

液相脉冲高压放电催化降解二甲基亚砜的研究

陆彬, 季民*, 卢逸人

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 研究了液相脉冲高压放电 Fenton 催化对二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 的降解。自制了脉冲上升前沿 400 ns 放电重复率 96.2 Hz 峰值电压 20 kV 的脉冲高压系统, 它驱动液相高压放电发生。对脉冲高压电极侧壁做了绝缘以考察新型电极对单脉冲功率的影响。溶液电导率对液相高压放电 H_2O_2 产率和 DMSO 降解的影响及 Fe(II) 和 O_2 流量对液相高压放电 DMSO 降解的影响进行了考察, 对液相高压放电 Fenton 催化降解 DMSO 的产物浓度、产物选择性随高压放电时间的变化也进行了研究。结果表明, 新型电极的单脉冲功率随电导率增加有一极限值; 溶液电导率和 O_2 流量对 DMSO 降解起阻碍作用; Fe(II) 对 DMSO 降解起 Fenton 催化作用; 液相高压放电 Fenton 催化降解 DMSO 的降解率在高压放电 45 min 时为 80%, 可生化性至少提高 32% ~ 48%, 最大能量效率按 $G_{37\%}$ 计为 0.0087 mol/(kW·h)。并对 DMSO 降解机制做了探讨。本研究显示了液相等离子体联用催化剂处理有机污染物的良好效果。

关键词: 液相脉冲高压放电; Fenton 二甲基亚砜; DMSO; 催化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)02-0373-06

Catalytic Degradation of Dimethyl Sulfoxide in Aqueous Solutions by Liquid-Phase Pulsed High Voltage Discharge

LU Bin, JI Min, LU Yiren

(School of Environmental Science & Engineering Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Fenton catalytic degradation of dimethyl sulfoxide (DMSO) by using liquid-phase pulsed high voltage discharge was carried out. The discharge was driven by a self-made pulsed power supply providing a pulse rising time of 400 ns, discharge repetition rate of 96.2 Hz, peak voltage of 20 kV. The side surface of discharge electrode was insulated in order to limit the discharge current followed by estimating its effect on single pulse power. The effects of aqueous conductivity, Fe(II), and O_2 flow rate on liquid-phase discharge induced DMSO degradation and aqueous conductivity on corresponding H_2O_2 yield were investigated. The concentrations and selectivities of intermediates of DMSO degradation were also studied. The results indicated that when using the insulated electrode, single pulse power had a limiting value with increasing the aqueous conductivity. DMSO degradation rate was reduced with increasing the aqueous conductivity and O_2 flow rate, whereas Fe(II) showed a Fenton catalytic oxidation of DMSO; 80% of DMSO degradation rate was achieved at the pulsed high voltage discharge time of 45 min and the resultant biodegradability was enhanced by at least 32% - 48%; the maximum energy efficiency in $G_{37\%}$ was 0.0087 mol/(kW·h). The study suggested that the liquid-phase plasma combined catalyst promised the potential of organic compound degradation.

Key words liquid-phase pulsed high voltage discharge; Fenton; dimethyl sulfoxide (DMSO); catalysis

近年来, 液相等离子体技术在有机废气废水处理领域的应用得到了研究和发展^[1,2], 它是集声、光、电、超临界效应等于一体的新型高级氧化技术^[3]。二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 是良好的有机溶剂, 广泛应用于化工、半导体行业, 它本身毒性小, 但生物降解困难, 好氧生物处理不能有效降解 DMSO, 厌氧生物处理则易产生挥发性有害恶臭物, 如 $(CH_3)_2S$ 或 H_2S , 使生物处理过程困难^[4,5]。高级氧化技术与生物技术相结合可以为 DMSO 降解提供一条有效的解决途径。鉴于此, 本试验开展了液相脉冲高压放电均相催化降解 DMSO 的研究, 以考察这种新型液相等离子技术处理有机物的应用潜力及对 DMSO 水样可生化性的提高等。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验系统见图 1。系统包含脉冲高压系统、高压放电反应器和放电参数采集系统。脉冲高压系统 [如图 1(a)] 由以下电路组成。1 台高压交流电源 (YD 型, 北京机电院高技术股份有限公司) 经 1 个二极管 (2LC50/60 型, 天津中环半导体股份有限公

收稿日期: 2009-03-26 修订日期: 2009-05-13

基金项目: 国家“985”工程天津大学引进杰出人才基金项目 (W20401)

作者简介: 陆彬 (1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为应用环境等离子体和环境光催化, E-mail: lbin7@tju.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jmin@tju.edu.cn

司)和1个滤波电容(D2M型,北京科佳信电容器厂)整流得到高压直流电。高压直流电配合1个放电电容(CBB型,北京科佳信电容器厂)和1台自制由电动机(YTC-60-4/90型,宁波北轮佳宜电动机厂)驱动的旋转火花隙开关,生成20 kV、96.2 Hz脉冲上升前沿400 ns的脉冲高压电。液相脉冲放电电压和放电电流波形是由1个高压探头(P6015A,美国Tektronix科技公司)和1个电流探头(TCP202,美国Tektronix科技公司)采集得到的电信号,电信号再经由示波器(TDS3054B,美国Tektronix科技公司)转化为相应的数字信号由计算机处理。高压放电反应器[如图1(c)]为内径60 mm、高200 mm的

玻璃柱桶,外有冷却水夹层。待处理水样由蠕动泵(BT00-300T型,保定兰格恒流泵有限公司)连续循环混合。液相脉冲高压放电底部设置5支玻璃管绝缘的5号皮下注射针头作脉冲高压放电电极,皮下注射针头尖顶磨平并与玻璃管端面齐平[如图1(b)]。钢瓶O₂由一个质量流量计(D08-1D/ZM显示器+D07-7B/ZM控制器,北京七星华创电子股份有限公司)控制流量鼓入5支皮下注射针头。距离放电电极上方30 mm处布置不锈钢圆板作接地极。液相脉冲高压放电室设有温度计监测水样温度。试验在常温常压下进行。

1.2 检测方法

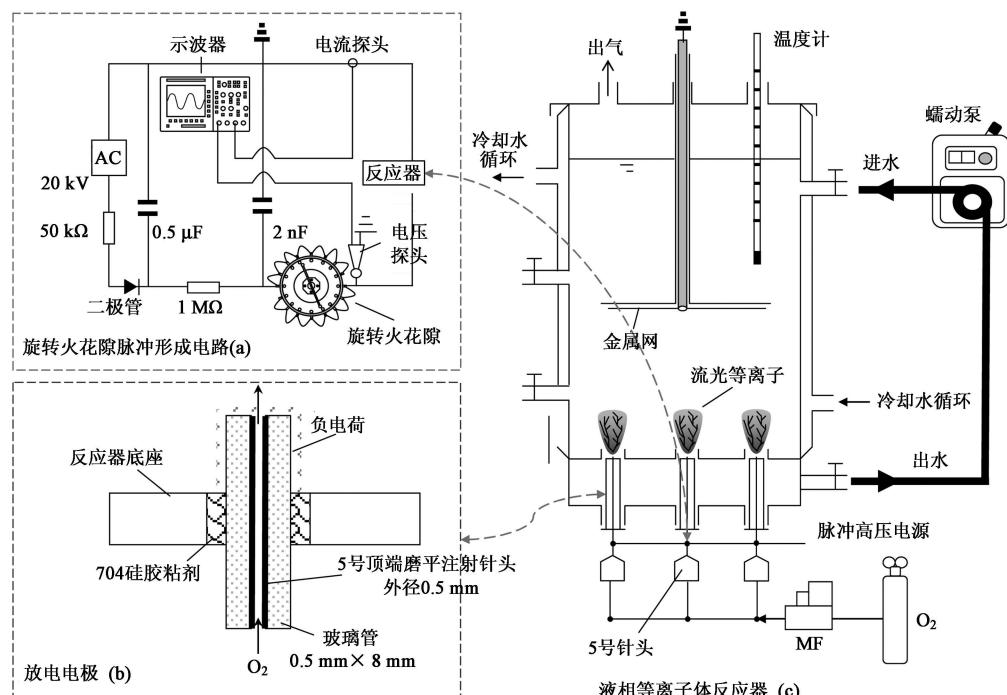


图1 试验系统示意

Fig 1 Schematics of experimental system

液相H₂O₂浓度由比色法确定。过氧化氢与钛氧离子反应生成黄色过钛酸配合物^[6]。溶液pH值由PB-10型(北京赛多利斯)pH计测量,溶液电导率由HPK-22型(DKK,日本电气化学计器株式公社)电导率仪测定。水中二甲基亚砜的测定采用SP3430型气相色谱仪(北京北分瑞利分析仪器有限责任公司)检测。水中甲烷亚磺酸根、甲烷磺酸根和硫酸根的测定采用戴安DX600离子色谱仪(美国Dionex公司)。水中甲醛测定按GB 18197-1991水质甲醛的测定——乙酰丙酮分光光度法。

1.3 计算方法

液相单脉冲高压放电单脉冲瞬时功率(P_{pulse}),见式(1),放电功率(P),见式(2)。

$$P_{pulse}(i) = V_{pulse}(i) \times I_{pulse}(i) \quad (1)$$

$$P = f \times \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{10000} \frac{[V_{pulse}(i-1) + V_{pulse}(i)]}{2} \\ \times \frac{[I_{pulse}(i-1) + I_{pulse}(i)]}{2} \\ \times [t(i) - t(i-1)] \end{array} \right\} \quad (2)$$

式中, $V_{pulse}(i)$ 、 $I_{pulse}(i)$ 分别表示高压探头、电流探头在第*i*个采样点时刻*t(i)*所采集的放电电压和放电电流。*f*为放电重复率。

反应器输入能量密度 (specific energy density, SED) 定义为液相脉冲高压放电单位体积水样注入的能量 (kJ/L), 见式 (3)。

$$\text{SED} = \frac{P \times T \times 60}{V_{\text{sample}} \times 1000} \quad (3)$$

式中, T 为放电时间 (min), V_{sample} 为处理水样体积 (L)。

能量效率 $G_{75\text{ min}}$ 和 $G_{37\%}$ 分别为高压放电 75 min 和 DM SO 去除率 37% 时单位能耗所能去除的 DM SO 摩尔数 [mmol/(kW·h)], 见式 (4)、式 (5)。

$$G_{75\text{ min}} = \frac{c_0 \times \eta}{\text{SED}_{75\text{ min}}} \times 3600 \quad (4)$$

$$G_{37\%} = \frac{c_0 \times 37\%}{\text{SED}_{37\%}} \times 3600 \quad (5)$$

式中, c_0 是 DM SO 初始浓度 (mmol/L), η 是去除率 (%)。

DM SO 降解产物选择性如式 (6)。

$$\text{选择性} = \frac{c_i (\text{或 } 1/2c_{\text{HCHO}})}{c_0 - c} \times 100\% \quad (6)$$

式中, c_i , c_0 , c_{HCHO} 分别为 DM SO 第 i 种产物、HCHO 的浓度 (mmol/L)。

2 结果与分析

2.1 电导率对放电功率、活性物质产率和 DM SO 降解的影响

电导率是影响脉冲高压放电的重要因素。因为电导率表征溶液的导电能力、离子强度, 即改变了反应器的放电负载, 因此它影响液相脉冲高压放电的放电功耗, 活性物质的产生。

图 2 为不同电导率下单脉冲功率随高压放电时间的变化。当电导率为 0.72 μS/cm (蒸馏水) 时, 单脉冲高压放电功率时间呈阻尼振荡减小, 当电导率 > 170 μS/cm 时, 单脉冲高压放电的脉宽受到压缩, 放电时间 < 10 μs 且随电导率增加, 峰值单脉冲功率增加, 单脉冲高压放电功率曲线逐渐被压缩到一极限渐进线。峰值单脉冲功率随电导率增加是由于增加电导率增加了水样的导电性, 脉冲高压电能更容易以电解质电流的形式流过电极, 以热量的形式耗散在水中。单脉冲高压放电功率曲线被压缩到一极限渐进线是由于脉冲高压电极的玻璃绝缘体限制电极表面的电流密度到一极限值, 即使增加电导率, 单脉冲功率的增加也不显著。

电导率是影响流光放电反应器负载阻抗的重要参数, 因而它影响液相高压放电活性物质的产率和

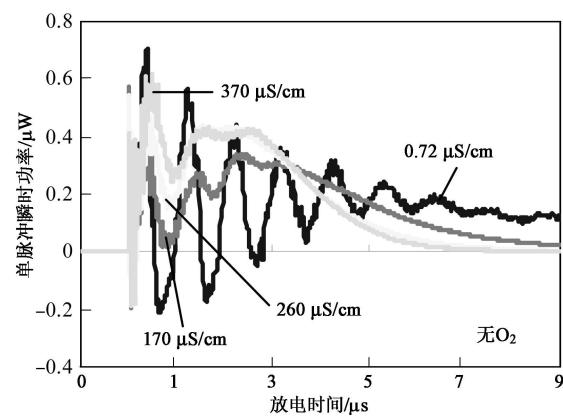


图 2 电导率对单脉冲功率的影响

Fig. 2 Influence of conductivity on single pulse power

有机污染物的去除效果。Joshi 等^[7]的研究表明, 液相高压放电在水中产生较稳定的 H₂O₂。图 3 为电导率对液相高压放电 H₂O₂ 产率的影响。电导率从 0.72 μS/cm 提高到 372 μS/cm, H₂O₂ 生成表观速率常数从 5.05×10^{-4} mol/(L·s) 下降到 1.08×10^{-4} mol/(L·s)。

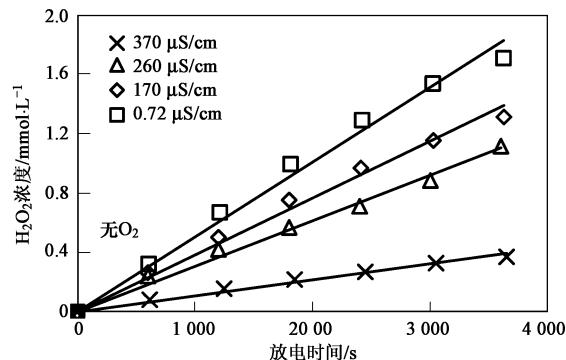


图 3 电导率对 H₂O₂ 生产的影响

Fig. 3 Influence of conductivity on H₂O₂ production

电导率对高压放电 DM_{SO} 降解的影响见图 4。从中可见, 溶液电导率从 0.72 μS/cm 增加到 150 μS/cm 时, 高压放电 30 min 时, DM SO 降解率由 48% 下降到 21%。这是因为溶液电导率的增加减少了液相高压放电所产活性物质的数量, 从而对 DM SO 的降解减弱。

2.2 加入 Fe(II) 和 O₂ 流量对液相高压放电降解二甲基亚砜的影响

Sun 等^[8]发现通入 O₂ 条件下液相脉冲高压放电去除苯酚的效果好于未通 O₂ 的情况, 并推断通入 O₂ 产生了 O₃。液相高压放电产生较稳定活性物质为 H₂O₂(如图 3), 加入 Fe(II) 能进一步释放 H₂O₂

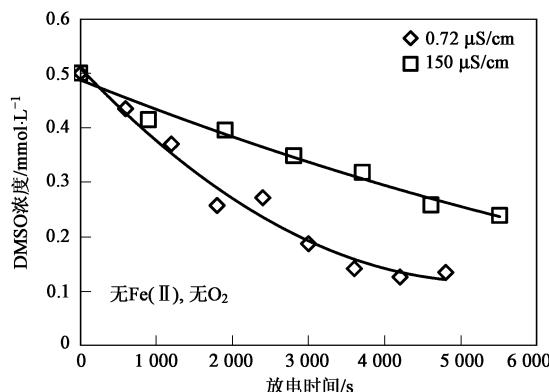


图 4 电导率对液相高压放电 DMSO 降解的影响

Fig 4 Influence of conductivity on DM SO degradation by liquid-phase high voltage discharge

的氧化潜能。因此,研究考察了加入 Fe(II)和 O₂ 流量对液相高压放电降解 DMSO 的影响,如图 5 与图 4 对比,相近电导率条件下,未通 O₂,没有 Fe(II),液相高压放电 30 min 时,0.50 mmol/L 的 DMSO 浓度降为 0.40 mmol/L(图 4),加 Fe(II)时降为 0.10 mmol/L(图 5),说明 Fe(II)的加入对 DMSO 降解有促进作用,这可以归结为 Fe(II)与放电产物 H₂O₂发生了 Fenton 反应。此外,pH 为 5.32,相同电导率条件下,加入 Fe(II),液相高压放电 30 min 未通 O₂ 时 0.50 mmol/L 的 DMSO 浓度降为 0.10 mmol/L,O₂ 流量 20 mL/min 时降为 0.15 mmol/L,O₂ 流量 200 mL/min 时降为 0.30 mmol/L,说明增加 O₂ 流量对 Fe(II)催化液相高压放电降解 DMSO 有阻碍作用。这与 Sun 等^[8]未加 Fe(II),通入 O₂ 下液相等离子对苯酚处理效果好的结果不同。这是因为 O₂ 从皮下注射针头顶端进入水样时减弱了液相高压放电的强度,有气相放电发生,产生 H₂O₂ 与产生 O₃ 的过程是竞争关系,产生 O₃ 同时降低了 H₂O₂ 的产率^[9]。因此,由 Fenton 反应得到的 ·OH 减少,从而阻碍了 DMSO 降解。Wu^[10]研究了 Fe(II) / O₃ 体系对有机颜料的脱色,发现 pH 为 4 时 Fe(II) / O₃ 脱色效果好于单独 O₃,而 pH 为 7 时正好相反。本研究在 pH 为 5.32 时未观察到 Fe(II) / O₃ 体系对 DMSO 降解的强化,这可归结为 O₃ 在 pH 为 5.32 时已不能被 Fe(II)有效催化。另外,Gymonpr 等^[9]研究了 FeSO₄ 和 KCl 分别存在条件下液相脉冲电晕放电 60 min 通 O₂ 产 O₃ 的情况,所得 O₃ 浓度两者之差在试验误差以内,也说明 Fe(II)未被 O₃ 氧化。Keenan 等^[11]研究了溶解氧充足条件下 O₂ 通过单电子传递体系氧化 Fe(II)产氧化剂氧化甲醇的研究,发现产

物甲醛只在 pH > 6 时才能被检测到,pH 值低于 5.5 时 Fe(II)浓度的半衰期长于 450 h,在酸性条件下甚至几乎恢复到初始浓度。本研究体系的 pH 值为 5.32,因此,有理由推断 O₂ 对 Fe(II)的氧化可以忽略不计。由此,通入 O₂ 对本研究体系中的 Fe(II)的影响可以忽略不计。此外,由图 5 也可以看出 O₃ 的生成没有弥补 H₂O₂ 减少所造成的 DMSO 降解降低,除了因为气液传质阻力的影响外,还因为 DMSO 与 O₃ 反应的速率常数 [0.4162 L/(mol·s)^[12]] 远低于与 ·OH 的反应速率常数 [6.60 × 10⁹ L/(mol·s)^[13]],故 DMSO 降解主要归结为液相高压放电引起的 Fenton 作用。

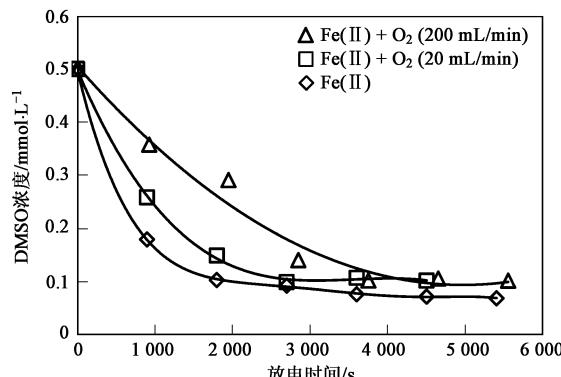


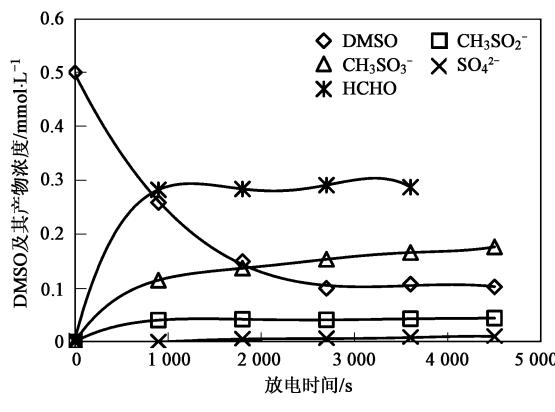
图 5 Fe(II)和 O₂ 对液相高压放电降解 DMSO 的影响

Fig 5 Influence of adding Fe(II) and O₂ on DMSO degradation by liquid-phase streamer discharge

2.3 液相高压放电 Fenton 催化降解 DMSO 及其生成产物

Lee 等^[14]研究了 UV / H₂O₂ 体系对 DMSO 的降解机制,UV / H₂O₂ 体系产生的主要活性物质为 ·OH, ·OH 降解 DMSO 的主要中间产物为甲烷亚磺酸根 (CH₃SO₂⁻)、甲烷磺酸根 (CH₃SO₃⁻)、硫酸根 (SO₄²⁻) 和甲醛 (HCHO)。液相高压放电在水中也产生 ·OH、HO₂[·] 等^[15-16]。图 6 为液相高压放电 Fe(II)催化条件下 DMSO 及其产物浓度随放电时间的变化。高压放电约 45 min 时, DMSO 降解曲线出现拐点,之后曲线趋于平衡,浓度维持在 0.1 mmol/L 左右,降解率 80%。中间产物 CH₃SO₂⁻ 浓度前 15 min 增加显著,后略有降低,60 min 时浓度约为 0.04 mmol/L。CH₃SO₃⁻ 浓度前 15 min 增加显著,后缓慢增加,60 min 时浓度约为 0.17 mmol/L。SO₄²⁻ 浓度曲线高压放电 75 min 只有少量增加,浓度约为 0.01 mmol/L。HCHO 浓度前 15 min 快速增加,后趋于稳定,60 min 时浓度约为 0.29 mmol/L。这说明

DM SO的主要降解产物为 CH_3SO_3^- 和HCHO。另外, DM SO分子含2个C原子, 中间产物 CH_3SO_2^- 和 CH_3SO_3^- 含1个C原子, 所以, 每生成1 mol CH_3SO_2^- 或 CH_3SO_3^- 应有1 mol的C转移到碳氢化合物中, 而 CH_3SO_2^- 和 CH_3SO_3^- 摩尔数之和与HCHO生成摩尔数之比约0.65(图6), 说明存在其他含1个C原子的含硫产物生成。



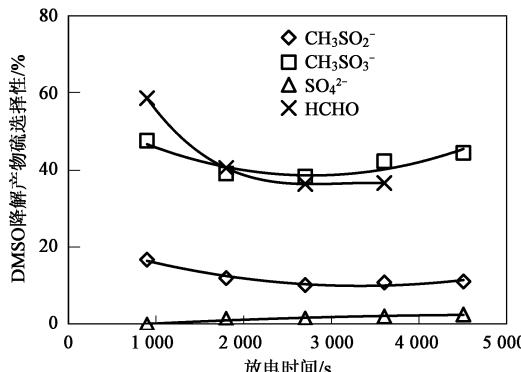
电导率 $160 \mu\text{S}/\text{cm}$, pH 5.32, $\text{Fe}(\text{II}) = 0.6 \text{ mmol/L}$, $\text{O}_2 = 20 \text{ mL}/\text{m in}$

图6 DM SO及其产物浓度随液相高压放电时间的变化

Fig. 6 Concentrations of DM SO and its Fenton assisted-streamer discharge produced intermediates as a function of discharge time

图7为DM SO降解产物选择性随高压放电时间的变化。 CH_3SO_2^- 的选择性为10%~17%, CH_3SO_3^- 为38%~48%, SO_4^{2-} 为1.5%~2.6%, HCHO为40%~60%。

由上分析可知, 液相高压放电45 min后催化降解DM SO的主要产物为 CH_3SO_3^- 和HCHO, 即使



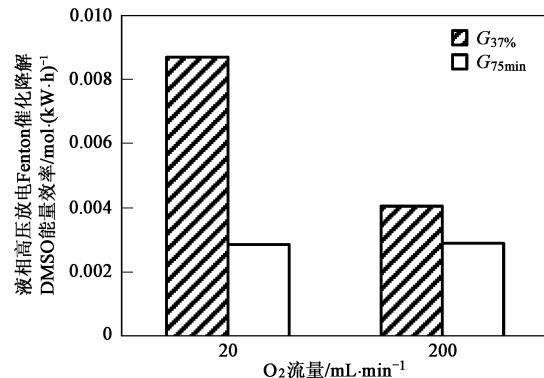
电导率 $160 \mu\text{S}/\text{cm}$, pH 5.32, $\text{Fe}(\text{II}) = 0.6 \text{ mmol/L}$, $\text{O}_2 = 20 \text{ mL}/\text{m in}$

图7 产物硫选择性随高压放电时间的变化
Fig. 7 Selectivities of intermediates containing S element as a function of discharge time

DM SO浓度已经下降80%且趋于稳定, 它们的浓度也没有下降, 说明 CH_3SO_3^- 进一步转化为 SO_4^{2-} 和HCHO进一步转化为 CO_2 的反应缓慢, 成为DM SO矿化的限制步骤。但HCHO易于生物处理, 由HCHO选择性40%~60%可推知 $\text{Fe}(\text{II})$ 催化液相高压放电45 min后DM SO水样的可生化性至少可提高32%~48%。

2.4 高压放电Fenton催化降解DM SO能量效率

通 O_2 条件下液相脉冲高压放电Fenton催化降解DM SO能量效率如图8。液相高压放电Fenton催化不同 O_2 流量条件下 $G_{37\%}$ 之比为2.14:1, $G_{75\text{min}}$ 之比为0.99:1, $G_{37\%}/G_{75\text{min}}$ (O_2 流量20, 200 mL/m in)分别为3.03和1.40由此可见, 当DMSO浓度下降到一较低水平时, 高压放电 $\text{Fe}(\text{II})$ 催化降解DM SO的效果已不显著。最高能量效率按 $G_{37\%}$ 能量效率计为0.0087 mol/(kW·h)。



电导率 $160 \mu\text{S}/\text{cm}$, pH 5.32, $\text{Fe}(\text{II}) = 0.6 \text{ mmol/L}$

图8 高压放电Fenton催化降解DMSO的能量效率

Fig. 8 Energy efficiency of liquid phase discharge degradation of DMSO assisted by Fenton catalysis

3 DM SO降解机制

液相脉冲高压放电在水中产生的活性物质有

- OH 、 $\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$ 、 H_2O_2 等, $\text{Fe}(\text{II})$ 能与 H_2O_2 反应产生
- $\text{OH}^{[17, 18]}$ 。故DM SO降解的主要活性物质为 $\cdot\text{OH}$ 。

$\cdot\text{OH}$ 与DM SO快速反应为极不稳定的中间自由基 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{OH})^\bullet$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{OH})^\bullet$ 迅速分解为 CH_3^\bullet 和 CH_3SO_2^- ^[13], 产生的 CH_3^\bullet 能够与水中溶解氧结合成过氧甲基自由基 $(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)$, 进而转化为HCHO。

CH_3SO_2^- 被 $\cdot\text{OH}$ 转化到 CH_3SO_3^- 在溶解氧存在条件下经历了一系列循环氧化链反应。链式反应传递载体有甲磺酰基($\text{CH}_3\text{SO}_2^\bullet$)、过氧甲磺酰基 $[\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO}^\bullet]$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^\bullet$ ^[14]。

Lee等^[14]假设了CH₃SO₃⁻与·OH反应产甲醛的路径。·OH从CH₃SO₃⁻提取H生成·CH₂SO₃⁻。·CH₂SO₃⁻在溶解氧存在条件下转变为不稳定的·O₂CH₂SO₃⁻,继而转变为HCHO、HSO₃⁻。HSO₃⁻又能与H₂O₂反应成SO₄²⁻^[19]。

综上所述,液相等离子体联用催化剂在处理水中有机物时显示了良好的降解效果,但它也存在问题,液相等离子体的产生范围小,活性自由基·OH易于失活。解决途径有开发新型均相催化或非均相催化体系以进一步释放较稳定活性物质H₂O₂的氧化潜能;结合其他高级氧化技术如O₃、O₃/UV、O₃/TiO₂/UV等增加活性物质的数量;另外,发展液电脉冲电弧等离子技术以同时引入强紫外光、强冲击波和超临界水等氧化手段^[20-21]。

4 结论

(1)脉冲高压电极侧壁绝缘使单脉冲功率随电导率增加有一极限值。

(2)溶液电导率和氧气流量对DM SO降解起阻碍作用,Fe(II)对液相高压放电降解DM SO起Fenton催化作用。

(3)液相高压放电 Fenton催化降解DM SO的降解率在高压放电45min时为80%,DM SO溶液的可生化性至少可提高32%~48%,最大能量效率按G_{37%}计为0.0087mol/(kW·h)。

参考文献:

- [1] Faungnawakij K, Sano N, Charinpanitkul T, et al Modeling of experimental treatment of acetaldehyde-laden air and phenol containing water using corona technique [J]. Environ Sci Technol 2006, **40**(5): 1622-1628
- [2] Sun B, Sato M, Clements S J Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution [J]. Environ Sci Technol 2000, **34**(3): 509-513.
- [3] Locke R B, Sato M, Sunkar P, et al Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment [J]. Ind Eng Chem Res 2006, **45**(3): 882-905.
- [4] Koito T, Tekawa M, Toyoda A. A novel treatment technique for DMSO wastewater [J]. IEEE Trans Semicond Manuf 1988, **11**(1): 3-8
- [5] Park S J, Yoon T I, Bae J H, et al Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulfoxide from the semiconductor industry [J]. Process Biochem, 2001, **36**(6): 579-589.
- [6] Eisenberg M G. Colorimetric determination of hydrogen peroxide [J]. Ind Eng Chem Anal Ed 1943, **15**(5): 327-328.
- [7] Joshi A A, Locke R B, Arce P, et al Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution [J]. J Hazard Mater 1995, **41**(1): 3-30.
- [8] Sun B, Sato M, Clements S J Use of a pulsed high voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution [J]. J Phys D: Appl Phys 1999, **32**(15): 1908-1915
- [9] Glynnor R D, Finney CW, Clark JR, et al Suspended activated carbon particles and ozone formation in aqueous phase pulsed corona discharge reactors [J]. Ind Eng Chem Res 2003, **42**(21): 5117-5134
- [10] Wu C. Decolorization of C.I. reactive red 2 by ozonation catalyzed by Fe(II) and UV [J]. React Kinet Catal Lett 2008, **93**(1): 35-42.
- [11] Keenan R C, Sedlak L D. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zerovalent iron and oxygen [J]. Environ Sci Technol 2008, **42**(4): 1262-1267.
- [12] Wu J J, Muniganandham M, Chen H S. Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes [J]. J Hazard Mater 2007, **149**(1): 218-225.
- [13] Weltwisch D, Janata E, Asmus K. Primary processes in the reaction of ·OH radicals with sulphoxides [J]. J Chem Soc Perkin Trans 1980, **2**(1): 146-153
- [14] Lee Y, Lee C, Yoon J. Kinetics and mechanisms of DM SO (dimethylsulfoxide) degradation by UV-H₂O₂ process [J]. Water Res 2004, **38**(10): 2579-2588
- [15] Sahn iM, Locke R B. Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors [J]. Ind Eng Chem Res 2006, **45**(17): 5819-5825.
- [16] Sahn iM, Locke R B. Quantification of reductive species produced by high voltage electrical discharges in water [J]. Plasma Process Polym, 2006, **3**(4-5): 342-354
- [17] Walling C, Goosen A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide Effect of organic substrates [J]. J Am Chem Soc 1973, **95**(9): 2987-2991
- [18] Zepp G R, Faust C B, Holgne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photoFenton reaction [J]. Environ Sci Technol 1992, **26**(2): 313-319.
- [19] McArdle J V, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH [J]. J Phys Chem, 1983, **87**(26): 5425-5429.
- [20] Willberg M D, Lang S P, Hochmair H R, et al Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloraniline, and 2,4,6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor [J]. Environ Sci Technol 1996, **30**(8): 2526-2534
- [21] Ching K W, Colussi J A, Sun J H, et al Escherichia coli disinfection by electrohydraulic discharge [J]. Environ Sci Technol 2001, **35**(20): 4139-414