

加热与零价铁活化 $S_2O_8^{2-}$ 氧化降解偶氮染料 AO7 的研究

张成^{1,3}, 万金泉^{1,2*}, 马邕文^{1,3}, 王艳^{1,3}, 黄明智^{1,3}

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 3. 华南理工大学工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要:以偶氮染料酸性橙 AO7 为目标污染物, 研究了单独的热活化及零价铁 (ZVI) 活化 $S_2O_8^{2-}$ (PS) 降解 AO7 过程温度、PS 浓度及 ZVI 投加量对 AO7 降解率的影响, 并将 2 种活化方式进行了对比, 最终将其联合以期获得最好的降解效果. 结果表明, 热活化体系对 AO7 的降解符合一级动力学, 其反应速率随温度 (室温 ~ 90℃) 升高而增加, 随 PS 浓度 (1 ~ 12 mmol·L⁻¹) 升高而增加. ZVI 投加量为 0.2 g 时, ZVI 活化体系对 AO7 的氧化降解率最高, 90 min 时达到 95.6%. 通过加热活化体系与 ZVI 活化体系的比较可以看出 ZVI 活化是更有效的 PS 活化方式. 热与 ZVI 联合活化体系对 AO7 的降解是两段一级动力学过程, 它们的协同活化效应增加了 AO7 降解反应的效率, 热活化体系中 ZVI 的加入使加热活化体系对 AO7 降解的表现活化能 E_a 由原来的 130.26 kJ·mol⁻¹ 降低到 27.70 kJ·mol⁻¹, 使反应条件变得温和.

关键词:硫酸根自由基; 热活化; ZVI 活化; 热与 ZVI 联合活化; AO7 降解率; 降解动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2949-07

Degradation of Azo Dye Acid Orange 7 (AO7) by Heat, ZVI and Heat/ZVI Activated Persulfate

ZHANG Cheng^{1,3}, WAN Jin-quan^{1,2}, MA Yong-wen^{1,3}, WANG Yan^{1,3}, HUANG Ming-zhi^{1,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Effects of temperatures, PS concentrations and ZVI dosages on AO7 decomposition were investigated in sole heat and ZVI activating systems. The degradation results of two systems were compared for selecting a better activating way for AO7 degradation and finally the two activating ways were combined for getting the optimal AO7 degradation efficiency. The degradation of AO7 by Heat/PS systems followed pseudo first-order kinetics. The reaction rates increased with increasing reaction temperatures (elevated from room temperature to 90℃) and also increased when initial PS concentrations varied from 1 to 12 mmol·L⁻¹. For ZVI activating systems (ZVI/PS systems), the degradation rate of AO7 was the highest when ZVI dose was 0.2 g, and it reached to 95.6% within 90 min. Comparing ZVI/PS systems with Heat/PS systems, the results showed that the ZVI activation was a more effective way to activate PS than the heat activation for AO7 degradation. AO7 degradation processes by ZVI/heat/PS systems were two-stage pseudo first-order kinetic processes, and the combining of two activating ways significantly increased the reaction rates. By the addition of ZVI to the Heat/PS system, the apparent activation energy E_a of AO7 degradation reduced from the original 130.26 kJ·mol⁻¹ to 27.70 kJ·mol⁻¹.

Key words: sulfate free radical; heat activation; ZVI activation; heat/ZVI joint activation; AO7 degradation rates; degradation kinetics

偶氮染料因其化学稳定性和通用性占染料使用的 50% 以上, 大多数的偶氮染料具有毒性、潜在致癌性和不可生物降解性^[1]. 现代工业大多通过一些物理工艺例如凝聚^[2]、吸附^[3]和膜过滤等方式将其去除. 然而, 染料在这些工艺中不能得到降解和矿化. 因此, 染料废水的降解和矿化研究受到关注. 很多研究利用高级氧化法 (AOPs), 例如 TiO_2 光催化氧化^[4]、Fenton 氧化^[5]、光-Fenton 氧化^[6~9] 等来降解染料. 这些方法最主要的机制是羟基自由基的产生.

目前基于硫酸根自由基的 AOP 得到了一些研究进展. 过硫酸钠 (PS) 是水溶液中最强的氧化剂之一, 它的氧化还原电势 ($E^0 = 2.01$ V)^[10] 高于 H_2O_2 ($E^0 = 1.76$ V). 与其它的氧化剂相比, 它具有很多的优点: 室温下呈固体状态, 易于储存和输送; 高稳

收稿日期: 2010-11-30; 修订日期: 2011-03-10

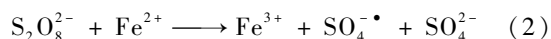
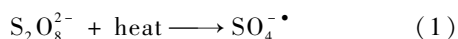
基金项目: 广东省首批“节能减排”重大专项 (2008A080800003)

作者简介: 张成 (1987 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为废水处理技术, E-mail: 1010439791@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: ppjqwan@scut.edu.cn

定性,高水溶性,相对价格较低^[11].这些特征使它在污染物的降解和矿化应用中前景广阔.

室温下 PS 非常稳定,需通过光、热、过渡金属等活化方式分解产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来氧化降解污染物,活化过程如方程(1)、(2)所示. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电势为 2.6 V^[12],可氧化绝大部分的有机物.



Yang 等^[13]用热激活 PS 的方法降解水中的 AO7,发现温度高于 50℃ 时 AO7 可被降解,且降解效率随着温度的升高而增大,80℃ 时, AO7 的降解率达到 99%. Huang 等^[14]用热活化 PS 的方式降解水中的甲基叔丁基醚(MTBE)发现,随着温度的升高, MTBE 降解的一级动力学常数随之升高. 相同的结论还在文献[15~17]中得到. 另外,还有很多研究利用过渡金属离子,例如 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等活化 PS 来降解 2、4-二氯苯酚^[18]、三氯乙烯^[19]和其它的氯酚类及多氯联苯^[20]等难降解有机物. 这些研究都证明了活化后的 PS 降解污染物的高效及潜能.

Fe^{2+} 作为自然界中最广泛存在的金属离子,在 PS 的活化中应用普遍^[18]. 但 Fe^{2+} 与 PS 反应极快^[21],而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的半衰期又很短,有报道称^[21],在 40℃、PS 和 Fe^{2+} 浓度均为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其半衰期仅为 4 s,导致 PS 降解污染物的反应迅速停止. 另外,溶液中浓度过高的 Fe^{2+} 会与污染物竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[22~24]. 这两者共同限制了 PS 对污染物的降解. 为了使 Fe^{2+} 在溶液中持续产生且浓度控制在适当的范围内,很多研究使用 Fe^0 作为 Fe^{2+} 的发生剂来代替 Fe^{2+} 活化 PS 降解 2、4-二硝基甲苯^[25]、4-氯苯酚^[26]、三氯乙烯^[27]等,并取得了很好的降解结果.

本研究以偶氮染料 AO7 为目标污染物,考察了单独的热活化及 ZVI 活化 PS 降解 AO7 过程中各重要因素对降解率的影响及降解过程动力学,并将这 2 种活化结果进行了比较,同时将 2 种活化方式联合,使得活化体系中 Fe^{2+} 快速持续地产生而获得最佳的降解效果.

1 材料与方法

1.1 试剂

过硫酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),偶氮染料酸性橙 AO7(分析纯,天津市天新精细化工开发中心),还原铁粉(分析纯,天津市

科密欧化学试剂有限公司).

1.2 实验步骤

取 50 mL 去离子水于 150 mL 锥形瓶中,置于 HH-4 恒温水浴锅中预热到反应设定温度,然后依次加入染料 AO7、还原铁粉(部分实验)、过硫酸钠溶液到所需浓度,反应以过硫酸溶液的加入开始计时,到设定的时间取出对应的锥形瓶,用冷水迅速冷却以淬灭氧化反应的进行. 在测量前用 0.45 μm 的滤膜过滤. 另外,常温反应在室温(23℃)下进行. 每组实验重复 2 次.

所有实验中 AO7 的浓度均控制在 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,分别考察了不同温度(室温、50℃、70℃、90℃),不同的 PS 浓度($1 \sim 12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)以及 ZVI 加入下 AO7 的降解率及降解动力学.

1.3 分析方法

AO7 的脱色降解采用 Unic UV-2000 紫外可见分光光度计于 $\lambda = 486 \text{ nm}$ 测定,通过标准曲线换算为浓度值.

Fe^{2+} 的浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定.

2 结果与分析

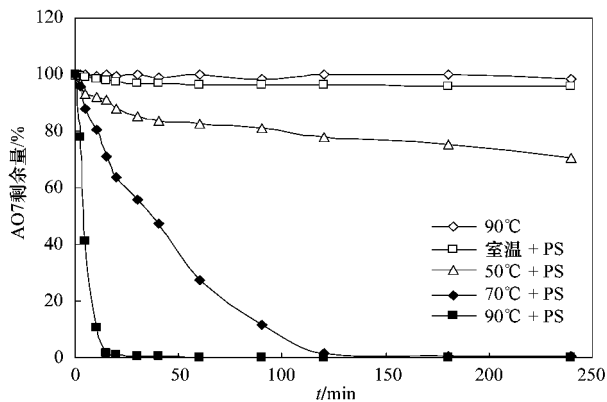
2.1 热活化过程

2.1.1 温度对 AO7 降解的影响

除了不需活化能或所需活化能很低的反应外,温度是影响反应速率最重要的因素,同样也是影响处理成本的重要因素. 温度对 PS 氧化降解 AO7 的影响如图 1 所示, AO7 的水溶液在 90℃ 下反应 4 h 基本无降解,这说明了 AO7 具有高度的热稳定性和化学稳定性. 在室温(23℃)下,向 AO7 ($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的水溶液中加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS,反应 4 h 后 AO7 的降解率为 4.4%,这说明了 PS 是降解 AO7 的有效氧化剂,但室温下反应的效率较低. Lee 等^[10]用微波加热活化 PS 降解全氟辛酸(PFOA)的过程也发现单独加热降解及室温下 PS 降解 PFOA 均获得较低的降解效果.

在 50、70、90℃ 的情况下分别向 AO7 的水溶液中加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS, AO7 的降解效率明显提高,而且,随着温度的升高,降解速率变大. 如图 1 所示,在 50℃ 下反应 4 h,降解率达到 29.4%,而在 70℃ 和 90℃ 的情况下, AO7 分别在 2 h 和 15 min 时,降解达到 98.0% 以上. 并且 AO7 的降解反应符合一级动力学反应,其在 70℃ 和 90℃ 条件下的动力学速率常数分别为 0.022 min^{-1} 和 0.213 min^{-1} .

2.1.2 PS 浓度对 AO7 降解的影响

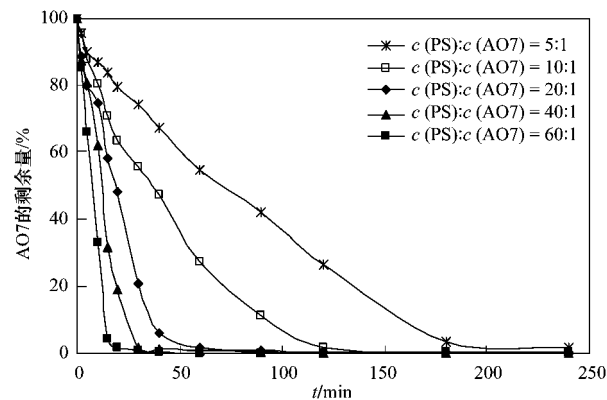


$c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol/L}$, $c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol/L}$, 未调节 pH
初始 pH = 5.1 ± 0.2 , 终止 pH 从 4.9 (室温) 到 2.5 (90℃)

图 1 温度对 heat/PS 体系降解 AO7 的影响

Fig. 1 Effects of temperature on the degradation of AO7 with heat/PS system

图 2 显示了不同浓度的 PS 对 AO7 降解率的影响. 从中可发现, 当反应温度控制在 70℃ 时, 随着 PS 浓度的增加, AO7 的降解速率不断增加. 如表 1 所示, 当 PS 与 AO7 的摩尔比为 5:1、10:1、20:1、40:1、60:1 时, AO7 的降解速率常数分别为 0.01、0.022、0.044、0.074、0.104 min^{-1} . 当 PS 与 AO7 的摩尔比为 20:1、40:1、60:1 时, AO7 的降解率分别在 60、30、20 min 时达到 98.0% 以上, 其时间间距相对较短; 而当 PS 与 AO7 的摩尔比为 10:1 时需要 120 min; 摩尔比为 5:1 时则需要 240 min, 大大地延长了反应的时间. 所以热活化体系降解 AO7 的过程, PS 与 AO7 的最佳浓度比应为 20. 有研究^[13]显示当 PS 浓度过高时瞬间产生的大量自由基会彼此反应湮灭, 所以 PS 应控制在适当的浓度.



$c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 70℃, 未调节 pH 初始 pH 从 5.4 (5:1) 到 3.4 (60:1), 终止 pH 从 3.0 (5:1) 到 2.1 (60:1)

图 2 PS 与 AO7 浓度比对热活化体系降解 AO7 的影响

Fig. 2 AO7 degradation during heat/PS system at different oxidant concentrations

表 1 heat/PS 体系对 AO7 降解的一级动力学速率常数¹⁾

Table 1 First-order rate constants of AO7 degradation by heat/PS system at different reaction conditions

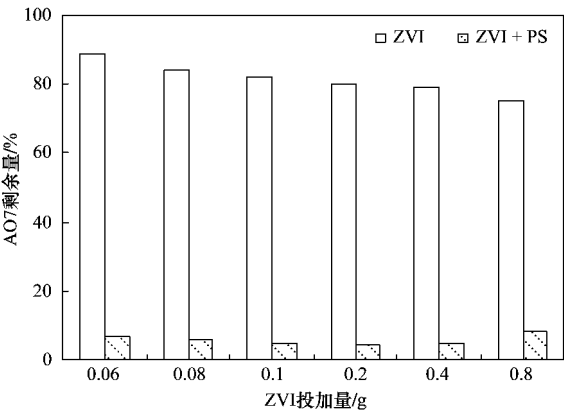
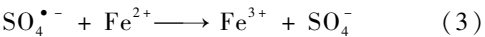
温度/℃	PS/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	k/min^{-1}	R^2
50	20	0.001	0.90
70	20	0.010	0.99
90	20	0.213	0.97
70	5	0.022	0.99
70	20	0.044	0.93
70	40	0.074	0.94
70	60	0.104	0.98

1) $c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 未调节 pH

2.2 ZVI 活化过程

2.2.1 ZVI 投加量对 AO7 降解的影响

室温下, ZVI 的加入对 PS 降解 AO7 的影响如图 3 所示, 当反应体系里仅存在 ZVI 时, AO7 的降解率随着 ZVI 剂量的增加而升高, 说明了 ZVI 具有单独降解 AO7 的能力, 其主要原因是 ZVI 和 H_2O 生成的 H_2 及 ZVI 本身的还原作用将 AO7 还原, 但 AO7 降解的程度很低. 相对于 ZVI 的单独作用, PS/ZVI 体系对 AO7 的降解作用大幅提高, 向含有 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS 体系中加入 0.06 ~ 0.8 g ZVI, AO7 的降解率在反应 90 min 后均能达到 90% 以上, 投加量为 0.1 ~ 0.4 g 时, AO7 的降解率能达到 95% 以上. 有研究^[10]证明, 过量的 Fe^{2+} 会消耗 $\text{SO}_4^{\bullet -}$ [如方程(3)] 从而抑制污染物的降解, 当向体系中投加 0.8 g ZVI 时, ZVI 释放 Fe^{2+} 的速度过快从而抑制了 AO7 的降解, 所以以下实验均选取 0.2 g 作为 ZVI 的投加量.



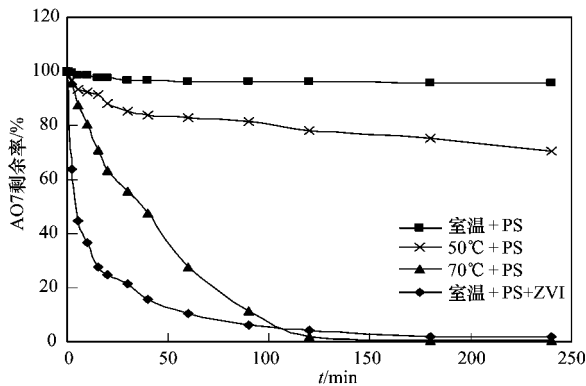
$c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 室温, 反应时间 90 min, 未调节 pH

图 3 ZVI 浓度对于 PS 降解 AO7 的影响

Fig. 3 Effects of ZVI dosage on AO7 decomposition with PS or without PS

2.2.2 加热活化与 ZVI 活化的比较

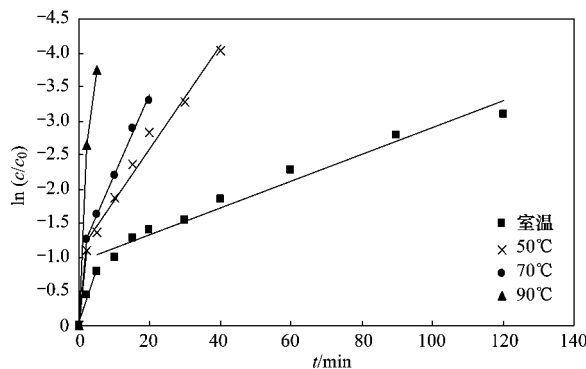
从图 4 中可以看出,ZVI/PS 体系对 AO7 的降解速率远大于室温下及50℃、70℃下热活化体系对于 AO7 的降解速率,其一段和二段的一级动力学速率常数分别为 0.157、0.019 min⁻¹(如表 2),均大于热活化体系中 50、70℃下对应的 0.001、0.010 min⁻¹(如表 1),说明过渡金属 ZVI 活化是比热活化更有效的 PS 活化方式,此结论与 Xu 等^[1]比较热活化与 Fe²⁺活化 PS 降解 AOG 的结论相同. Liang 等^[28]也指出,Fe²⁺活化 PS 所需活化能为 12.0 kJ·mol⁻¹,远小于热裂解 PS 的O—O键所需的 33.5 kJ·mol⁻¹,所以水溶液中 AO7 的降解,零价铁活化较热活化更加适合. ZVI 活化 PS 降解 AO7 的过程是两段一级动力学过程,图 5 及表 2 详细介绍了其动力学过程及速率常数.



$c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
ZVI = 0.2 g (含 ZVI 的实验), 未调节 pH

图 4 不同条件下 AO7 降解情况的对比

Fig. 4 Comparison of the degradation of AO7 at different reaction conditions



$c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
ZVI = 0.2 g, 未调节 pH

图 5 ZVI/heat/PS 体系降解 AO7 的动力学过程

Fig. 5 Kinetics of AO7 degradation in the ZVI/heat/PS system

表 2 ZVI/heat/PS 体系降解 AO7 的一级动力学常数¹⁾

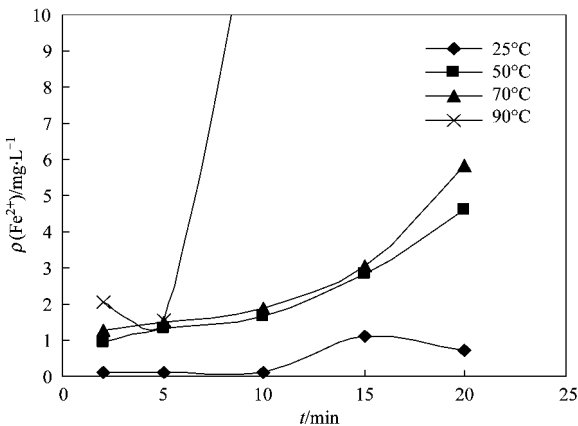
Table 2 First-order rate constants of AO7 degradation by ZVI/heat/PS system at different reaction temperatures				
温度/℃	k_1/min^{-1}	R^2	k_2/min^{-1}	R^2
室温	0.157	0.97	0.019	0.97
50	0.554	1	0.075	0.98
70	0.626	1	0.116	1
90	1.32	1	0.37	1

1) $c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, ZVI = 0.2 g, 未调节 pH

2.3 加热与 ZVI 联合活化过程

2.3.1 联合活化体系 AO7 的降解动力学

联合活化体系降解 AO7 的反应符合一级动力学反应,为两段一级动力学,如图 6 所示,在反应第一段,反应速率很大,50、70、90℃下,仅 2 min 的时间,AO7 的降解率就分别达到 67.0%、71.4%、92.9%;而第二段,由于第一段过硫酸根离子的大量消耗,使得第二段产生的过硫酸根自由基急剧变少,第二段亚铁离子的不断生成(如图 6)使得过量的亚铁离子与 AO7 竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,这两者的共同作用导致反应变得平缓,速率变小.其两段一级动力学速率常数如表 2 所示,室温、50、70、90℃下, k_1 (第一段反应速率常数)分别是 k_2 (第二段反应速率常数)的 8.3、7.4、5.4、3.6 倍.



$c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
ZVI = 0.2 g, 未调节 pH

图 6 不同温度下 Fe²⁺ 的浓度变化曲线

Fig. 6 Changing curves of ferrous ion concentration at different temperatures

2.3.2 联合活化与加热活化的对比

(1) AO7 降解率的对比

将图 7 中的曲线与图 1 中相应温度下的曲线进行对比,可看出向不同温度下含 2 mmol·L⁻¹ 的 PS

体系中加入 0.2 g ZVI,AO7 的降解速率及降解率都大幅提高. 室温下,加热活化体系 AO7 降解率很低,反应 4 h 其降解率仅达到 4.4%,而加入 ZVI 后,其降解速度迅速增加,在 1 h 达到 89.7%; 50℃ 下,加热活化体系中的 AO7 在 4 h 时的降解率为 29.4%,而联合活化体系中的 AO7 在 1 h 时降解完全; 70℃ 时,投加 ZVI 后,大大地加速了反应的进行,联合活化体系仅需 20 min,AO7 的降解率就达到 95% 以上,而加热活化体系需要 2 h; 90℃ 下,两者的反应速度都很快,但是加入 ZVI,反应仅需 5 min 就达到平衡,加热活化体系需要 15 min.

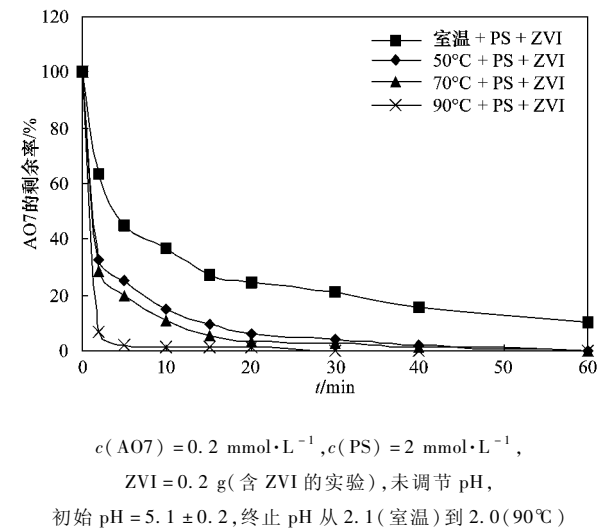


图 7 联合活化体系 AO7 的降解率
Fig.7 Degradation rates of AO7 of ZVI/heat/PS system

(2) 反应表观活化能 E_a 的对比

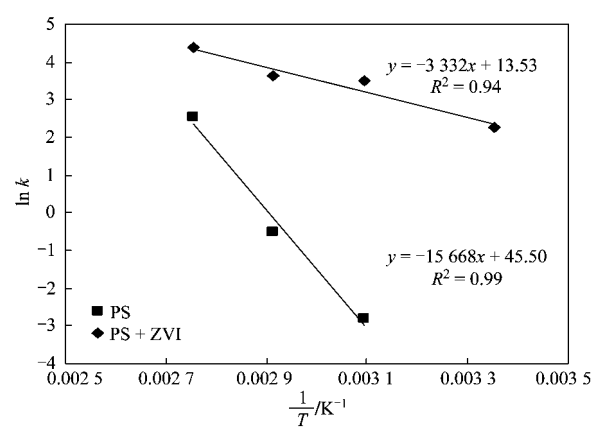
根据不同温度下的反应动力学常数,本研究用阿伦尼乌斯方程(4)计算出了加热活化体系和联合活化体系对 AO7 降解的表观活化能 E_a .

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \tag{4}$$

式中, k 为速率常数, R 为摩尔气体常量, T 为热力学温度, E_a 为表观活化能, A 为指前因子(也称频率因子). 据此式作实验数据的 $\ln k-1/T$ 图,由斜率可算得表观活化能 E_a ,由截距可得指前因子 A . 根据图 8 中所得的斜率可以计算出加热活化体系和联合活化体系的表观活化能分别为 $27.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $130.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这说明 ZVI 的加入大大降低了反应所需的表观活化能.

2.3.3 联合活化与 ZVI 活化的对比

图 9 所示的是 ZVI 活化体系及 50℃ 下联合活化体系对 AO7 的降解情况. ZVI 活化体系对 AO7 降解 4 h 降解率才达到 98.2%; 而 50℃ 下,联合活化仅需



$c(\text{AO7}) = 0.2 \text{ mmol/L}, c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol/L},$
 $\text{ZVI} = 0.2 \text{ g}$ (含 ZVI 的实验), 未调节 pH
图 8 加热活化体系和联合活化体系降解 AO7 的表观活化能
Fig.8 Apparent activation energy for AO7 degradation
by the Heat/PS system and ZVI/Heat/PS system

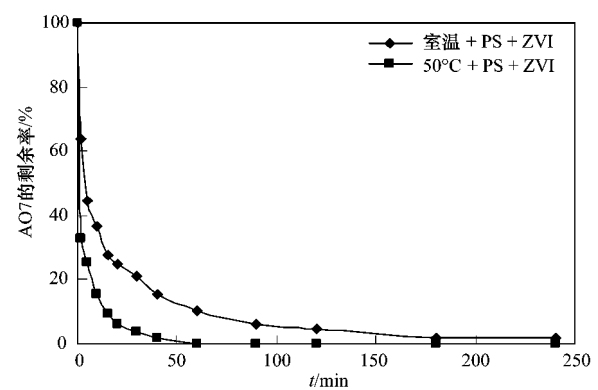


图 9 联合活化与 ZVI 活化的对比
Fig.9 Comparison of the degradation rate of AO7
of ZVI/PS system and ZVI/heat/PS system

1 h,AO7 就降解完全. 而且 50℃ 下联合活化体系降解反应的一级动力学速率常数分别是 ZVI 活化体系的 3.5(一段)、3.9(二段)倍.

所以虽然 ZVI 活化体系比加热活化体系更有利于 AO7 的降解,但在 ZVI/PS 体系中适当升高温度会在很大程度上提高反应的速率. 这种协同效应既有利于污染物的降解,也节省了能源.

3 结论

(1)加热活化体系(heat/PS 体系)对 AO7 的降解符合一级动力学,其反应速率在室温(23℃)~90℃ 内随其升高而增加;在 $1 \sim 12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS 浓度范围内随其升高而增加,但当 PS 与 AO7 的

摩尔比 >20 时,其增加趋于平缓,所以热活化体系降解 AO7 的过程,PS 与 AO7 的最佳浓度比应为 20.

(2) ZVI 投加量为 0.2 g 时,ZVI 活化体系对 AO7 的氧化降解率最高,90 min 时达到 95.6%;通过 heat/PS 体系与 ZVI/PS 体系的比较可以看出 ZVI 活化是更有效的 PS 活化方式.

(3) 加热与 ZVI 联合活化体系对 AO7 的降解是两段一级动力学过程,第一段反应非常迅速,第二段反应变得平缓.室温、50、70、90℃下, k_1 (第一段反应速率常数) 分别是 k_2 (第二段反应速率常数) 的 8.3、7.4、5.4、3.6 倍.

(4) heat/PS 体系中 ZVI 的加入增加了 AO7 降解反应的速率及降解率,室温下,AO7 的降解率由原来 4 h 的 4.4% 增加到 98.2%;50℃时由 1 h 的 17.2% 增加到 100%;70℃时,由 20 min 的 36.0% 增加到 96.3%;90℃时,反应时间由原来的 90 min 缩短到 30 min.同时,ZVI 的加入使 heat/PS 体系对 AO7 降解的表观活化能 E_a 由原来的 130.26 kJ·mol⁻¹ 降低到 27.70 kJ·mol⁻¹,使反应条件变得温和.

(5) 虽然 ZVI/PS 体系比 heat/PS 体系更有利于 AO7 的降解,但在 ZVI/PS 体系中适当地升高温度会在很大程度上提高反应的速率.这种协同效应有利于污染物的降解.

参考文献:

- [1] Xu X R, Li X Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion [J]. Separation and Purification Technology, 2010, **72**(1): 105-111.
- [2] Szygula A, Guibal E, Ruiz M, *et al.* The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, **330**(2-3): 219-226.
- [3] Abramian L, El-Rassy H. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **150**(2-3): 403-410.
- [4] Bansal A, Divya N, Jana A K. Performance of Titania based Nano-Photocatalysts on the Degradation of Orange G azo dye [A]. In: Proceedings of the 5th IASME/WSEAS International Conference on Energy & Environment [C]. 2010. 140-145.
- [5] Liang X L, Zhong Y H, Zhu S Y, *et al.* The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 112-120.
- [6] Monteagudo J M, Duran A, Lopez-Almodovar C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, **83**(1-2): 46-55.
- [7] Duran A, Monteagudo J M, Amores E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, **80**(1-2): 42-50.
- [8] Monteagudo J M, Duran A, Martin I S, *et al.* Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C-solar pilot-plant system [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, **95**(1-2): 120-129.
- [9] Lucas M S, Peres J A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes [J]. Dyes and Pigments, 2007, **74**(3): 622-629.
- [10] Lee Y C, Lo S L, Chiueh P T, *et al.* Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation [J]. Water Research, 2010, **44**(3): 886-892.
- [11] Lau T K, Chu W, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(2): 613-619.
- [12] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. Chemosphere, 2005, **61**(4): 551-560.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Liang C J, Bruell C J. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, **47**(9): 2912-2918.
- [17] Bougie S, Dube J S. Oxidation of dichlorobenzene isomers with the help of thermally activated sodium persulfate [J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2007, **6**(4): 397-407.
- [18] 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.
- [19] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2004, **54**(3): 155-163.
- [20] 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.
- [21] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展 [J]. 现代化工, 2009, **29**(4): 13-19.
- [22] Cao J S, Zhang W X, Brown D G, *et al.* Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate [J]. Environmental

- Engineering and Science, 2008, **25**(2):221-228.
- [23] Oh S Y, Kim H W, Park J M, *et al.* Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(1):346-351.
- [24] Stefansson A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 degrees [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(17):6117-6123.
- [25] Oh S Y, Kang S G, Chiu P C. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(16):3464-3468.
- [26] Zhao J Y, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature [J]. Separation and Purification Technology, 2010, **71**(3):302-307.
- [27] Liang C J, Lai M C. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation[J]. Environmental Engineering and Science, 2008, **25**(7):1071-1077.
- [28] Liang C J, 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.