

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0699

杨世迎, 冯琳玉, 王雷雷, 等. 2014. pH 对过一硫酸氢盐湿法氧化去除甲硫醇恶臭气体的影响[J]. 环境科学学报, 34(12): 3138-3143

Yang S Y, Feng L Y, Wang L L, et al. 2014. Influence of pH on wet scrubbing oxidation of methyl mercaptan by peroxymonosulfate[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(12): 3138-3143

pH 对过一硫酸氢盐湿法氧化去除甲硫醇恶臭气体的影响

杨世迎^{1,2,*}, 冯琳玉², 王雷雷², 霍梅青², 李妍²

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

收稿日期: 2014-02-26

修回日期: 2014-04-12

录用日期: 2014-04-15

摘要: 以过一硫酸氢盐(PMS)作为氧化剂, 利用化学吸收氧化法去除甲硫醇(CH₃SH)恶臭气体. 研究了 pH(2~13)对CH₃SH吸收过程、PMS氧化降解CH₃SH过程的影响. 结果表明, PMS不同于H₂O₂, 在pH小于CH₃SH pK_a(10.3)的弱碱性条件(pH=8~10)下, 也可以有效去除CH₃SH, 而此时H₂O₂对CH₃SH没有去除效果. 可能的原因是, 在弱碱性条件(pH=8~10)下PMS或可能产生的活性物种在气液相界面直接快速氧化CH₃SH分子.

关键词: 过一硫酸氢盐; 甲硫醇; 湿法化学吸收; 弱碱性条件; 氧化

文章编号: 0253-2468(2014)12-3138-06

中图分类号: X512

文献标识码: A

Influence of pH on wet scrubbing oxidation of methyl mercaptan by peroxymonosulfate

YANG Shiyong^{1,2,*}, FENG Linyu², WANG Leilei², HUO Meiqing², LI Yan²

1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Qingdao 266100

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100

Received 26 February 2014;

received in revised form 12 April 2014;

accepted 15 April 2014

Abstract: Peroxymonosulfate (PMS) is a strong oxidant that can be used in removing methyl mercaptan (CH₃SH) in a wet scrubber. The influences of pH (2~13) on CH₃SH absorption and degradation were different between H₂O₂ and PMS. Under weakly alkaline conditions (pH=8~10), CH₃SH removal by H₂O₂ wet oxidation was poor. It was interesting that PMS can remove more than 50 percent of CH₃SH in weakly alkaline liquid (pH=8~10) which was lower than the pK_a of CH₃SH (10.3). The possible reason is that PMS or active species can quickly oxidize CH₃SH molecules at gas-liquid interface.

Keywords: peroxymonosulfate; methyl mercaptan; wet chemical scrubbing; weakly alkaline conditions; oxidation

1 引言(Introduction)

随着经济的快速发展和人们生活质量的提高, 臭气等造成的环境问题越来越引起社会各界的广泛关注. 国家标准 GB14554-93 中规定了 8 种需要控制的恶臭污染物, 甲硫醇是其中之一(国家环境保护局, 1994). 研究表明, 甲硫醇(CH₃SH)是最具代表性的酸性恶臭气体之一, 其嗅阈值非常低, 为

0.0021 ppm(Deshmukh *et al.*, 2014). 同时, CH₃SH 来源广泛, 具有高毒、高腐蚀性、呈酸性、不易溶于水、易与金属盐结合等特征, 是严重威胁人身安全、亟需治理的恶臭污染物之一.

臭气的去除方法有很多种(He *et al.*, 2009; 殷峻等, 2011; Hulea *et al.*, 2014; Antonopoulou *et al.*, 2014; Lebrero *et al.*, 2014), 化学吸收法(Charron *et al.*, 2004; Couvert *et al.*, 2006; Charron

基金项目: 国家自然科学基金(No.21107101)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21107101)

作者简介: 杨世迎(1977—), 男, 副教授(博士), E-mail: ysy@ouc.edu.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: YANG Shiyong (1977—), male, associate professor(Ph.D.), E-mail: ysy@ouc.edu.cn; * Corresponding author

et al., 2006; Liu, 2010) 是最有效、最可靠的技术之一。而过氧化物作为环境友好型氧化剂, 倍受青睐, 逐渐被应用在化学吸收法中。例如, Couvert 等 (2006) 利用 H_2O_2 作为强氧化剂氧化去除碱液吸收的 CH_3SH , 发现 H_2O_2 可以将吸收的 CH_3SH 降解, 同时促进碱液对 CH_3SH 的吸收。过一硫酸氢盐 (PMS)、过二硫酸盐 (PS) 是 H_2O_2 的衍生物。本课题组曾比较了强碱性条件下 ($pH = 12, 12.5, 13$) H_2O_2 、PMS、PS 3 种氧化剂对 CH_3SH 臭气的去除效果, 发现相对于 H_2O_2 和 PS, PMS 表现出了优异的特性, CH_3SH 去除率可达到 95% 以上 (杨世迎等, 2013; 2014)。然而, 大气中 CO_2 的浓度在 400 ppm 左右, 预计 2100 年将会达到 1000 ppm (Ezraty *et al.*, 2011), 远远高于需要处理的 CH_3SH 恶臭气体浓度。在强碱性条件下, 吸收液不仅对 CH_3SH 有很强的吸收能力, 而且会吸收大量的 CO_2 气体, 增加 NaOH 的消耗 (Couvert *et al.*, 2006)。

因此, 本研究以 H_2O_2 作为对比, 探讨在酸性、中性、碱性条件下 ($pH = 2 \sim 13$) PMS 湿法吸收氧化体系对 CH_3SH 恶臭气体的去除效果, 并对降解机理进行初步研究, 以期寻求一种在非强碱性条件下可以有效去除 CH_3SH 酸性恶臭气体的方法。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

甲硫醇恶臭气体 (CH_3SH , 3000 ppm) 购于大连大特气体有限公司; 过一硫酸氢钾 (PMS, $KHSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot KHSO_5$, 42% $KHSO_5$) 购于上海化学试剂公司; 过氧化氢 (H_2O_2 , 30%); Ellman 试剂 ($C_{14}H_{18}N_2O_8S_2$, 99.0%) 购于美国 Amresco 公司; 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3$, 99.0%)、碘化钾 (KI, 99.0%)、硼酸 (H_3BO_3 , 99.5%)、氢氧化钠 (NaOH, 98.0%)、浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%) 购于上海化学试剂公司。

2.2 实验装置

图 1 为 CH_3SH 吸收和降解装置示意图, 该装置为逆流式半连续吸收塔设计, CH_3SH 气体与 N_2 在混合装置中混合, 由吸收塔底部连续进入, 剩余气体由吸收塔顶部的甲硫醇检测器检测。吸收液在反应装置中混合, 蠕动泵将其提升至吸收塔顶部, 由上而下喷淋, 吸收液在塔内与气体接触反应, 最终重新进入反应装置中。在取样口中取样测定溶液中 CH_3S^- 浓度。本实验体系中吸收液循环使用。本实验中为避免空气中的 CO_2 、 O_2 可能对实验结果的干扰,

以惰性气体 N_2 作为载气。

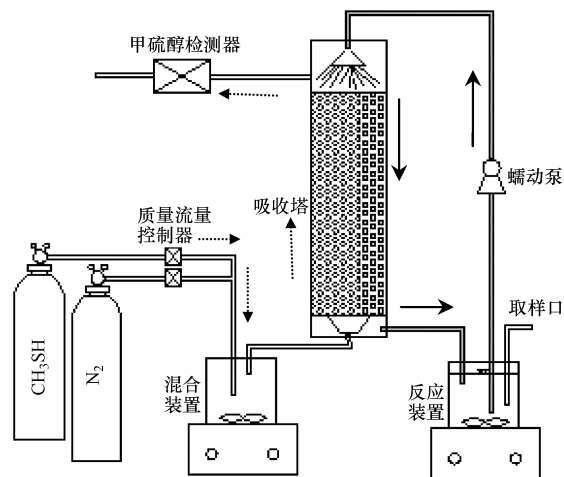


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental setup of a wet scrubbing system for CH_3SH removal

2.3 实验方法

2.3.1 CH_3SH 吸收实验 为了研究 pH 对 CH_3SH 吸收效果的影响, 分别配制 $pH = 2, 6$ 的酸性溶液、 $pH = 8, 9, 10$ 的弱碱性溶液 (以硼酸-氢氧化钠作为缓冲)、 $pH = 11, 12, 13$ 的强碱溶液各 500 mL, 加入到反应液混合装置中, 利用蠕动泵送入吸收塔中, 并控制吸收液喷淋速度为 $125 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。载气流速为 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 通过质量流量计控制 CH_3SH 的进气浓度, 本研究中 CH_3SH 进气浓度始终为 60 ppm。在反应液混合装置中取样测定溶液中 CH_3S^- 的浓度。文中 $C_{CH_3S^-}$ 表示溶液中吸收的 CH_3S^- 的浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), $C_{0(\text{gas})}$ 表示 CH_3SH 进气时的浓度 (ppm), $C_{(\text{gas})}$ 表示 CH_3SH 出气时的浓度 (ppm), 以 $(C_{0(\text{gas})} - C_{(\text{gas})}) / C_{0(\text{gas})}$ 表示 CH_3SH 的吸收率, r_{absorb} 表示 CH_3SH 的吸收速率 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

2.3.2 PMS、 H_2O_2 氧化降解 CH_3SH 实验 配制不同 pH 的吸收液, 分别将 $1.78 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的 PMS、 H_2O_2 加入其中, 用氢氧化钠调节至吸收液初始 pH, 定容至 500 mL, 加入到反应液混合装置中。其余实验条件与吸收实验相同。

2.3.3 吸收液活化 PMS、 H_2O_2 实验 为探究 PMS、 H_2O_2 在不同 pH 条件下的活化情况, 分别配制不同 pH 条件下的 PMS、 H_2O_2 吸收液 500 mL (配制方法与 PMS、 H_2O_2 降解 CH_3SH 实验相同), 加入锥形瓶, 放入振荡反应器中, 振荡速率为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 在规定的时间内取样测定。文中 C_{PMS} 和 $C_{H_2O_2}$ 分别表示

PMS 和 H_2O_2 在溶液中的浓度 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); $C_{\text{PMS},0}$ 和 $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$ 分别表示 PMS 和 H_2O_2 的初始浓度 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 以 $(C_{\text{PMS},0} - C_{\text{PMS}})/C_{\text{PMS},0}$ 和 $(C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} - C_{\text{H}_2\text{O}_2})/C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$ 分别表示 PMS 和 H_2O_2 的活化率。

2.4 分析方法

CH_3SH 出气浓度由甲硫醇检测器 (WD. 103-Q2000, 北京卓川电子科技有限公司) 直接检测; 溶液中的 CH_3SNa 浓度采用 Ellman 试剂法 (Riener *et al.*, 2002) 进行检测; PMS、 H_2O_2 浓度采用碘化钾 (KI) 滴定法测定 (Wahba *et al.*, 1959; Wu *et al.*, 2012); pH 测定采用雷磁 pHSJ-4A 型分析仪。

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 pH 对 CH_3SH 吸收的影响

pH 是化学吸收法的主要影响因素之一。 CH_3SH 为酸性恶臭气体, 当 pH 大于 CH_3SH 的 $\text{p}K_a$ (10.3, Muthuraman *et al.*, 2011) 时, 吸收液中的 CH_3S^- 不断增加。为探究 pH 对化学吸收氧化 CH_3SH 体系的影响, 首先进行了 pH 对 CH_3SH 吸收的影响实验。

本实验在半连续反应装置中进行, 结果如图 2 所示。由图 2a、b 可知, 在 $\text{pH}=2\sim 10$ 时, 连续通入的 CH_3SH 气体出气浓度迅速增加, 同时, 循环吸收液中也几乎检测不到 CH_3S^- 。由此可知, 在 pH 小于 CH_3SH 的 $\text{p}K_a$ 时, CH_3SH 几乎不被吸收液吸收, 以气体形式溢出。在 pH 大于 CH_3SH 的 $\text{p}K_a$ 时, 随着 pH 的增加, CH_3SH 出气减少, 溶液中 CH_3S^- 量不断增加。图 2c 中, 当 pH 大于 CH_3SH 的 $\text{p}K_a$ 时, 随着 pH 的增加, 碱液吸收 CH_3SH 的速率也不断增加。在强碱性条件下 ($\text{pH}=13$), CH_3SH 吸收效果最好, 去除率达到 70% 左右。然而, Couvert 等 (2006) 研究了 NaOH 吸收 CH_3SH 、 H_2S 时 CO_2 吸收对 NaOH 消耗的影响, 结果表明, 在 pH 为 9.7~12 时, 吸收 CO_2 消耗的 NaOH 占 NaOH 总消耗量的 71%~95%, pH 越大, 所占比例越高。由此可知, pH 越大, CH_3SH 的吸收效果越好, 但碱液吸收 CO_2 气体的量也越大, 从而增加消耗; 同时, CH_3SH 只是由气相转移到液相, 没有达到真正的去除效果。因此, 单独碱液吸收并不能成为 CH_3SH 去除的主要方法。

3.2 pH 对 PMS 氧化降解 CH_3SH 的影响

为了探讨 pH 对 PMS 去除 CH_3SH 恶臭气体的影响, 以 H_2O_2 作为对比, 进行了不同 pH (2~13) 条件下 PMS 氧化降解 CH_3SH 气体的实验研究。其中, H_2O_2 、PMS 的浓度均为 $3.56\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验结

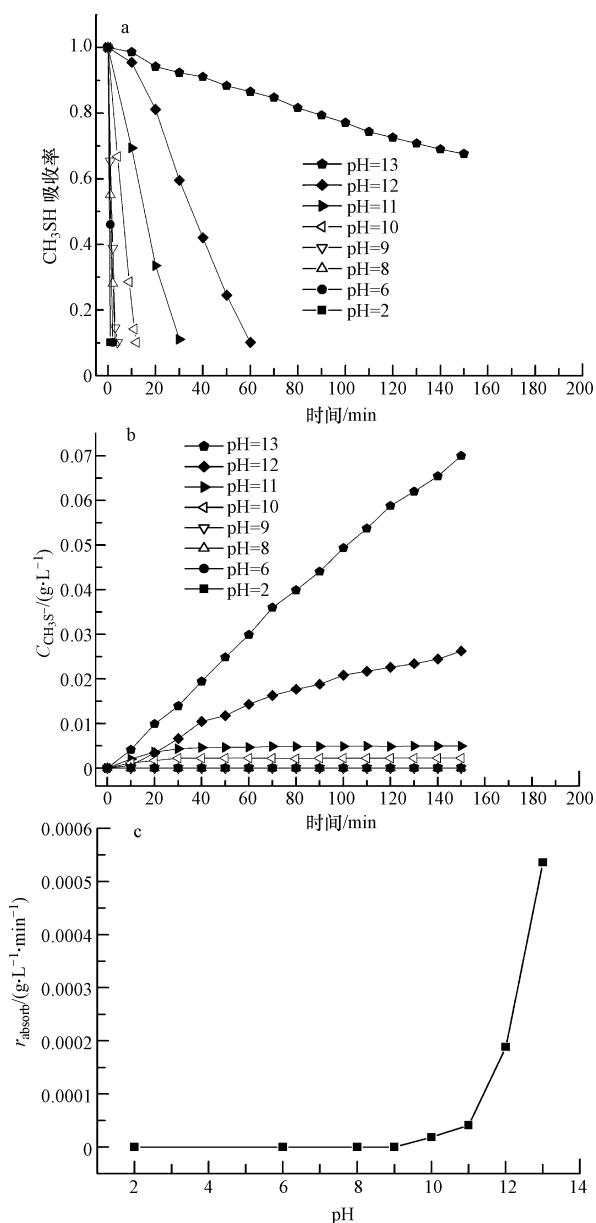


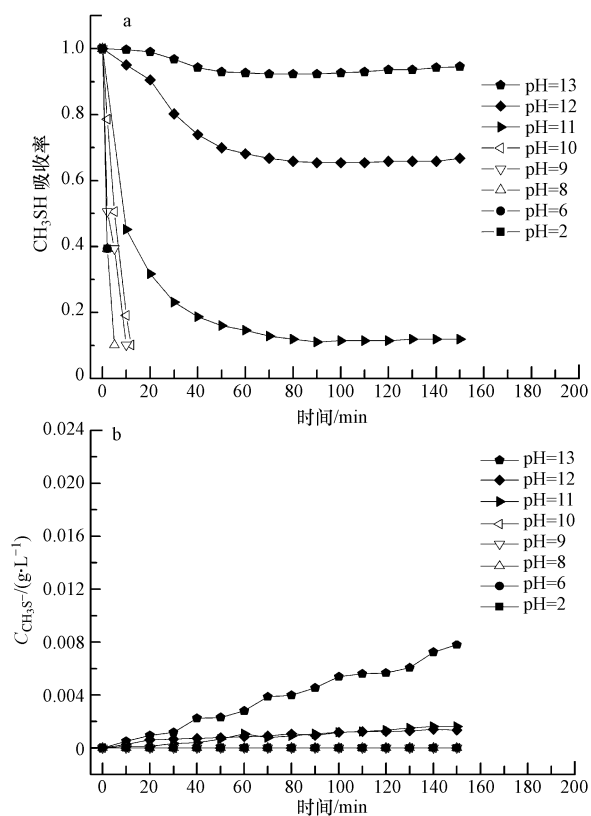
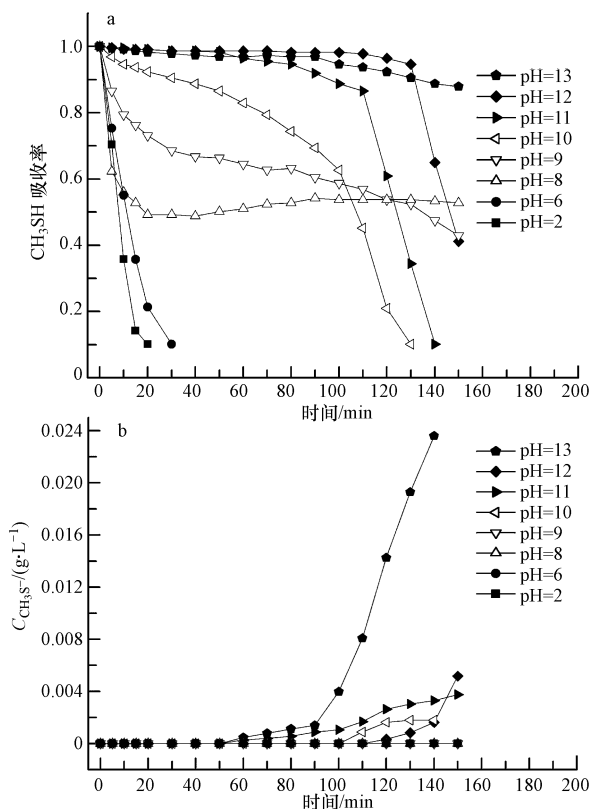
图 2 pH 对 CH_3SH 吸收的影响

Fig.2 Effect of pH on CH_3SH removal by absorption liquid

果如图 3、4 所示。

由图 3 可知, 吸收液中存在 H_2O_2 时, 在酸性或弱碱性条件下 ($\text{pH}=2\sim 10$), CH_3SH 出气浓度迅速增加, 溶液中含有微量的 CH_3S^- 。因此, 在 pH 小于 CH_3SH 的 $\text{p}K_a$ 时, H_2O_2 对 CH_3SH 几乎无去除效果, 可能是因为吸收过程受到限制。在 pH 为 12 时, H_2O_2 氧化去除 CH_3SH 的效果明显高于只有碱液吸收时的去除效果, 去除率可以稳定在 66% 左右。可能是由于 H_2O_2 氧化了溶液中的 CH_3S^- , 促进了 CH_3SH 气体的去除。

由图 4 可知, 在酸性条件下, PMS 去除 CH_3SH

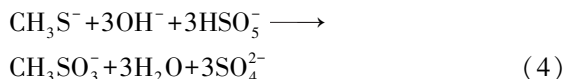
图3 pH对H₂O₂氧化降解CH₃SH的影响Fig.3 Effect of pH on CH₃SH removal by H₂O₂ wet oxidation图4 pH对PMS氧化降解CH₃SH的影响Fig.4 Effect of pH on CH₃SH removal by PMS wet oxidation

气体的效果不佳;在弱碱性条件下(pH = 8、9、10),与图3相比,PMS去除CH₃SH的效果远远好于H₂O₂,PMS对CH₃SH的去除率可以达到50%以上,而H₂O₂几乎对CH₃SH无氧化作用.PMS在pH小于CH₃SH的pK_a时,也可以有效地去除CH₃SH,可能是因为在弱碱性条件下可能被碱液活化,产生具有更强氧化性的物质,可以直接氧化CH₃SH分子。

在pH为9、10时,初始阶段PMS氧化CH₃SH的效果优于pH为8时,随着去除时间的延长,降解效果变差.可能是由于pH越大时处理的CH₃SH量越大,PMS的消耗越多,PMS浓度减少所致.在pH = 11、12、13的强碱性条件下,PMS去除CH₃SH的效果非常好,去除率可以达到95%以上.在130 min之后,PMS降解CH₃SH的效果迅速变差,可能因为吸收液中CH₃S⁻饱和,PMS耗尽。

3.3 机理探讨

CH₃SH在去除过程中,在气-液相界面发生反应(1).CH₃SH的pK_a为10.3,当pH大于CH₃SH的pK_a时,反应(2)可向右进行,产生更多的CH₃S⁻.因此,在强碱性条件下(pH = 11、12、13),H₂O₂、PMS可以与CH₃S⁻反应生成甲磺酸(CH₃SO₃H)(Couvert *et al.*, 2006; 杨世迎等, 2014),具体如反应式(3)、(4)所示.同时,促使反应(1)、(2)不断向右进行,达到连续去除CH₃SH的效果。



在酸性(pH = 2、6)或弱碱性条件下(pH = 8、9、10),CH₃SH基本以分子形式存在,它的浓度与其亨利常数(在一定条件下为常数)有关.因此,只有在气液界面,通过PMS或活性物种与CH₃SH分子快反应来提高传质系数,使反应(1)不断向右进行,才能实现CH₃SH的吸收氧化.Lu等(2012)在pH小于CH₃SH的pK_a的酸性条件下(pH = 3.4),利用光催化TiO₂去除CH₃SH气体,发现进气浓度为20 ppm时,CH₃SH的去除率可接近100%.Muthuraman等(2011)研究发现,CH₃SH气体可被含6.0 mol·L⁻¹ HNO₃(pH = 0.3)的Ag(II)(E⁰ = 1.98 V)溶液100%吸收氧化。

由图2、3、4可知,在弱碱性条件下(pH = 8、9、10),PMS不同于H₂O₂,可以有效去除CH₃SH分子.然而,相同pH条件下,单独吸收液对CH₃SH无去除

效果.非碱性条件下加入 PMS,氧化去除 CH_3SH 的效果也不明显.由此可知,碱性条件可以活化 PMS,去除 CH_3SH 气体.

为了验证碱液对 PMS 的活化作用,本文进行了不同 pH 吸收液活化 PMS、 H_2O_2 的实验.如图 5 所示,在 300 min 内,不同 pH 吸收液活化 PMS 的程度不同.酸性条件下 ($\text{pH}=2,6$),PMS 非常稳定,基本未被活化;弱碱性条件下 ($\text{pH}=8$),PMS 开始被活化.在 pH 为 10 时,PMS 的活化率最大,达到 80.8%;pH 为 11、12 时的活化率变小,分别为 70.2%、43.3%;在强碱条件下 ($\text{pH}=13$),PMS 较稳定,活化率较低.值得一提的是,当 pH 在 PMS 的 $\text{p}K_a$ (9.4, Guan *et al.*, 2011) 附近 ($\text{pH}=10$) 时,PMS 活化率最大.然而,在 300 min 内, H_2O_2 基本未被活化.可能是由于 PMS 是由 SO_3 取代 H_2O_2 中的一个 H 而形成,具有不对称结构,由于 SO_3 的吸电子作用,使 PMS 中的 O—O 键中电子云向 SO_3 一侧的氧原子偏移,使 H 一侧的氧原子带部分正电荷,易受到亲核试剂的攻击而产生活性物种 (Betterton *et al.*, 1990; Yang *et al.*, 2010).

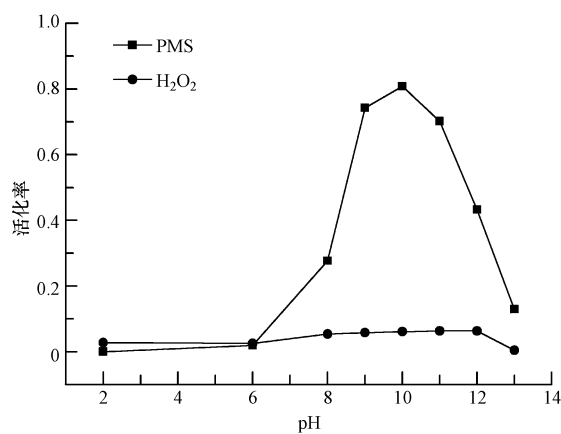


图 5 不同 pH 吸收液对 PMS、 H_2O_2 的活化作用

Fig.5 Activation of PMS or H_2O_2 at different pH values

PMS 可以被过渡金属、紫外光、碱液等条件活化,可能产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等自由基 (式 (5)) (Furman *et al.*, 2010; Guan *et al.*, 2011; 相青青, 2012). 由此可推测,PMS 在弱碱性条件下被活化可能产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等活性物种,PMS 或活性物种可能与分子状态的 $\text{CH}_3\text{SH}_{(\text{aq})}$ 在气液界面可直接发生快速界面反应,从而使 CH_3SH 得以降解.



综上,在本实验条件下,不同 pH 范围时,PMS 湿法化学吸收典型含硫恶臭气体 CH_3SH 遵循着不同

的规律,具体如图 6 所示.

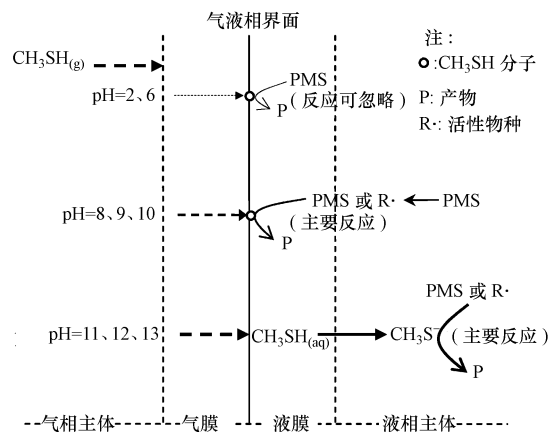


图 6 不同 pH 条件下 PMS 去除 CH_3SH 示意图

Fig.6 Schematic diagram of CH_3SH removal by PMS at different pH values

4 结论 (Conclusions)

1) 在酸性条件下 ($\text{pH}=2,6$),PMS 吸收降解 CH_3SH 的效果不明显;在强碱性条件下 ($\text{pH}=11,12,13$),PMS 去除 CH_3SH 的效果非常好,去除率可以达到 95% 以上;在弱碱性条件下 ($\text{pH}=8,9,10$),PMS 不同于 H_2O_2 ,可以有效降解 CH_3SH . 在 $\text{pH}=8$ 时,PMS 可有效去除 50% 以上的 CH_3SH 气体.因此,在 pH 小于 CH_3SH 的 $\text{p}K_a$ 的弱碱性条件下去除 CH_3SH 气体是可行的.

2) 弱碱性条件下 ($\text{pH}=8,9,10$) PMS 降解 CH_3SH 的可能的机理为:PMS 或活性物种直接氧化气液界面的 CH_3SH 分子.因此,弱碱性条件下 PMS 产生的活性物种及其与 CH_3SH 的反应机理研究,将是 PMS 湿法化学吸收氧化技术脱除恶臭气体的一个研究方向.

责任作者简介:杨世迎 (1977—),男,副教授,长期从事水处理高级氧化技术研究.E-mail: ysy@ouc.edu.cn.

参考文献 (References):

- Antonopoulou M, Evgenidou E, Lambropoulou D, *et al.* 2014. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media [J]. *Water Research*, 53: 215-234
- Betterton E A, Hoffmann M R. 1990. Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxydisulfate [J]. *Environmental Science and Technology*, 24(12): 1819-1824
- Charron I, Feliers C, Couvert A, *et al.* 2004. Use of hydrogen peroxide in scrubbing towers for odor removal in wastewater treatment plants [J]. *Water Science and Technology*, 50(4): 267-274

- Charron I, Couvert A, Laplanche A, *et al.* 2006. Treatment of odorous sulphur compounds by chemical scrubbing with hydrogen peroxide-stabilisation of the scrubbing solution [J]. *Environmental Science and Technology*, 40(24): 7881-7885
- Couvert A, Charron I, Laplanche A, *et al.* 2006. Treatment of odorous sulphur compounds by chemical scrubbing with hydrogen peroxide-Application to a laboratory plant [J]. *Chemical Engineering Science*, 61(22): 7240-7248
- Deshmukh S, Jana A, Bhattacharyya N, *et al.* 2014. Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose [J]. *Atmospheric Environment*, 82: 401-409
- Ezraty B, Chabaliier M, Ducret A, *et al.* 2011. CO₂ exacerbates oxygen toxicity [J]. *EMBO Reports*, 12(4): 321-326
- Furman O S, Teel A L, Watts R J. 2010. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science and Technology*, 44(16): 6423-6428
- Guan Y H, Ma J, Li X C, *et al.* 2011. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science and Technology*, 45(21): 9308-9314
- 国家环境保护局. 1994. GB 14554-93 恶臭污染物排放标准[S].北京:中国标准出版社
- He C, Li X Z, Sharma V K, *et al.* 2009. Elimination of sludge odor by oxidizing sulfur-containing compounds with ferrate (VI) [J]. *Environmental Science and Technology*, 43(15): 5890-5895
- Hulea V, Huguet E, Cammarano C, *et al.* 2014. Conversion of methyl mercaptan and methanol to hydrocarbons over solid acid catalysts - A comparative study [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 144: 547-553
- Lebrero R, Gondim A C, Pérez R, *et al.* 2014. Comparative assessment of a biofilter, a biotrickling filter and a hollow fiber membrane bioreactor for odor treatment in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 49: 339-350
- Liu T X, Li X Z, Li F B. 2010. Development of a photocatalytic wet scrubbing process for gaseous odor treatment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(8): 3617-3622
- Lu N, Yu H T, Su Y, *et al.* 2012. Water absorption and photocatalytic activity of TiO₂ in a scrubber system for odor control at varying pH [J]. *Separation and Purification Technology*, 90: 196-203
- Muthuraman G, Chung S J, Moon I S. 2011. The combined removal of methyl mercaptan and hydrogen sulfide via an electro-reactor process using a low concentration of continuously regenerable Ag(II) active catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 193: 257-263
- Riener C K, Kada G, Gruber H J. 2002. Quick measurement of protein sulfhydryls with Ellman's reagent and with 4, 4'-dithiodipyridine [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(4/5): 266-276
- Wahba N, Asmar M F E, Sadr M M E. 1959. Iodometric method for determination of persulfates [J]. *Analytical Chemistry*, 31(11): 1870-1871
- Wu T T, Englehardt J D. 2012. A new method for removal of hydrogen peroxide interference in the analysis of chemical oxygen demand [J]. *Environmental Science and Technology*, 46(4): 2291-2298
- 相青青. 2012. 碱活化过一硫酸盐及其在处理染料废水中的应用研究[D]. 武汉:中南民族大学. 31-33
- Yang S Y, Wang P, Yang X, *et al.* 2010. 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*, 179(1/3): 552-558
- 杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 等. 2013. 过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭[J]. *环境科学*, 34(11): 4178-4185
- 杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 等. 2014. 湿式洗涤/过氧化物氧化法脱除甲硫醇恶臭气体: H₂O₂、过二硫酸盐、过一硫酸氢盐的比较[J]. *环境化学*, 33(1): 81-86
- 殷峻, 许文锋. 2011. 生物滤塔处理含氨气体的长期运行研究[J]. *环境科学学报*, 31(3): 636-641