可以氧化降解 4-CP。但是,当亚铁离子浓度较高时,反应(3)产生的硫酸根自由基同时会与溶液中存在的亚铁离子发生反应(4),从而消耗了部分硫酸根自由基。在这一过程中 4-CP 与亚铁离子对硫酸根自由基

的竞争作用,抑制了 4-CP 降解,所以这时 4-CP 降解率只有 23.1%。

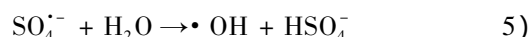
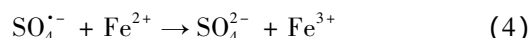
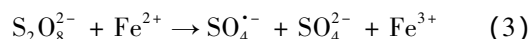


图 3 中需要进一步说明的是,当亚铁离子浓度为 4.68 mmol/L 在考察的浓度范围内,4-CP 降解效率达到最高。为了解释它的降解机制,考察了加入抑制剂甲醇(methanol, MeOH)和叔丁醇(*tert*-butyl alcohol, TBA)对 4-CP 降解效率的影响。据文献报道^[11-23],甲醇与羟基自由基和硫酸根自由基的反应速率分别为 $(0.8 \sim 1.0) \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $(0.9 \sim 1.3) \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,都有较高的反应速率;而叔丁醇与羟基自由基的反应速率为 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,与硫酸根自由基的反应速率为 $(4.0 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,比前者慢 1 000 倍。如图 4 所示,加入叔丁醇后,4-CP 降解率从 75.9% 下降到 22.2%,表明体系中存在羟基自由基。加入甲醇后,4-CP 降解率仅为 6.9%,抑制效果明显强于叔丁醇,表明 Fe(II)/PDS 反应体系中有硫酸根自由基产生。体系中存在羟基自由基可能是由于硫酸根自由基通过链传递过程生成羟基自由基[反应(5)]。

因此,适量的亚铁离子能够有效地活化过硫酸钠,产生硫酸根自由基,有效地降解 4-CP。综合考虑亚铁离子的用量和 4-CP 降解效率,选择亚铁离子的浓度为 3.12 mmol/L 进行后续实验。

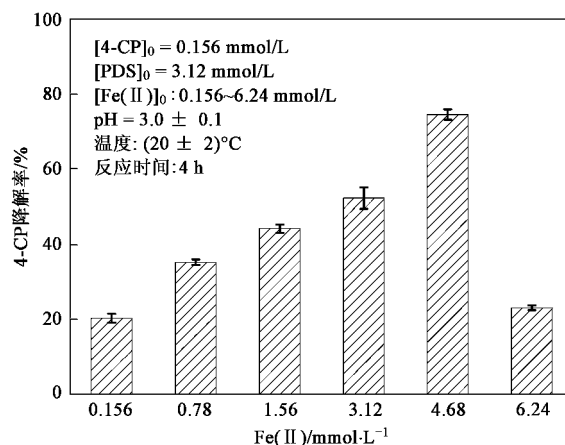


图3 亚铁离子浓度对 4-CP 降解率的影响
Fig. 3 Effect of Fe(II) concentration on the degradation efficiency of 4-CP in the PDS/Fe(II) system

2.4 过硫酸钠浓度的影响

考察了过硫酸钠初始浓度对 4-CP 降解率的影

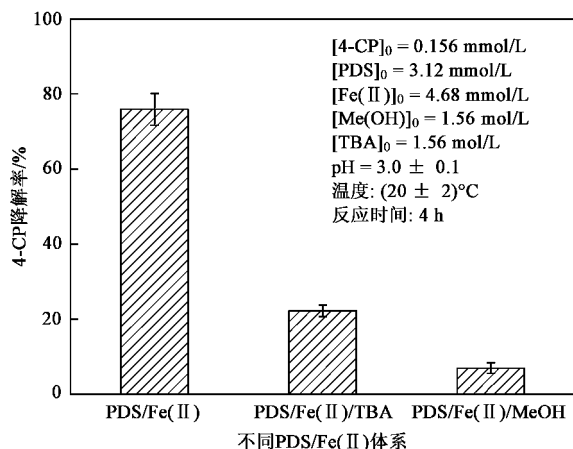


图4 添加抑制剂对4-CP降解率的影响

Fig. 4 Effect of addition of scavengers on the degradation efficiency of 4-CP in the PDS/Fe(II) system

响,亚铁离子的浓度恒定为 3.12 mmol/L,过硫酸钠的浓度在 0.156 ~ 6.24 mmol/L 范围内变化.从图 5 可以看出,在考察的过硫酸钠浓度范围内,随着过硫酸钠初始浓度增加,4-CP 降解率也相应增加,当过硫酸钠浓度为 3.12 mmol/L 时,反应 4 h 后 4-CP 降解率达到 53.9%,而当过硫酸钠浓度继续增加时,4-CP 降解率增加不大.这说明加入较高浓度的过硫酸钠,并不能显著地提高 4-CP 降解效率.考虑到减少氧化剂的用量,可以降低使用成本,过硫酸钠的浓度为 3.12 mmol/L 最为合适.

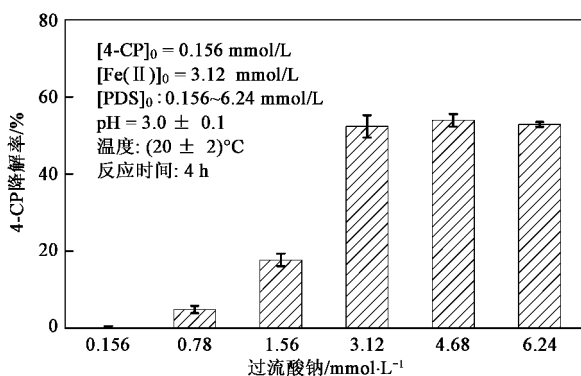


图5 过硫酸钠浓度对4-CP降解率的影响

Fig. 5 Effect of PDS concentration on the degradation efficiency of 4-CP in the PDS/Fe(II) system

2.5 过硫酸钠/亚铁离子体系的动力学过程

前面的实验证实过硫酸钠和 Fe(II) 浓度比例为 1:1 时,4-CP 的降解效率较高.图 6 为当过硫酸钠和亚铁离子浓度以等摩尔比增加时,对 4-CP 降解率的影响.随着初始浓度的提高,4-CP 降解率显著上升,当浓度是目标污染物的 30 倍时,4-CP 的降解率

达到 84.3%,继续增加过硫酸钠和亚铁离子的浓度,4-CP 的降解效率没有明显提高.

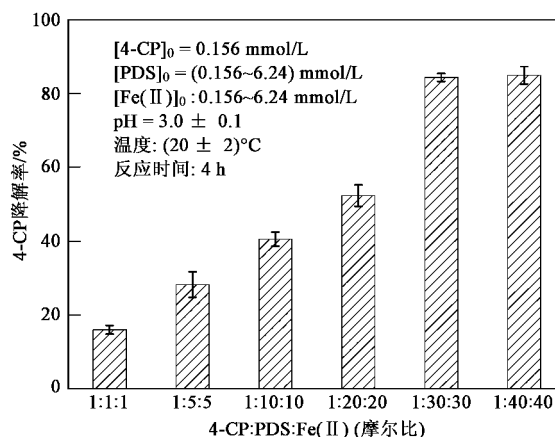


图6 过硫酸钠和亚铁离子浓度对4-CP降解率的影响

Fig. 6 Effects of PDS and Fe(II) concentration on the degradation efficiency of 4-CP in the PDS/Fe(II) system

为了揭示 4-CP 的降解过程,考察了 4-CP:PDS:Fe(II) 摩尔比分别为 1:10:10 和 1:20:20 时降解状况.由图 7 可以看出,4-CP 的降解分为快速和慢速 2 个过程.这有可能是因为刚加入过硫酸钠时,亚铁离子会快速催化分解过硫酸钠,产生较多的硫酸根自由基,从而加速了 4-CP 的降解.而后 Fe(III) 转化为 Fe(II) 的过程是个慢速步骤,从而也减缓了 4-CP 降解速率,直至氧化剂的量耗尽.前 5 min 的反应为快速反应,并且当 4-CP:PDS:Fe(II) 摩尔比为 1:20:20 时更为显著;后 235 min 的慢速反应符合准一级反应动力学.在 4-CP:PDS:Fe(II) 摩尔比为 1:10:10 时 $y = -0.286 - 9.58 \times 10^{-4}x$,准一级反应的速率常数为 $9.58 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,相关系数为 0.977;摩尔比为 1:20:20 时 $y = -0.432 - 9.39 \times 10^{-4}x$,准

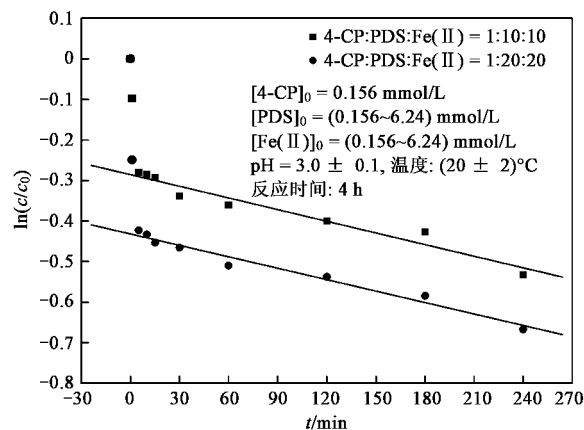


图7 4-CP降解动力学过程

Fig. 7 Kinetics of 4-CP degradation in the PDS/Fe(II) system

一级反应的速率常数为 $9.39 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 相关系数为 0.987. 可见, 慢速反应的速率常数相差不大, 同时它也是反应的控制步骤.

2.6 柠檬酸浓度的影响

上述研究表明, 亚铁离子活化过硫酸钠可以氧化降解 4-CP, 在这个过程中亚铁转化为三价铁, 然而由于三价铁氧化物和氢氧化物的低溶解性, 容易在水溶液中沉淀出来, 减少了三价铁转为亚铁的可能性. 为了充分利用溶液中的亚铁离子, 在体系中加入柠檬酸 (citric acid). 柠檬酸是四配位、环境友好、易于生物降解的络合剂, 它与亚铁能够络合, 配位比为 1:1. 考虑到降低实验成本, 同时保持与加热时的条件一致, 本实验中 4-CP 初始浓度为 0.156 mmol/L, 过硫酸钠和亚铁离子的初始浓度都为 0.78 mmol/L, 考察柠檬酸的浓度在 0 ~ 1.56 mmol/L 范围内变化对 4-CP 降解率的影响. 实验结果如图 8 所示, 随着柠檬酸的增加, 4-CP 的降解效率显著增加, 但是当柠檬酸浓度增大到 0.156 mmol/L 时, 4-CP 降解率达到最大值 50.9%, 继续增加柠檬酸浓度, 4-CP 降解率反而下降. 这个结论与 Liang 等^[15]的研究结果是一致的. 柠檬酸与亚铁离子络合活化过硫酸盐可以提高三氯乙烯的降解. 造成这种现象的主要原因是由于适量的柠檬酸可以促进硫酸根自由基的产生, 但当其浓度过大时, 过量的柠檬酸就会与硫酸根自由基反应, 从而降低了 4-CP 降解率.

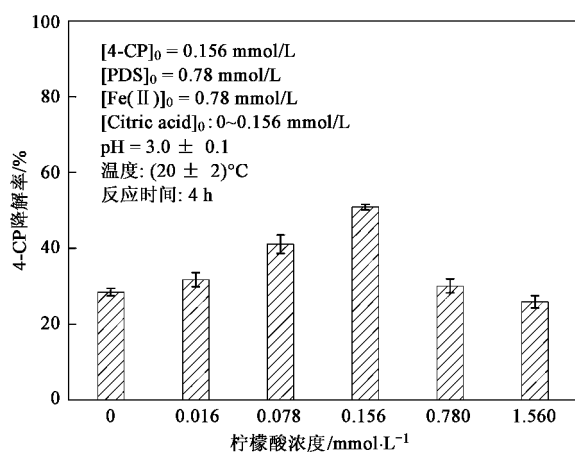


图 8 柠檬酸浓度对 4-CP 降解率的影响

Fig. 8 Effect of citric acid concentration on the degradation efficiency of 4-CP in the PDS/Fe(II)/citric acid system

3 结论

(1) 在加热的条件下, 4-CP 降解率显著提高. 反应 4 h 后, 在 50℃ 4-CP 降解率为 43.5%, 在 60℃

和 70℃ 的条件下, 4-CP 降解率为 100%. pH 值对 4-CP 降解率的影响如下: pH 4.0 > pH 7.0 > pH 10.0.

(2) 在室温、pH = 3.0 的条件下, 亚铁离子可以活化过硫酸钠, 产生硫酸根自由基, 进而降解 4-CP. 亚铁离子浓度为 4.68 mmol/L 时, 4-CP 降解率达到 74.6%.

(3) 恒定摩尔比的过硫酸钠和亚铁离子浓度对 4-CP 降解率的影响趋势是一致的, 随其浓度的增大, 4-CP 降解率先增加最后趋于平稳.

(4) 4-CP 降解动力学表明, 降解过程分为 2 段进行. 前 5 min 为快速反应, 随后反应速率较慢, 并且符合准一级动力学.

(5) 过硫酸钠/柠檬酸铁络合物体系显著地提高了 4-CP 降解率, 当柠檬酸浓度为 0.156 mmol/L 时, 4-CP 降解率最大可达到 50.9%. 该体系的处理效果高于加热 (50℃) 过硫酸钠对 4-CP 的降解率 (43.5%), 从而降低了能耗.

参考文献:

- [1] Zepp R G, Faust B C, Hoigné J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(2): 313-319.
- [2] Okitsu K, Iwasaki K, Yobiko Y, et al. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes [J]. Ultrason Sonochem, 2005, 12(4): 255-262.
- [3] Konstantinou I K, Sakellariades T M, Sakkas V A, et al. Photocatalytic degradation of selected s-Triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO₂ suspensions [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(2): 398-405.
- [4] Allen T L. The oxidation of oxalate ion by peroxydisulfate [J]. J Am Chem Soc, 1951, 73(8): 3589-3593.
- [5] Goulden P D, Anthony D H J. Kinetics of uncatalyzed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water [J]. Anal Chem, 1978, 50(7): 953-958.
- [6] Wu G, Katsumura Y, Chu G. Photolytic and radiolytic studies of SO₄⁻ in neat organic solvents [J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2(24): 5602-5605.
- [7] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(3): 1010-1015.
- [8] Hori H, Yamamoto A, Koike K, et al. Persulfate-induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water [J]. Water Res, 2007, 41(13): 2962-2968.
- [9] Das S, Kamat P V, Padmaja S, et al. Free radical induced oxidation of the azo dye Acid Yellow 9 [J]. J Chem Soc Perkin

- Trans 2, 1999, **999**(6): 1219-1223.
- [10] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, **54**(3): 155-163.
- [11] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(20): 4790-4797.
- [12] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(3): 1000-1007.
- [13] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems [J]. Appl Catal B: Environ, 2009, **85**(3-4): 171-179.
- [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): 1213-1223.
- [15] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1225-1233.
- [16] 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.
- [17] Zhang N, Kong X, Zhang M, *et al.* Study on treatment of methyl-orange in water by derivable oxidation of peroxydisulfate [J]. J Adv Oxid Technol, 2007, **10**(1): 193-195.
- [18] 张乃东, 张曼霞, 彭永臻. $S_2O_8^{2-}$ 派生氧化法催化降解水中的甲基橙 [J]. 催化学报, 2006, **27**(5): 445-448.
- [19] Chen X, Qiao X, Wang D, *et al.* Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of Acid Orange 7 by dark and photoassisted Co^{2+} -catalyzed peroxymonosulfate system [J]. Chemosphere, 2007, **67**(4): 802-808.
- [20] 张金凤, 杨曦, 郑伟, 等. 水体系统中 $Fe(II)/K_2S_2O_8$ 降解敌草隆的研究 [J]. 环境化学, 2008, **27**(1): 15-18.
- [21] Kolthoff I M, Miller I K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium [J]. J Am Chem Soc, 1951, **73**(7): 3055-3059.
- [22] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. Chemosphere, 2002, **49**(4): 413-420.
- [23] Hayon E, Treinin A, Wilf J. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , and SO_5^- radicals [J]. J Am Chem Soc, 1972, **94**(1): 47-57.