

# 活性炭催化过二硫酸盐降解水中 AO7

杨鑫<sup>1, 2</sup>, 杨世迎<sup>1, 2\*</sup>, 王雷雷<sup>2</sup>, 邵雪婷<sup>2</sup>, 牛瑞<sup>2</sup>, 单良<sup>2</sup>, 张文义<sup>2</sup>

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100)

**摘要:**过二硫酸盐(persulfate, PS)活化技术是基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的一种新型高级氧化技术. 用颗粒状活性炭(GAC)常温常压下直接非均相催化PS来降解水中难生化偶氮染料AO7(acid orange 7). 结果表明, GAC/PS体系对AO7不但能够快速脱色, 而且具有较高的矿化率.  $n(\text{PS}):n(\text{AO7})$ 为100:1, GAC为1.0 g/L的条件下, 5 h内AO7脱色率达80%, 萘环去除率50%左右, TOC去除率为48%. GAC作为催化剂, 在反应过程中可以重复使用多次. 随着使用次数的增加, GAC部分失活, 但随着氧化剂浓度的增加, GAC失活程度减少. 当 $n(\text{PS}):n(\text{AO7})$ 为500:1, GAC投加量为1 g/L的条件下, GAC在4次使用过程中5 h内对AO7溶液的脱色率几乎没有太大变化, 均高于90%. 重复使用后GAC的吸附能力随着使用次数的增加而减少, 其表面含氧官能团以及扫描电镜(SEM)和能谱分析图(EDS)变化不大. 因此, GAC重复使用过程中失活的原因主要是由于有机物在GAC表面的吸附引起的.

**关键词:**过二硫酸盐; 活性炭; 非均相催化; 重复使用; 有机污染物降解; 偶氮染料

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-1960-07

## Activated Carbon Catalyzed Persulfate Oxidation of Azo Dye Acid Orange 7 in Aqueous Solution

YANG Xin<sup>1, 2</sup>, YANG Shi-ying<sup>1, 2</sup>, WANG Lei-lei<sup>2</sup>, SHAO Xue-ting<sup>2</sup>, NIU Rui<sup>2</sup>, SHAN Liang<sup>2</sup>, ZHANG Wen-yi<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Environment & Ecology, Ministry of Education, Qingdao 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Persulfate oxidation is a recently emerging advanced oxidation process for the pollution control. Persulfate (PS) degradation of azo dye acid orange 7 (AO7) in an aqueous solution was studied in the presence of suspended granular activated carbon (GAC) at ambient temperature (e. g., 25°C). It was observed that in the GAC/PS combined system AO7 was not only a good decolorization as well as a good mineralization. The AO7 decolorization ratio, the removal efficiency of the naphthalene ring and the removal of TOC were 80%, 50% and 48%, respectively, at PS/AO7 molar ratio of 100:1, GAC dosage of 1.0 g/L in 5 h reaction time. As a catalyst, GAC can be reused for several times. For each reuse cycle, AO7 removal efficiencies gradually decreased, however, with the oxidant concentration increased, the extent of the deactivation of GAC decreased. The removal efficiencies of AO7 for each reuse cycle hardly changed, and were all above 90% at PS/AO7 molar ratio of 500:1, GAC dosage of 1.0 g/L in 5 h reaction time. The adsorption capacity of reused GAC decreased as the reuse time increased. The results of surface oxygen function groups, scanning electron microscopy (SEM) and energy disperse spectroscopy (EDS) analysis of reused GAC changed slightly. Therefore, the reason leading to deactivation of GAC could be that adsorption took up the active sites, thus reducing PS's opportunities to contact with the surface of GAC.

**Key words:** persulfate(PS); granular activated carbon(GAC); heterogeneous catalysis; reuse; organic degradation; azo dye

基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的过二硫酸盐活化技术可氧化去除水中难降解有机污染物, 是一类新型的高级氧化技术<sup>[1~3]</sup>. 过二硫酸盐(PS)比较稳定, 在常温下反应速率较慢, 对有机物的降解效果不明显, 需在热<sup>[4~6]</sup>、紫外光<sup>[7, 8]</sup>、过渡金属离子( $\text{Fe}^{2+}$ 等)<sup>[9, 10]</sup>等条件下,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 才活化分解产生活性物种 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 其氧化还原电位( $E^0$ 为+2.5 V ~ +3.1 V/NHE<sup>[11]</sup>)接近甚至超过氧化性极强的羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ ,  $E^0$ 为+1.8 V ~ +2.7 V/NHE<sup>[12]</sup>), 理论上可降解大部分有机污染物.

在PS的活化方法中, 热活化法加热系统复杂; 紫外光活化法需要外界能量太大; 过渡金属离子

( $\text{Fe}^{2+}$ 等)激活法在常温常压下进行, 操作方式简单, 易于实现, 但其引入的金属离子在反应结束后需要其他的措施予以去除. 为了克服PS在应用中的这些缺点, 人们一直在寻找不引入金属离子在常温常压下活化PS的方法. 近年来, 国内外将活性炭(GAC)作为催化剂与 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[13~17]</sup>、Fenton试剂<sup>[18~23]</sup>等结合降解环境中的有机污染物. 基于PS与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 结构上的相似性, 以及PS比 $\text{H}_2\text{O}_2$ 更加稳定<sup>[24]</sup>的性质, 将

收稿日期: 2010-07-21; 修订日期: 2010-10-28

作者简介: 杨鑫(1986~), 女, 硕士, 主要研究方向为水处理新技术,  
E-mail: yangxin-008.2005@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: ysy@ouc.edu.cn

PS 与 GAC 结合具有很大吸引力. 研究发现, GAC 能够催化 PS 产生强氧化性活性自由基<sup>[24]</sup>. GAC/PS 联合体系也归属于高级氧化技术范畴<sup>[25]</sup>.

国内外关于 GAC 催化 PS 的研究还比较少. Liang 等<sup>[26]</sup>用 PS 再生吸附三氯乙烯饱和的 GAC 效果良好. 本研究将 GAC 作为 PS 的催化剂, 在分析 GAC/PS 联合体系降解有机物的基础上, 通过活性炭重复使用实验, 从活性炭重复使用过程中性质的变化着手, 分析了 GAC/PS 体系对水中难生化偶氮染料 AO7 (acid orange 7) 的降解.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

过硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、偶氮染料 AO7 (acid orange 7)、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ )、盐酸 ( $\text{HCl}$ ) 和碘化钾 ( $\text{KI}$ ) 购于上海化学试剂公司. 商用颗粒活性炭 (GAC) 购于山西新华化工厂, 煤质, 圆柱状, 直径 1.5 mm, 长度 4.0 mm, 比表面积  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , 强度 95 kPa, 水分 < 5%. GAC 使用前先用 10% 的盐酸清洗浸泡, 以除去活性炭表面杂质, 再用去离子水反复清洗以除去表面的盐酸, 在  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘 24 h 备用.

### 1.2 实验操作

#### 1.2.1 降解实验

本研究选用偶氮染料 AO7 (acid orange 7) 为模型污染物. 向盛有 250 mL 的 20 mg/L AO7 溶液的锥形瓶中加入一定量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 对于需要加入 GAC 的实验, 再向锥形瓶中加入一定量的新鲜 GAC (标记为  $\text{GAC}_0$ ), 将锥形瓶于常压、 $25^\circ\text{C}$  条件下振荡, 在规定时间内迅速取样 4 mL 并用  $0.45 \mu\text{m}$  膜过滤后测定.

#### 1.2.2 GAC 的重复使用实验

按照 1.2.1 节的步骤, 结束后将处理好的废水排出, 使用过的 GAC 留存并烘干待用, 重复 1.2.1 节的操作, 使用前一次留存的烘干 GAC, 保证每次操作条件同前一次相同. 重复数次. 使用过 1 次的 GAC 留存后标记为  $\text{GAC}_1$ , 使用过 2 次的留存后标记为  $\text{GAC}_2$ , 依次类推.

#### 1.2.3 饱和 GAC 催化 PS 降解 AO7 的实验

按照 1.2.1 节的步骤操作, 唯一不同的是用饱和 GAC 代替  $\text{GAC}_0$ .

饱和 GAC 的制备: 向盛有 250 mL 20 mg/L AO7 溶液的锥形瓶中加入 1 g  $\text{GAC}_0$ , 将锥形瓶置于摇床中振荡至 AO7 溶液浓度不再变化为止, 留存饱和

GAC (标记为  $\text{GAC}_s$ ), 在  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘 24 h 备用.

### 1.3 分析方法

染料 AO7 偶氮键的断裂可通过可见特征吸收峰 ( $\lambda = 484 \text{ nm}$ ) 的变化分析 (脱色率). 用紫外-可见分光光度计 (UV1206, 岛津) 测定脱色率和 UV-vis 光谱. 总有机碳 (TOC) 测定用 TOC 测定仪 (TOC-VCPN, 岛津). PS 剩余量用分光光度法测定<sup>[27]</sup>. 活性炭表面主要由酸性含氧官能团 (羧基— $\text{COOH}$ , 内酯基— $\text{COO}$ —和酚羟基— $\text{OH}$ ) 和碱性含氧官能团组成<sup>[28]</sup>, 用 Boehm 滴定法<sup>[28]</sup>测定表面含氧官能团的数量. 用扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-6700F) 观察 GAC 的外观形貌并用能谱分析 (EDS) (Oxford INCA) 测定 GAC 表面化学元素的组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GAC 催化 PS 降解 AO7

从图 1 可以看出, 常温常压下, GAC 与 PS 联合可有效降解水中 AO7. 图 1(a) 为 GAC 催化 PS 对 AO7 溶液的脱色率. GAC 投加量为 1 g/L,  $n(\text{PS}):n(\text{AO7}) = 100:1$ , GAC 与 PS 联合在 5 h 内对 AO7 的脱色率为 80%, 明显优于只有 GAC 吸附 (对 AO7 脱色率约 20%) 和只有 PS 氧化 (对 AO7 脱色率约 5%). 图 1(b) 为 AO7 溶液的 UV-vis 光谱图.  $n(\text{PS}):n(\text{AO7}) = 100:1$ , GAC 投加量为 1 g/L, 5 h 内 GAC/PS 体系对 AO7 脱色率为 80%, AO7 萘环 ( $\lambda = 310 \text{ nm}$ <sup>[29]</sup>) 降解 50% 左右. 从图 1(c) 可以看出, TOC 去除率为 48%. 因此, GAC/PS 体系不仅对水中 AO7 脱色, 而且矿化率也较高. 图 1(b) 和图 1(c) 中, 偶氮键和萘环的断裂以及 TOC 的降解, 主要发生在反应的前一半时间 (2.5 h), 在之后的 2.5 h 内减少幅度相比前一半时间少. 主要原因可能有: 一是随着反应的进行, PS 浓度逐渐降低, GAC 催化 PS 产生活性物种也随着减少, 导致氧化效率降低; 二是中间产物逐渐增多, 部分中间产物难于被 GAC/PS 体系降解. 为此, 实验研究了在 GAC/PS 体系中 PS 浓度的变化. 图 1(d) 为  $n(\text{PS}):n(\text{AO7}) = 100:1$ 、GAC 为 1 g/L 条件下 5 h 内的 PS 剩余量. 可以看出, 在反应后一阶段 PS 依然在减少, 说明 PS 在反应的全过程都在分解. 因此, 图 1(c) 中 TOC 反应的后一阶段减少幅度减小, 原因很有可能是中间产物难于被 PS 氧化降解所致.

### 2.2 GAC 的重复使用

#### 2.2.1 GAC 重复使用的催化性能

图 2 为固定 GAC 投加量 (1 g/L), 改变氧化剂

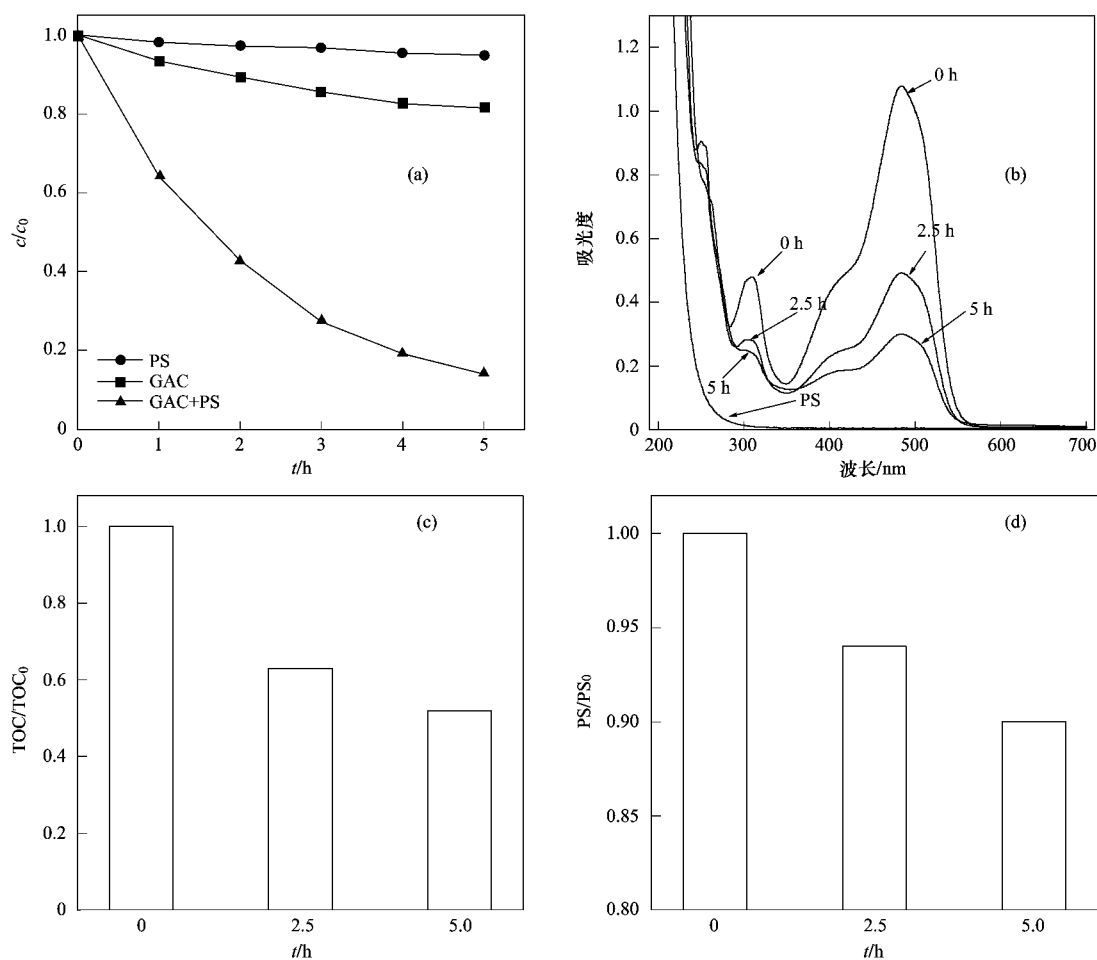


图1 GAC催化PS降解AO7

Fig. 1 Degradation of AO7 by GAC catalyzed PS oxidation

浓度[ $n(\text{PS}):n(\text{AO7})$ 为50:1、100:1、500:1], GAC重复使用4次对水中AO7的脱色效果.随着GAC使用次数的增加,GAC/PS体系对AO7溶液的脱色率逐渐减小.当 $n(\text{PS}):n(\text{AO7})$ 为50:1时,GAC第1次使用时在5 h反应时间内GAC/PS体系对AO7的脱色率为66%,而GAC在第4次使用时GAC/PS体系5 h内对AO7的脱色率仅为20%,其降解程度低于只有新鲜GAC的吸附体系.

GAC重复使用过程中催化效率降低,原因可能是:①PS作为一种氧化剂,在与GAC接触过程中会使GAC表面性质发生变化,从而影响GAC对PS的催化作用<sup>[30]</sup>;②污染物质在GAC表面的吸附作用对氧化剂的分解存在抑制作用,这是因为氧化剂难以通过充满液相污染物质的GAC孔径,使氧化剂与GAC的表面活性位点接触的机会减少<sup>[13, 14]</sup>.

但随着氧化剂PS浓度的提高,当 $n(\text{PS}):n(\text{AO7})$ 为500:1时,PS单独作用于AO7溶液5 h内AO7脱色率约为20%;GAC第1次使用时在5 h内

GAC/PS体系对AO7的脱色率为93%,而GAC在第2、3、4次使用时在5 h内对AO7溶液的脱色率几乎没太大变化,均高于90%.可以看出,GAC/PS体系在高浓度PS浓度下,GAC/PS体系中的GAC失活程度减小.而当PS浓度较高时,PS与GAC表面接触几率高,AO7分子或中间产物来不及吸附在GAC表面就被活性物种氧化降解,吸附在GAC表面的AO7分子相对较少,GAC重复使用过程中对PS的催化作用影响很小.

### 2.2.2 重复使用后GAC的吸附性能

下面以GAC投加量为1 g/L, $n(\text{PS}):n(\text{AO7})$ 为100:1的GAC/PS体系,探讨GAC/PS体系中GAC失活的原因.

图3为GAC/PS体系中GAC重复使用后的吸附曲线.可以看出,GAC吸附曲线的变化规律与图2(b)GAC/PS体系AO7的降解曲线相似,随着GAC使用次数的增加,AO7去除率减少.GAC重复使用后其吸附量逐渐减少.GAC/PS体系中,GAC的吸附

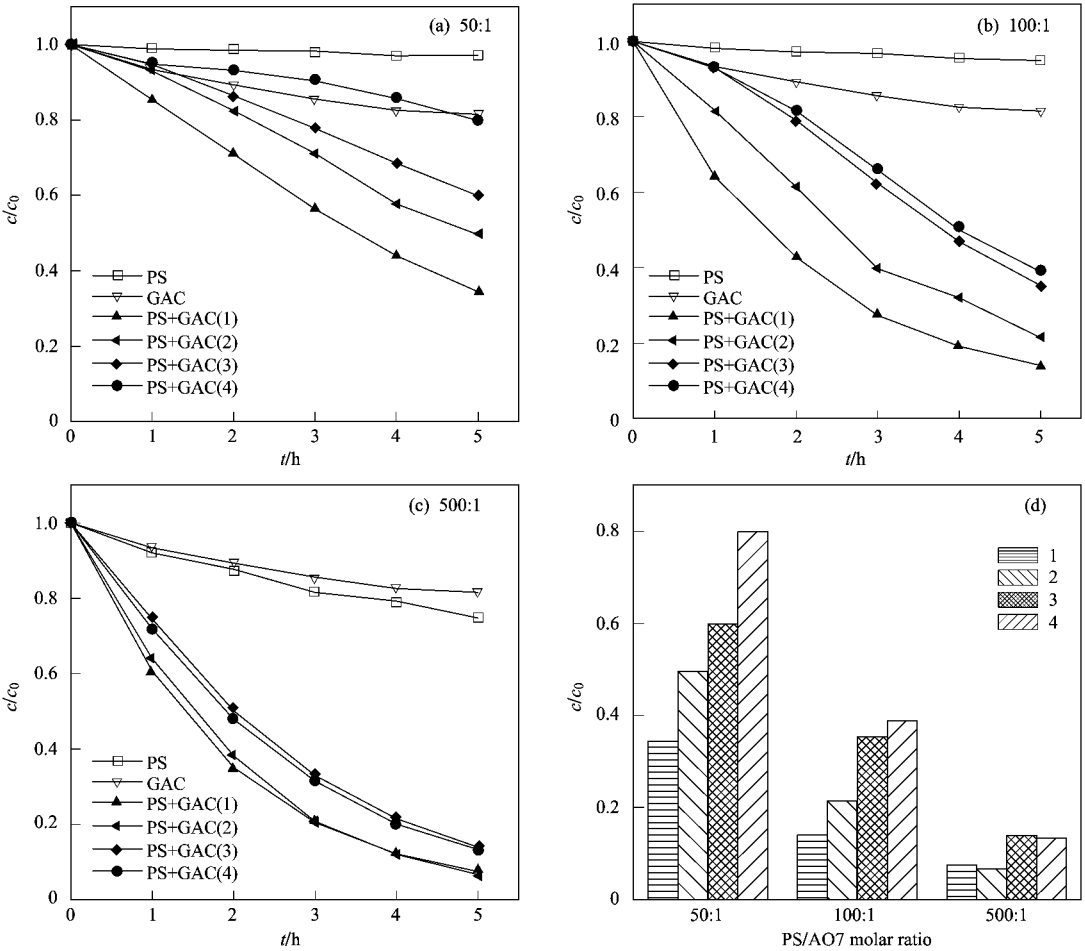


图2 活性炭重复使用 4 次对 AO7 溶液的处理效果

Fig. 2 Efficiency of AO7 by GAC (reuse for four times) induced PS oxidation

与催化作用是无法分离的. GAC/PS 体系对 AO7 降解的过程中, GAC 自身也吸附了 AO7 分子和中间产物, 导致 GAC 在催化 PS 后其吸附量减少. 因此, 可以推断吸附对氧化存在一定程度的抑制作用<sup>[13]</sup>.

为了验证该抑制作用, 以饱和 GAC 代替新鲜 GAC 催化 PS 体系降解 AO7, 见图 4. 可以看出,  $GAC_s$  和  $GAC_0$  对水中 AO7 吸附脱色率在 5 h 内分别为 5% 和 20%,  $GAC_s$ /PS 体系对水中 AO7 的降解程度明显低于  $GAC_0$ /PS 体系. 因此, 吸附在 GAC 上的 AO7 分子对 GAC 催化 PS 体系存在抑制作用.

2.2.3 重复使用后 GAC 的表面含氧官能团

实验还研究了重复使用后 GAC 表面含氧官能团的变化情况.

含氧官能团是影响 GAC 性质的最重要的杂原子<sup>[31, 32]</sup>. 碳的很多性质例如亲水性、酸性、氧化还原作用、催化性都直接与表面含氧官能团相关<sup>[15, 33]</sup>. 根据 Boehm<sup>[28]</sup> 的研究, 含氧官能团主要包括酸性含氧官能团和碱性含氧官能团, 酸性含氧官能团主要

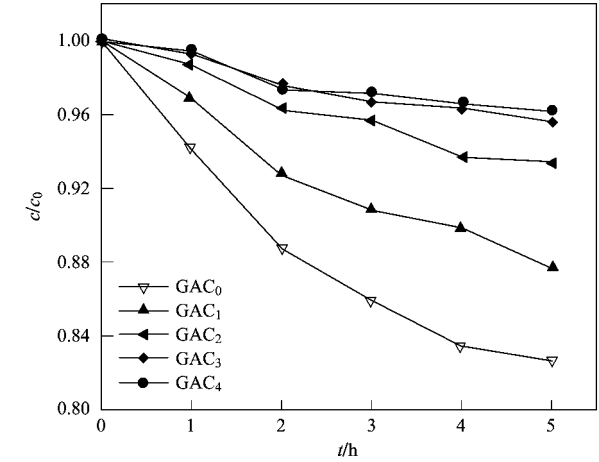


图3 GAC 重复使用数次后的吸附性能曲线

Fig. 3 Adsorption curves of reused GAC

是羧基 ( $-COOH$ )、酚羟基 ( $-OH$ ) 和内酯基 ( $-COO-$ ).

从图 5 可以看出, 整体来看 GAC 的含氧官能团

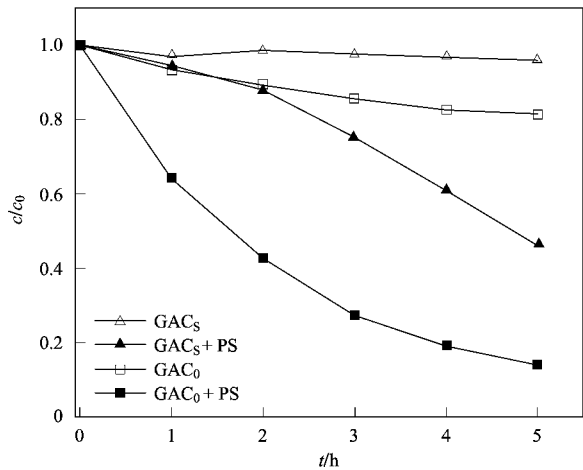


图4 饱和 GAC 催化 PS 降解 AO7

Fig. 4 Degradation of AO7 by the GAC<sub>s</sub>/PS system

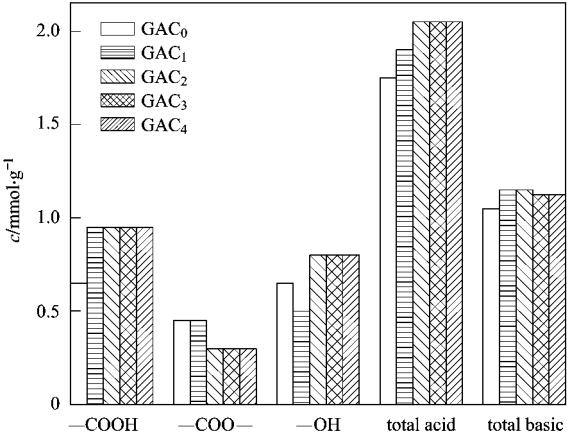


图5 GAC 重复使用 4 次其表面含氧官能团的数量

Fig. 5 Number of the oxygen groups of reused GAC

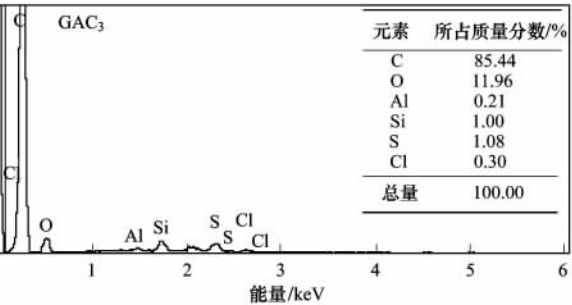
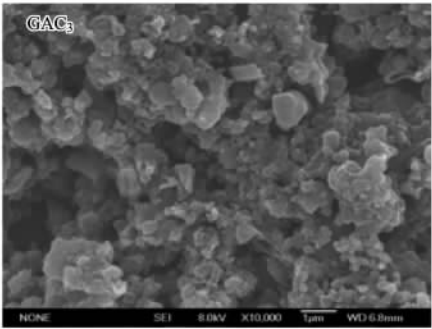
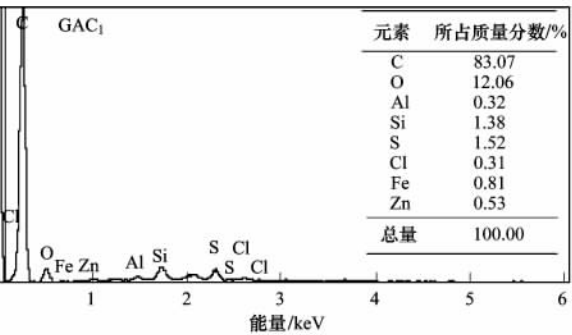
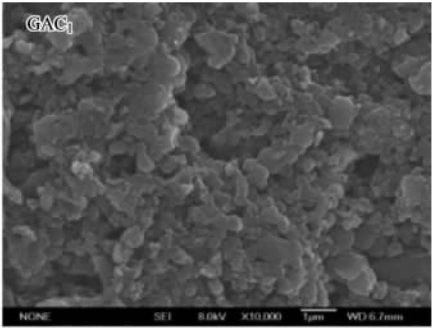
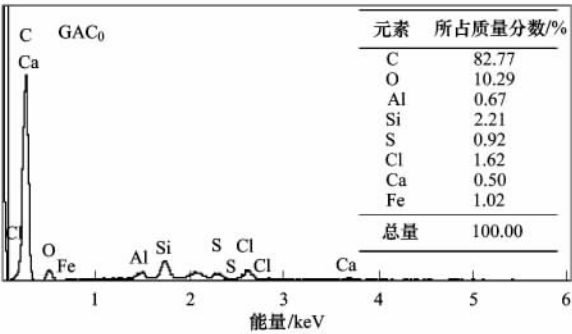
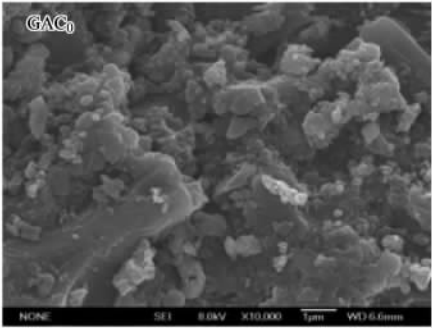


图6 GAC 重复使用后 SEM 和 EDS 图

Fig. 6 SEM micrograph and EDS of reused GAC

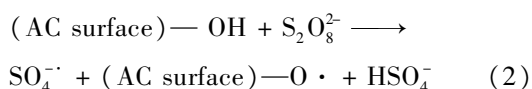
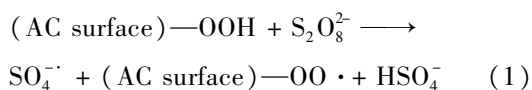
在 GAC 重复使用过程中变化不明显,羧基只有  $\text{GAC}_1$  增加了 40% 左右,之后几乎没有变化,内酯基数量在 GAC 第 2 次使用后有少量减少,酚羟基先减少后增大,酸性含氧基团总数在逐渐增加,但增加幅度很小,碱性含氧基团几乎没有变化。羧基是 GAC 表面含氧基团中酸性最强的基团<sup>[32]</sup>。Figueiredo 等<sup>[34]</sup>比较了  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  及氧化性气体在不同条件下处理 GAC,得出液相氧化 GAC 主要是增加了羧基量。这与本实验结果一致。而 GAC 表面酸性越强越有利于吸附,即羧基量越多有利于吸附,而不利氧化<sup>[35]</sup>。而图 3 中 GAC 随着使用次数的增加,其吸附量一直在减少。因此,图 3 中 GAC 重复使用过程中吸附量的减少可能是吸附了 AO7 分子或中间产物所致,而表面含氧官能团尤其是羧基的增加对 GAC 重复使用过程中催化性质也存在影响,但影响不大。原因是 GAC 在重复使用 4 次过程中其催化性能逐渐降低,但含氧官能团的增加在前 2 次使用后有变化,羧基的增加只在第 1 次使用后有变化,之后几乎没变化。

#### 2.2.4 重复使用后 GAC 的表面形态和化学组成

图 6 为 GAC 在扫描电镜 (SEM) 下的微观形态和用能谱分析 (EDS) 测定的表面化学物质含量。 $\text{GAC}_1$  和  $\text{GAC}_3$  表面仍有很多微孔,与  $\text{GAC}_0$  相比, $\text{GAC}_1$  和  $\text{GAC}_3$  表面形态没有太大变化,其表面化学物质含量变化也不大。

### 3 GAC 催化 PS 降解 AO7 的机制探讨

$\text{H}_2\text{O}_2$  与 PS 都具有氧氧双键,在结构上都属于过氧化物, $\text{H}_2\text{O}_2$  与 GAC 反应产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[13]</sup>,基于二者在结构上的相似性,GAC 催化 PS 的预测方程式为<sup>[24, 26]</sup>:



GAC 催化 PS 产生的强氧化性的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  分解污染物 AO7。图 7 为可能的反应路径。在 GAC 重复使用过程中,PS 和 AO7 与 GAC 接触存在竞争关系。当 AO7 与 GAC 接触后,AO7 吸附在 GAC 表面,吸附在 GAC 表面的 AO7 抑制了 PS 与 GAC 接触的机会。而当 PS 浓度增加后,PS 与 GAC 接触的机会相对增加,AO7 分子来不及吸附在 GAC 上就被产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  分解。这就解释了前述的增加 PS 浓度后,

GAC/PS 体系中 GAC 重复使用过程中催化性能变化小的原因。

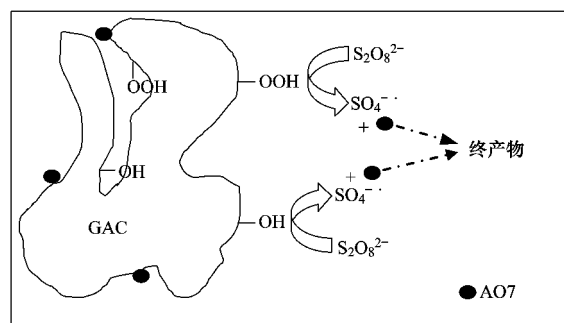


图 7 反应路径示意

Fig. 7 Illustration of the simplified kinetic pathways for AO7 degradation by GAC catalyzed PS oxidation

## 4 结论

(1) 常温常压下,GAC/PS 联合体系对水中 AO7 不但能够脱色,而且有较高矿化率。

(2) 活性炭作为一种催化剂,在催化 PS 的体系中可以重复使用多次。GAC 随着使用次数的增加而部分失活,但随着氧化剂浓度的增加,GAC 失活程度减小。

(3) 重复使用后 GAC 的吸附能力随着使用次数的增加而逐渐减小,其表面含氧官能团以及 SEM、EDS 等性质变化不大。因此认为,GAC 重复使用过程中部分失活的原因主要是由于有机物在 GAC 表面的吸附引起的。

#### 参考文献:

- [1] 陈晓旻. 基于硫酸自由基的高级氧化技术降解水中典型有机污染物研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [2] 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, 20(9): 1433-1438.
- [3] Yang S Y, Wang P, Yang X, *et al.* Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 552-558.
- [4] House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate [J]. Chemical Reviews, 1962, 62(3): 185-203.
- [5] 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 and Technology, 2007, 41(3): 1010-1015.
- [6] Hori H, Murayama M, Inoue N, *et al.* Efficient mineralization of

- hydroperfluorocarboxylic acids with persulfate in hot water [J]. *Catalysis Today*, 2010, **151**(1-2): 131-136.
- [7] Lau T K, Wei C, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by  $UV/S_2O_8^{2-}$ : Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(2): 613-619.
- [8] Salari D, Niaei A, Aber S, *et al.* The photooxidative destruction of C. I. Basic Yellow 2 using  $UV/S_2O_8^{2-}$  process in a rectangular continuous photoreactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(1) 61-66.
- [9] Liang C J, 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.
- [10] Cao J S, Zhang W X, Brown D G, *et al.* Oxidation of lindane with  $Fe(II)$ -activated sodium persulfate [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **25**(2): 221-228.
- [11] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(3): 1027-1284.
- [12] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons chemical kinetic data base for combustion chemistry [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-780.
- [13] Georgi A, Kopinke F D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **58**(1-2): 9-18.
- [14] Huang H H, Lu M C, Chen J N, *et al.* Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(9): 935-943.
- [15] Oliveira L C A, Silva C N, Yoshida M I, *et al.* The effect of  $H_2$  treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the  $H_2O_2$  decomposition [J]. *Carbon*, 2004, **42**(11): 2279-2284.
- [16] Kurniawan T A, Lo W H. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated  $H_2O_2$  oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(16): 4079-4091.
- [17] Horng R S, Tseng I C. Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under  $H_2O_2/UV$  oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 366-372.
- [18] 汤烜, 李沪萍, 罗康碧, 等. 活性炭-Fenton 试剂联合处理头孢噻肟钠废水实验研究[J]. *化工科技*, 2008, **16**(2): 10-12.
- [19] 孙大贵, 陶长元, 刘作华, 等. 活性炭-Fenton 组合法去除水中 PAEs 的研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(12): 2734-2739.
- [20] Toledo L C, Silva A C B, Augusti R, *et al.* Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(8): 1049-1054.
- [21] Huling S G, Kan E, Wingo C. Fenton-driven regeneration of MTBE-spent granular activated carbon-Effects of particle size and iron amendment procedures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89**(3-4): 651-658.
- [22] Huling S G, Jones P K, Ela W P, *et al.* Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC [J]. *Water Research*, 2005, **39**(10): 2145-2153.
- [23] Huling S G, Hwang S. Iron amendment and Fenton oxidation of MTBE-spent granular activated carbon [J]. *Water Research*, 2010, **44**(8): 2663-2671.
- [24] Kimura M, Miyamoto I. Discovery of the activated-carbon radical  $GAC^+$  and the novel oxidation-reactions comprising the  $GAC/GAC^+$  cycle as a catalyst in an aqueous solution [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1994, **67**(9): 2357-2360.
- [25] 杨鑫, 杨世迎, 邵雪婷, 等. 活性炭催化过氧化物高级氧化技术降解水中有机污染物的研究进展 [J]. *化学进展*, 2010, **22**(10): 2071-2078.
- [26] Liang C J, Lin Y T, Shih W H. Persulfate regeneration of trichloroethylene spent activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 187-192.
- [27] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9): 1540-1543.
- [28] Boehm H P. *Advances in Catalysis* [M]. New York: Academic Press, 1966.
- [29] Wu F, Deng N S, Hua H L. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(8): 1233-1238.
- [30] Castilla C M, Garcia M A F, Joly J P, *et al.* Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments [J]. *Langmuir*, 1995, **11**(11): 4386-4392.
- [31] Salame I I, Bandosz T J J. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **210**(2): 367-374.
- [32] Tseng H H, Wey M Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in  $DeSO_2$  reaction catalysts [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(50): 756-766.
- [33] Lahaye J. The chemistry of carbon surfaces [J]. *Fuel*, 1998, **11**(6): 543-547.
- [34] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, *et al.* Modification of the surface chemistry of activated carbons [J]. *Carbon*, 1999, **37**(9) 1379-1389.
- [35] Yu G X, Lu S X, Chen H, *et al.* Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon [J]. *Carbon*, 2005, **43**(11): 2285-2294.