

ORIGINAL ARTICLE

## 과황산의 열적활성화 및 염소계용제의 산화분해

장하이룡 · 권희원 · 최정학<sup>1)</sup> · 김영훈\*

안동대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>부산가톨릭대학교 환경공학과

### Oxidation of Chloroethenes by Heat-Activated Persulfate

Hailong Zhang, Hee-Won Kwon, Jeong-Hak Choi<sup>1)</sup>, Young-Hun Kim\*

Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

<sup>1)</sup>Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

#### Abstract

Oxidative degradation of chlorinated ethenes was carried out using heat-activated persulfate. The activation rate of persulfate was dependent on the temperature and the activation reaction rate could be explained based on the Arrhenius equation. The activation energy of persulfate was 19.3 kcal/mol under the assumption that the reaction between the sulfate radical and trichloroethene (TCE) is very fast. Activation could be achieved at a moderate temperature, so that the adverse effects due to high temperature in the soil environment were mitigated. The reaction rate of TCE was directly proportional to the concentration of persulfate, indicating that the remediation rate can be controlled by the concentration of the injected persulfate. The solution was acidized after the oxidation, and this was dependent on the oxidation temperature. The consumption rate of persulfate was high in the presence of the target organic, but the self-decomposition rate became very low as the target was completely removed.

**Key words** : Persulfate, Oxidation, Heat activation, Chlorinated organic compounds

#### 1. 서론

산업화의 결과로 공업지역의 토양은 다양한 오염물질로 오염되어 있다. 특히 다양한 유기물질로 오염되어 있는 경우 그 복원방법의 선택이 중요하다. 자연기원의 오염물질 또는 비교적 독성이 낮은 석유계 유기물질의 경우 생물학적 처리가 가능하다. 그러나 독성이 높은 석유계유기물질이나 산업적 목적에 맞게 합성된 유기물질의 경우 미생물에 의한 분해가 용이하지 않은 경우가 많다. 특히 유기물질이 염소로 치환

된 경우 고온에서도 연소되지 않는 등의 화학적 장점을 얻을 수 있으나 독성이 강해지는 문제점도 있어 환경에 유출될 경우 악영향이 크다. 대표적인 염소계 유기물질은 염화에텐으로 삼염화에텐(Trichloroethene, TCE), 사염화에텐(Tetrachloroethene, PCE) 등이 있으며 TCE와 PCE는 우수한 성능을 보유한 유기용제로 사용되어 왔다. 대부분의 염소계 유기용제는 비중이 1보다 커 토양환경에 유출될 경우 지하수위 밑으로 가라앉고, 물에 대한 용해도가 낮아 일반적인 복원공법으로 제거하기가 어렵다. 수환경에서 흔히 사용되는

Received 5 July 2017; Revised 19 September, 2017;

Accepted 29 September, 2017

\*Corresponding author: Young-Hun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea  
Phone: +82-54-820-5818  
E-mail: youngkim@andong.ac.kr

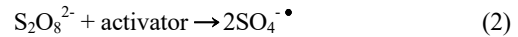
The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고도산화법(Advanced Oxidation Processes, AOPs)과 유사한 원위치 화학적 산화법(In-Situ Chemical Oxidation, ISCO)은 토양 및 지하수 환경에서 유기오염물질의 처리를 위하여 가장 유용하게 사용되는 복원공법 가운데 하나이다(Interstate Technology and Regulatory Council, 2005; Huling and Pivetz, 2006; Liang and Su, 2009; Diaz et al., 2010; Tsitonaki et al., 2010; Zhao et al., 2010; Mora et al., 2011). ISCO는 생물학적 처리법에 비해 일반적으로 처리속도가 매우 빠르며, 우수한 분해효율을 보여준다. 국토가 좁고 인구밀도가 높아 오염토지의 신속한 복원이 요구되는 대한민국에서는 경제성을 가지는 기술로 평가될 수 있다. 석유계 유기물질 및 고독성 유기물질에도 폭넓게 적용 가능하여 다양한 오염물질에 의해 오염된 복합오염토양에 쉽게 적용할 수 있는 기술로 평가된다.

ISCO에 사용되는 산화제로는 과망간산(MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 과황산(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) 등이 대표적이며(ITRC, 2005; Huling and Pivetz, 2006; Diaz et al., 2010; Tsitonaki et al., 2010; Mora et al., 2011), 각 산화제들은 토양·지하수환경에서 다양한 특성을 가지고 있다. 과망간산의 경우 토양환경에서 안정성이 매우 높아 쉽게 분해되지 않는 장점을 가지지만 비교적 낮은 반응성으로 인하여 처리가능 오염물질의 범위가 제한된다. 오페수의 고도산화처리공법에 많은 적용사례가 있는 과산화수소/촉매(Fenton's reagent) 반응의 경우, 산화력이 매우 높은 수산화라디칼(HO<sup>•</sup>)을 생성하여 오염물질의 신속한 분해가 가능하며, 다양한 유기물질에 대한 넓은 적용성을 가지나, 토양에 존재하는 전이금속 또는 주입된 촉매와 반응하여 자분해(self-decomposition)되는 비율이 높아 경제적으로 불리하며 토양 깊이 존재하는 오염물질에 도달하기 어렵다(Jung and Hong, 2005). 이외에도 오존(O<sub>3</sub>)의 경우 폐수의 고도처리에 효과적으로 사용되는 산화제이나 토양 및 지하수환경에서는 기술적 제한요소가 많으며 아울러 설치 및 운영에 타 산화제 대비 매우 낮은 경제성을 가진다. 과황산의 경우 가장 최근에 ISCO에 적용된 산화제로써 과망간산에 비하여 넓은 적용성을 가지며, 과산화수소에 비하여 자분해율이 낮으며 토양 내에서 비교적 안정한 특성을 보여준다. 그리고 분

말형태의 산화제로써 과산화수소, 오존 등에 비하여 취급이 용이하다. 요약하면 과황산은 과망간산보다 반응성이 우수하며, 펜톤시약에 비하여 토양내 안정성이 우수하여 기존 산화제의 토양·지하수 환경에서의 기술적 한계에 효과적으로 대응할 수 있다. 그러나 비교적 적은 수의 연구와 일부 현장 적용 사례만이 보고되고 있어 기술개발을 위한 다양한 연구가 필요하다(ITRC, 2005; Huling and Pivetz, 2006; Tsitonaki et al., 2010; Ahmad et al., 2012; Liu et al., 2012).

과황산은 그 자체로도 강한 산화제(E<sup>0</sup> = 2.01 V)이나(식 1) 활성화반응에 통하여 보다 강력한 산화력을 가지는 활성종(E<sup>0</sup> = 2.5 V)의 발생을 유도할 수 있다(식 2).



위에서 언급한 바와 같이 과황산을 황산라디칼로 변화시키는 것을 활성화(activation)이라 하며 활성화시키는 방법은 다양하다. 과황산은 열, 빛, 염기, 전이금속 등을 이용하여 활성화시킬 수 있으며 이중 토양 환경에서는 열, 염기, 전이금속 등에 의한 방법이 사용될 수 있다. 최근 연구에서 영가철에 의해 과황산의 활성화 반응이 가능함을 발표하였으며, 활성종에 의한 산화반응과 영가철 자체에 의한 환원반응을 동시에 사용할 수 있는 장점이 있어 관심의 대상이 되었다(Merga et al., 1994; Oh et al., 2009; Le et al., 2011; Zhang et al., 2011). 영가철의 경우 염기적 활성화나 열적 활성화에 비해 친환경적이라 할 수 있으며 토양 내에 적용하기 매우 적합한 기술로 평가된다(Le et al., 2011). 열을 이용하는 활성화법은 토양을 가열할 때 많은 에너지가 소요되며 열에 의한 토양의 생태환경에 악영향을 미칠 수 있는 한계점을 가진다. 그러나 활성화효율이 높고 온도를 조절하여 반응속도를 조절할 수 있다는 장점이 있으며, 비교적 낮은 온도에서의 활성화 반응을 통하여 토양환경의 열오염을 예방할 수 있다.

본 연구에서는 과황산의 열적활성화법을 이용하여 가장 대표적인 염소계 유기물질인 PCE, TCE, DCE 등의 분해연구를 수행하였으며 일정한 조건에서 염소계

에텐의 분해특성을 비교하였다. 염소의 치환정도에 따른 반응성을 비교하고, 온도에 따른 분해특성을 비교하였다. 또한 과황산의 주입량에 따른 분해효율을 비교 평가하였다. 종합적으로 토양환경에서 열적활성화법의 단점을 최소화하고 적용가능성을 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료 및 실험방법

본 연구에서는 삼염화에텐(Trichloroethene,  $\geq 99.5\%$ , ACS reagent), 사염화에텐(Tetrachloroethene,  $\geq 99.0\%$ , ACS reagent), 그리고 3종의 이염화에텐(1,1-Dichloroethene, 99%, cis-1,2-Dichloroethene, 97%, trans-1,2-Dichloroethene, 98%)을 분해대상물질로 하여 실험을 수행하였으며 모두 시그마-알드리치로부터 구매하여 사용하였다. 과황산나트륨(Sodium persulfate,  $\geq 98\%$ , Reagent grade, Sigma-Aldrich)을 과황산 시약으로 사용하였으며, 용액 중 과황산 이온을 정량하기 위하여 요오드화칼륨(99.5%, Extra Pure, Daejung)과 탄화수소나트륨(99.0%~100.5%, Extra Pure, Daejung)을 이용하여 발색시약을 제조하였다. 사용된 모든 시약은 추가 정제 없이 사용되었으며, 실험용액은 1차 증류수를 이용하여 실험 전 제조하여 사용되었다.

500 mL 부피의 암갈색 병을 반응용기로 하였으며, 테프론 코팅된 뚜껑을 사용하였다. 분해대상물질들은 10 mg/L 농도로 주입하였으며, 과황산 나트륨은 조건에 따라 1-10 mM의 농도로 주입하였다. 반응용기를 충분히 교반하여 용액을 균질화 한 뒤 항온수조(CT-HWB, Coretech)를 이용하여 열적활성화 반응을 유도하였다. 시료는 유리 실린지를 이용하여 분취하였으며, hexan을 용매로 하여 액-액 추출법(Liquid-liquid extraction method)으로 추출하여 분석하였다.

### 2.2. 분석방법

삼염화에텐, 사염화에텐, 그리고 3종의 이염화에텐은 모두 가스크로마토그래피(7890 A, Agilent)를 이용하여 분석하였다. 검출기는 전자포획검출기(Electron Capture Detector, ECD)를 이용하였으며, 컬럼은 Agilent HP-5 (30 m  $\times$  320  $\mu$ m, film 0.25  $\mu$ m)를 사용하였다. 운반가스로 질소(20 mL/min)를 사용하였으

며 Split mode(30:1)에서 분석하였다. 오븐온도는 70°C에서 1분간 머무른 후 140°C까지 분당 20°C 승온하였으며, 140°C에서 6분간 머무르게 하여 분석하였다.

과황산 이온 농도는 분광학적 분석법으로 정량하였으며, 발색시약을 제조하여 사용하였다. 발색시약은 0.2 g의 중탄산염과 4 g의 요오드화칼륨을 증류수 40 mL에 주입하여 제조하였으며, 샘플 100  $\mu$ L를 주입한 뒤, 15분 후에 자외선-가시광선 흡수분광기(UV-3300, Humas)를 사용하여 400 nm 흡수파장에서 측정하였다(Liang et al., 2008).

용액의 pH는 시료채취와 함께 다항목 수질측정기(Orion 3 star, Thermo Scientific)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. TCE를 대상으로 한 온도에 따른 과황산 활성화 평가

수환경에서 활성화반응에 의해 생성되는 황산라디칼과 부가적으로 발생할 수 있는 활성종을 측정하여 정량하는 것은 매우 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 토양·지하수환경에서 발견되는 가장 대표적인 독성 유기물질인 TCE를 대상으로 분해반응을 일으켜 온도에 따른 과황산의 활성화 정도를 평가하고자 하였다. Fig. 1에 나타낸 결과와 같이 활성화 온도를 50-80°C 사이에서 변화시켰을 때 활성화 온도가 높을수록 TCE의 분해속도가 빠른 것을 알 수 있다. 80°C에서는 10여분 만에 주입된 TCE의 98% 이상이 분해되었으며, 반응 30분경과 시 검출한계 이하로 농도가 감소한 것을 알 수 있다. 활성화 온도가 낮을수록 TCE의 분해반응속도는 느려지며 50°C에서는 반감기가 약 20분이며 120분이 경과하여 98%이상의 분해가 이루어졌다. 이는 활성화정도가 온도의 함수이며 고온에서 보다 빠른 활성화반응과 이에 연결된 분해반응도 빠르게 일어나는 것을 보여준다. 일반적으로 토양·지하수 환경에서는 오염의 확산 및 노출에 상당한 시간이 요구되므로 하·폐수처리시설과 달리 지중(in-situ)에서 처리를 유도하거나 굴착 후 지상(ex-situ) 처리하는 경우에도 비교적 긴 처리시간을 확보할 수 있다. 그러므로 비교적 높은 온도를 유지하여 수분-수심분의

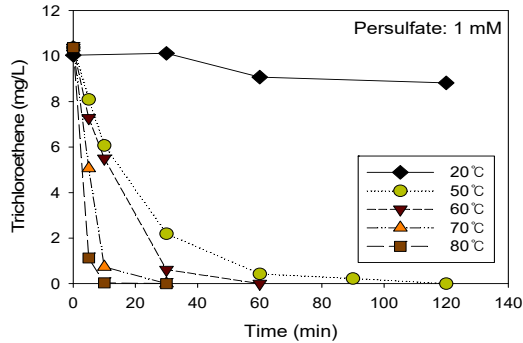


Fig. 1. Oxidative degradation of TCE by heat activated persulfate upon the varied temperature.

빠른 분해반응을 완성할 수도 있지만 50°C 이하의 온도를 유지하여 토양 및 지하수생태계에 최소의 영향을 미치면서 비교적 느린 활성화를 유도하여 오염물질의 산화분해 반응을 유도할 수 있다.

열적활성화에 의한 TCE의 분해반응은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 유사일차반응(pseudo-first order reaction)을 따르고 있다. 이는 오염물질의 분해속도가 그 물질의 수용액 중의 농도에 비례하는 것을 의미한다. 각 온도에 대한 유사일차반응 속도상수는 Table 1과 같이 확인되었으며 각 반응에서  $R^2$ 는 0.93-0.99로 비교적 높게 계산되었다. TCE의 분해는 주로 과황산에서 생성된 황산라디칼 등 활성종에 의한 것이므로 유사일차반응이 일관되게 유지되기 위해서는 과황산의 양이 충분하고 열적으로 활성화되어 제공되는 활성종의 농도가 비교적 일정하게 유지되어야 한다. 그러므로 50-80°C에서는 유사일차반응이 일관되게 유지되고 있어 공학적 적용에 이러한 속도상수를 이용한 계산이 가능하고 신뢰성이 높음을 보여준다.

활성화 온도와 TCE 분해속도의 관계는 대수적으

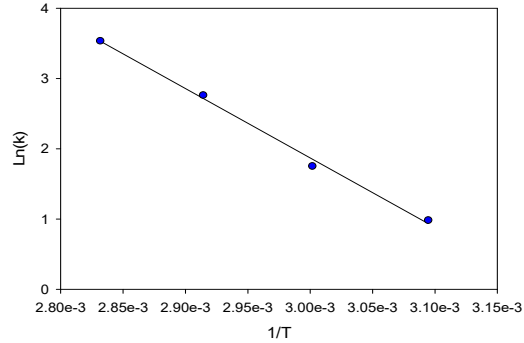


Fig. 2. Correlation between rate constant and temperature (Arrhenius plot).

로 비례하며, 반응속도는 온도와 직선적 상관관계에 있음을 확인하였다. 이러한 관계는 식 (3)과 같이 아레니우스 식(Arrhenius equation)으로 표현이 가능하며 활성화 에너지를 가지는 반응에서 관찰되는 현상이다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

여기서  $k$ 는 반응속도상수,  $A$ 는 빈도인자,  $E_a$ 는 활성화에너지,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이다. 생성된 라디칼이 오염물질의 분해에 바로 사용되고 라디칼의 높은 반응경향을 고려하여 TCE의 분해속도를 황산라디칼의 생성속도로 가정할 경우 본 연구의 결과로부터 활성화 반응의 활성화 에너지 계산이 가능하다. 아레니우스 식에 의한 활성화 에너지( $E$ )는 19.3 kcal/mole으로 계산되었다.

Fig. 3은 각 반응조건에서 용액의 pH변화를 측정된 결과이다. 반응이 진행됨에 따라 용액의 pH는 낮아지며 이러한 경향은 반응온도가 높을수록 더 크다. 80°C

Table 1. Decomposition rate constants of TCE at varied reactor temperature

Temp. (°C)	$k$ (hr <sup>-1</sup> )	$R^2$
50	2.68	0.98
60	5.79	0.99
70	15.89	0.93
80	34.39	0.98

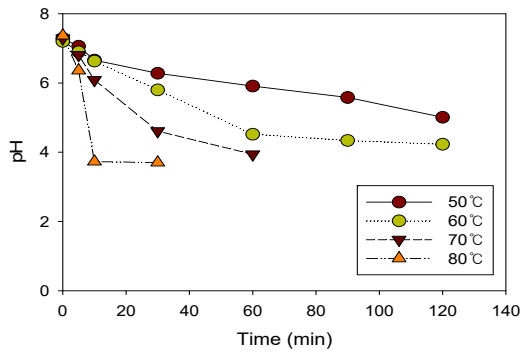


Fig. 3. pH variation of the oxidation reaction with heat activated persulfate.

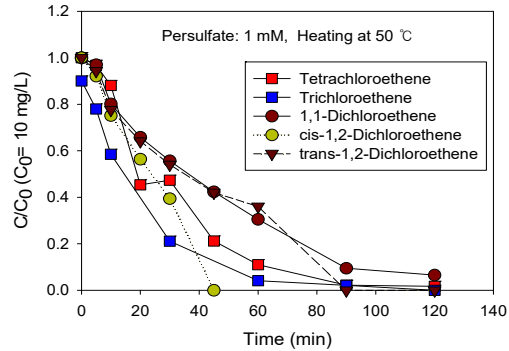


Fig. 4. Oxidative degradation of chlorinated ethenes by the heat activated persulfate.

에서 활성화반응이 일어날 경우 4이하로 급격히 낮아진 후 유지되는 경향을 보이고 있으며 80℃보다 낮은 온도에서는 pH가 낮아지는 경향이 완만하며 이러한 경향은 토양·지하수환경에 미치는 경향을 고려할 때 낮은 온도에서 그 악영향이 작을 것으로 예상되며 온도에 의한 경향과 일치하여 토양·지하수 오염복원에는 가능한 낮은 온도를 사용하여 열적활성화를 유도하는 것이 유리하다.

3.2. 염소계 에텐(PCE, TCE, 1,2-cis-DCE, 1,2-trans-DCE, 1,1-DCE)의 분해특성

PCE와 TCE는 화학적 물리적 성질이 매우 유사한 물질이며 PCE는 TCE를 대체하여 사용된 물질이다. DCE는 용제로 사용되기도 하지만 PCE와 TCE의 분해산물로 생성되는 물질이다. 다수의 생물학적 분해 연구나 물리화학적 연구에서 PCE와 TCE와 함께 주된 분해연구의 대상오염물질이다. 본 연구에서도 각 물질의 분해속도를 50℃의 활성화조건에서 측정하였

다 (Fig. 4, Table 2). 5종의 분해대상오염물질은 모두 유사일차반응에 비교적 잘 따르고 있다. 분해속도를 비교해 보면 TCE와 PCE가 가장 높은 분해속도상수를 가지며 DCE는 비교적 낮은 분해속도를 가진다. DCE 이성질체 가운데 cis-1,2-DCE가 가장 높은 분해속도를 가지며 trans-1,2-DCE가 가장 낮은 분해속도를 보이고 있다. 전체적으로 분해반응속도는 유사한 경향이며 염소계 에텐이 공존할 경우 과황산의 활성화반응에 의해 모두 유사한 속도로 분해될 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 과황산의 주입량에 따른 활성화 효율 평가

과황산에 의한 분해반응에서 반응속도를 조절할 수 있는 가장 쉬운 방법 중의 하나는 반응물질의 농도를 조절하는 것이다. 본 연구에서도 과황산의 농도를 변화시키면서 분해반응속도를 측정하였다. Fig. 5에 보는 바와 같이 과황산의 농도가 증가할수록 분해반응속도가 증가한다. 다양한 과황산의 농도변화에서

Table 2. Decomposition rate constants of chlorinated ethenes by the heat activated persulfate

Target compound	k (hr <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Tetrachloroethene	2.27	0.97
Trichloroethene	2.68	0.98
1,1-Dichloroethene	1.44	0.98
cis-1,2-Dichloroethene	1.90	0.99
trans-1,2-Dichloroethene	1.05	0.98

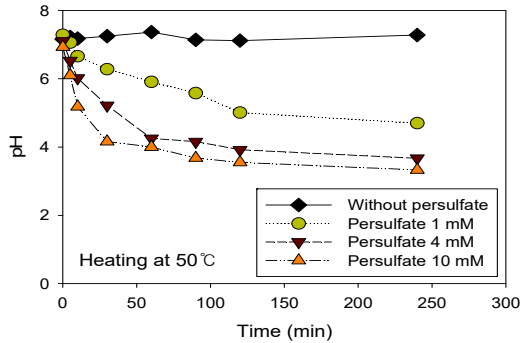


Fig. 5. Degradation of TCE at varied persulfate concentration, activated at 50°C.

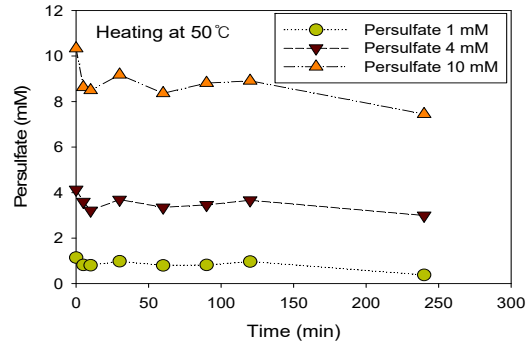


Fig. 6. Consumption of persulfate in the TCE degradation reactions.

앞에서 설명한 바와 같이 유사일차반응으로 잘 설명된다. 각 반응조건에 대한 분해반응속도상수는 Table 3에 요약하였다. 반응속도상수는 과황산의 농도에 비례하며 상관관계에서 기울기는 2.63이며 직선적 상관관계에 대한 R<sup>2</sup>는 0.99이다. 본 연구에서 시험한 바와 같이 10 mM 이하의 과황산농도 범위에서는 반응속도가 산화제의 농도에 비례하므로 실제 공법적용에서는 산화제의 농도조절로 복원공정의 속도를 조절할 수 있다.

화학적 산화공정을 이용한 토양·지하수오염복원에서 산화제의 소모량은 해당 공정의 경제성평가에서 가장 중요한 요인 중의 하나이다. 서론에서 언급한 바와 같이 과황산은 과산화수소에 비해 자분해속도가 낮으며 토양환경에서 비교적 오래 보존될 수 있다. 본 연구에서는 50°C에서 TCE의 분해반응에서 각 농도별 과황산 소모량을 측정하였다(Fig. 6). TCE가 분해되는 초기 30분에 과황산의 대부분이 소모되며 그 이후에는 분해속도가 매우 느린 것을 알 수 있다. 이는 토양 및 지하수 환경의 복원에 있어서 매우 긍정적 요소이며 최소한 수시간-수일간 유지될 수 있음을 의미

한다.

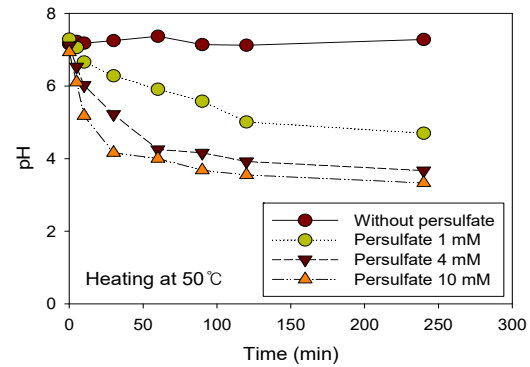


Fig. 7. pH variation of the oxidation reaction with varied persulfate concentration.

#### 4. 결론

본 연구에서는 과황산의 열적활성화공정을 이용해 PCE, TCE, cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE, 1,1-DCE 등을 대상으로 산화분해특성연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

Table 3. Decomposition rate constants of TCE at varied persulfate concentration

Persulfate (mM)	k (hr <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	2.68	0.98
4	9.05	0.99
10	26.05	0.92

1) 과황산은 선행연구에 의해 알려진 바와 같이 열에 의해 성공적으로 활성화되며 활성화 정도는 온도의 함수이다. 활성화반응은 비교적 낮은 온도에서도 가능하여 지하수 토양의 생태환경의 교란 등 부작용을 최소화하면서 활성화반응의 유도가 가능함을 증명하였다. 라디칼과 TCE의 반응속도가 매우 빠르다는 가정 하에 활성화 반응의 활성화에너지는 약 19.3 kcal/mole이다.

2) 연구된 5개의 염소계에텐에 대한 모두 유사 1차 반응이며, 반응속도는 가장 느린 것에 대하여 가장 빠른 경우 약 2.6배 이내이며 반응 시 용액의 pH는 모두 산성조건으로 변화하였다.

3) 산화공정에서 과황산의 농도에 대해 반응속도는 직선적으로 증가하며 과황산의 주입속도에 따라 복원속도가 조절될 수 있음을 보여주었다.

4) 과황산은 반응물질이 존재하는 경우에만 빠르게 소모되었으며, 분해대상물질이 존재하지 않을 경우 자분해 속도가 매우 느려 수시간-수일간 반응성을 유지할 수 있다.

### 감사의 글

이 논문은 2015학년도 안동대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

### REFERENCES

- Ahmad, M., Teel, A. L., Furman, O. S., Reed, J. I., Watts, R. J., 2012, Oxidative and reductive pathways in iron-ethylenediaminetetraacetic acid-activated persulfate systems, *J. Environ. Eng.*, 138(4), 411-418.
- Diaz, K. E. M., Martire, D. O., Gonzalez, M. C., Rosso, J. A., 2010, Degradation of the herbicides clomazone, paraquat, and glyphosate by thermally activated peroxydisulfate, *J. Agric. Food Chem.*, 58(24), 12858-12862.
- Goi, A., Viisimaa, M., Karpenko, O., 2012, DDT-contaminated soil treatment with persulfate and hydrogen peroxide utilizing different activation aids and the chemicals combination with biosurfactant, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 15(1), 41-52.
- Huling, S. G., Pivetz, B. E., 2006, In-situ chemical oxidation, EPA, Engineering Issue, 600/R-06/072.
- ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2005, Technical and regulatory guideline, Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, 2nd ed., <http://www.itrcweb.org>.
- Jung, K. M., Hong, S. K., 2005, Removing organic contaminants from the leachate using fenton's oxidation process, *J. Korean Soc. Environ. Technol.*, 6(3), 179-185.
- Le, C., Wu, J. H., Li, P., Wang, X., Zhu, N. W., Wu, P. X., Yang, B., 2011, Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron, *Water Sci. Technol.*, 64(3), 754-759.
- Liang, C., Huang, C. F., Mohanty, N., Kurakalva, R. M., 2008, A Rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere*, 73, 1540-1543.
- Liang, C., Su, H. W., 2009, Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(11), 5558-5562.
- Liu, C. S., Shih, K., Sun, C. X., Wang, F., 2012, Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate, *Sci. Total Environ.*, 416, 507-512.
- Merga, G., Rao, B. S. M., Mohan, H., Mittal, J. P., 1994, Reactions of OH and SO<sup>4-</sup> with some halobenzenes and halotoluenes: A Radiation chemical study, *J. Phys. Chem.*, 98, 9158-9164.
- Mora, V. C., Rosso, J. A., Martire, D. O., Gonzalez, M. C., 2011, Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70°C, *Chemosphere*, 84(9), 1270-1275.
- Oh, S. Y., Kim, H. W., Park, J. M., Park, H. S., Yoon, C., 2009, Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe<sup>2+</sup>, and zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.*, 168(1), 346-351.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbk, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L., 2010, In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A Review, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 55-91.
- Yargeau, V., Sabri, N., Hanna, K., 2012, Chemical oxidation of ibuprofen in the presence of iron species at near neutral pH, *Sci. Total Environ.*, 427-428, 382-389.

Zhang, C., Wan, J. Q., Ma, Y. W., Wang, Y., Huang, M. Z., Huanjing, 2011, Degradation of azo dye acid orange 7 (AO7) by heat, ZVI and heat/ZVI activated persulfate, Huan Jing Ke Xue, 32(10), 2949-2955.

Zhao, J. Y., Zhang, Y. B., Quan, X., Zhao, Y. Z., 2010, Sodium peroxydisulfate activation by heat and Fe (II) for the degradation of 4-CP, Huan Jing Ke Xue, 31(5), 1233-1238.