

文章编号:1005-0523(2014)06-0114-05

过硫酸盐活化高级氧化技术在污水处理中的应用

李 丽,刘占孟,聂发挥

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:过硫酸盐氧化技术通过作用过程中产生过硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进攻有机污染物,主要用于高浓度、难降解有机污染物的处理,是一种新兴的高级氧化技术,其氧化电位($E_0=2.5\sim 3.1\text{ V}$)比广泛研究的强氧化羟基自由基 $\text{OH}^{\cdot}$ ($E_0=1.8\sim 2.7\text{ V}$)更强。针对目前常用的光、热、过渡金属3种过硫酸盐活化方式,分析了国内外污水处理特点及其应用进展,并指出未来过硫酸盐活化技术的主要研究方向及其技术改进需求。

关键词:高级氧化;硫酸根自由基;过硫酸盐活化技术;污水处理

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

高级氧化技术主要降解有毒难降解有机污染物,利用反应体系产生的强氧化性自由基将水体中有机污染物分解成小分子物质,甚至矿化为 CO_2 、 H_2O 及相应的无机离子,彻底去除污染物。传统高级氧化技术以产生羟基为主要活性物种降解污染物,而过硫酸盐活化技术是产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的一种高级氧化技术之一^[1]。过硫酸盐包括一硫酸盐和二硫酸盐,一般指二硫酸盐,是一种常见的氧化剂^[2]。过硫酸盐在水中电离产生过硫酸根离子,其标准氧化还原电位 E^0 达+2.01 V,分子中含有过氧基-O-O-,所以是较强的氧化剂^[1-3]。硫酸根自由基在中性和酸性水溶液中较稳定,pH>8.5时,硫酸根自由基氧化水或 OH^- 生成羟基自由基,有一个孤对电子,氧化还原电位 $E^0=+2.6\text{ V}$,远高于过硫酸根离子($E^0=+2.01\text{ V}$),与羟基自由基($E^0=+2.8\text{ V}$)接近,具有较强的氧化能力^[4],过硫酸盐一般较稳定,反应速率较低,在光、热、过渡金属离子(如铁、银、钴等)等条件下活化成硫酸根自由基^[5],热激发O-O键断裂需要活化能为 $33.5\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, Fe^{2+} 催化活化需要活化能为 $12\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。主要介绍过硫酸盐活化在水处理中的研究方法及其进展,为以后过硫酸盐在污水处理中的应用提供参考。

1 硫酸根自由基的特点与有机物的反应机理

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有以下特点:①标准氧化电位 $E^0=2.5\sim 3.1\text{ V}$,强于其它氧化剂;②氧化原理类似于羟基自由基,较其稳定时间长;③适用范围广,在任何条件下均可适用;④可氧化某些羟基不能氧化的污染物等特点而可以无选择性氧化降解大多有机物。王兵等^[6]在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与有机物作用机理中主要研究成分单一废水或特定污染物处理过程,而对综合废水的研究较少,主要是通过电子转移、氢提取等方式与有机物反应,与芳香类化合物主要是通过电子转移方式进行,而与醇、醚、脂类化合物的反应主要是氢提取反应^[7],Padmaja^[8]发现与烯烃类化合物主要是通过加成的反应方式。过硫酸盐的特性决定它在氧化过程中表现出如下特性:

收稿日期:2014-03-23

基金项目:江西省科技厅资助项目(20122BBG70081)

作者简介:李丽(1979—),女,讲师,研究方向为水污染治理与控制。

1) Fe^{2+} 浓度变化影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在。 Fe^{2+} 量较小时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应速率低会影响污染物的去除效果;随 Fe^{2+} 量增加去除率先增加后减少,由于 Fe^{2+} 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生竞争性反应,不仅能催化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,也能消耗大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,且高的 Fe^{2+} 量还会增加污水的色度,带来新的污染。万小娇^[9]也发现 Fe^{2+} 催化效率较低,又是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 捕捉剂,大量消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 从而降低与有机物的接触,相比其它催化剂效果较差。

2) 干扰离子影响较大。地下水或废水中含有 OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} 等多种干扰离子,这些离子会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 而减少其与污染物的作用,干扰离子存在时对污染物的去除效果明显。

3) 能耗高。在活化过硫酸盐过程中,大部分方式需要较高的能耗才能产生或较快地产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,而此会提高污水处理的成本,在实际的废水处理中既要考虑处理效果又需考虑成本,需探寻不同有机物针对性的活化方式,提高处理效率^[10]。

2 过硫酸盐主要活化形式及应用

2.1 光活化过硫酸盐技术

过硫酸盐在常温下较稳定, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及其氧化产物硫酸根对于微生物影响较小^[11],且氧化能力无选择性^[12],而在光存在时过硫酸盐在室温下就可以发生反应产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[13-15],原理如式(1)



Malato等人^[16]研究发现波长限制在270 nm下O-O键断裂,Neppolian B也发现在波长254 nm的紫外光可有效对过硫酸盐活化,而且太阳光谱也有能力活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,但在较低的光辐射能量(波长270~300 nm,315~400 nm)下光激活过硫酸盐能力较弱。YANG^[17]采用微波-过硫酸盐高级氧化技术处理典型的偶氮染料酸性橙(AO7)污染废水,AO7浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时COD去除率为83%~95%,用特醇终止 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应,研究发现 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}^{\cdot}$ 能同时降解AO7,而此过程中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起更重要的作用,降解效果更好,对于高浓度有机污染是一种新的催化氧化技术。用紫外光/过硫酸盐高级氧化磺胺甲嘧啶^[18]处理效果较好,优于单独采用光解、过硫酸盐活化和紫外光/ H_2O_2 ,反应降解过程符合一阶反应方程,降解速率受到过硫酸盐投加量及pH影响,过硫酸盐用量越大处理效果越好,在pH6.5时降解率达到最高但矿化度最小,pH11时降解率最低而矿化度最大。

2.2 热活化过硫酸盐技术

热活化主要通过温度升高,提供足够的活化能迫使键断裂,产生硫酸根自由基。反应原理见式(2),热活化过程主要受到温度、过硫酸盐浓度、pH值和离子强度等影响^[19]。

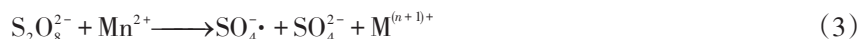


Deng^[20]采用热活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,研究硫酸根高级氧化同步去除难降解有机物和氨氮的3个影响因素:pH值、温度和过硫酸盐药量。实验研究了初始pH值为3~8.3,温度为27~50℃,过硫酸盐剂量为($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:12COD₀=0.25~2.0)条件下COD和氨氮的去除效果,酸性条件、高温、高药剂量利于污染物的去除, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:12COD₀=2.0,温度为50℃,pH为8.3和4时,COD去除率分别为79%,91%,而氨氮去除率达到100%。Tan^[21]采用热活化过硫酸盐处理水中敌草隆,发现硫酸根自由基是污染物降解的主要影响因素,当温度50~70℃时活化能为 $(166.7 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。温度越高、过硫酸盐用量越大、污染物浓度越低,污染物的降解效果越好,且敌草隆的最高降解率出现在pH6.3,试验中还发现水中的阴离子对污染物的降解有反作用,影响顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。杜肖哲^[22]研究了热活化过硫酸盐新型高级氧化技术深度处理水中对氯苯胺,热活化过程中氯苯胺可以快速降解,完全矿化过程需要较长时间。研究发现当过硫酸盐大量过量时,氯苯胺的降解符合一级动力学反应,温度升高去除率增加,反应所需活化能为 $49.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。氯苯胺降解速率与初始氧化剂浓度成正比,中性及碱性条件利于氯苯胺氧化降解,而酸性条件不利,酸性条件 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 较

多,在溶液中占主导地位,pH值越大,羟基自由基越多,两者共同占主导地位影响氯苯胺的去除效果,处理过程中溶液中共存的 HCO_3^- 和 H_2PO_4^- 相对 Cl^- 更易于促进氯苯胺降解速率。刘小宁^[23]采用热活化过硫酸盐降解地下水中氯苯,发现活化过硫酸盐对地下水中氯苯降解符合一级动力学反应,反应速率在20~60℃时随温度升高而增加,氯苯降解过程由于过硫酸盐分解产生硫酸,氯苯降解产物含小分子有机酸,整个过程伴随体系pH值下降。氯苯降解是一个单电子转移过程,而TOC降解较氯苯慢,溶液中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 Cl^- 会抑制氯苯降解速率。

2.3 过渡金属活化过硫酸盐氧化技术

过硫酸盐不仅为氧化促进剂,还有更强的派生氧化能力,在光解和捕获电子时产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。采用过渡金属催化过硫酸盐和单过硫酸氢盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方式,反应体系简单可不需要外加热源和光源^[24]。过渡金属 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Mn^{2+} 、 Ce^{2+} 等在常温下通过单电子还原 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 SO_4^{2-} ,利用过渡态的 Co^{2+} 催化 KHSO_5 产生以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主的活性物种,条件简单温和,自由基生成率高^[25-26],反应原理见式(3)^[27]



万小娇^[9]比较了 Ag_2SO_4 、 MnO_2 、 FeSO_4 、 Fe^0 催化过硫酸钾氧化降解有机物效果, Fe^{2+} 因为是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的捕捉剂,大量消耗硫酸根自由基对COD去除率效果较低, Ag_2SO_4 、 MnO_2 、 Fe^0 催化效果均较好,尤其 Fe^0 是比较稳定持续的自由基激发剂,成本低,作为催化剂时COD去除率可达到81.5%。研究发现在pH<3,温度大于45℃, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{Fe}^0>10$ 的条件下,COD去除率大于80%。杨世迎^[28]研究发现采用 Fe^0 催化过硫酸盐降解苯胺时,过硫酸盐投加量为 $6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^0 投加量 $35.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间120 min时处理 $0.012\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺溶液,苯胺、TOC去除率分别可达到81.4%和52.6%, Fe^0 被氧化为 Fe^{2+} ,催化发生类芬顿试剂反应,产生强 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,酸性条件下更利于反应进行。欧阳磊等^[29]用溶胶凝胶法制备Co掺杂的 BiFeO_3 催化剂处理四溴双酚A有较好的效果和一定程度的矿化,有害溶出率低,在污水领域有较高的应用价值。张坤坤^[30]模拟含酚废水,研究加热、 Fe^{2+} 、 Fe^0 、兰炭、铁炭微电解下苯酚去除效果,发现过硫酸钠投加量、反应时间相同,加热时去除效果更好。 Fe^{2+} 催化时,药剂用量 $n\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8:n\text{Fe}^{2+}=1:1$,反应时间90 min,苯酚去除率达到75.1%,产生的聚合硫酸铁对苯酚去除效果影响小。Salem S^[31]研究在 O_3 /过硫酸盐共同作用下过硫酸盐性能及对垃圾渗滤液的去除效果,用响应面模型预测COD、色度、氨氮和消耗量的最佳条件为反应时间210 min, $30\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3$, $1\text{ g COD}/1\text{ g S}_2\text{O}_8^{2-}$,pH=10,实验结果与模型吻合较好,在最佳试验条件下,COD、色度、氨氮去除率分别达到72%,96%,76%,臭氧消耗量为 $0.60\text{ kg O}_3/\text{kg COD}$,并发现联合处理效果优于单独使用 O_3 或过硫酸钠的处理效果。刘转年^[32]研究了热、 Fe^{2+} 、 Fe^0 、半焦化活化过硫酸盐处理苯酚废水,发现在相同的温度、过硫酸盐剂量、pH及反应时间下热、 Fe^{2+} 、 Fe^0 、半焦化均可催化过硫酸盐,催化降解率分别为20.7%,75.1%,94.5%和40.0%,研究继续用正交试验测试半焦化/ Fe^0 催化过硫酸盐处理废水,在最佳条件下苯酚降解率达到93.6%,而且过硫酸盐用量减少了14.4%。Liang^[33]用 Fe^0 活化过硫酸盐降解三氯乙烯,发现铁活化过硫酸盐是降解三氯乙烯污染的快速和有效的方法,通过扫描电镜发现铁反应后有腐蚀现象。

3 进一步需研究的问题与展望

1) 目前过渡金属活化技术主要用到的金属有 Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^0 等,而 Ag^+ 价格昂贵、成本高,需要寻求更多价格便宜、来源广泛的过渡金属以期降低处理成本,节约活化时间,提高活化效率。

2) 目前的研究大部分都是处于实验室烧杯阶段,一般为模拟废水或者少量取来的实际废水,不能连续进行处理,无论所研究的光活化、热活化还是过渡金属活化技术都需要比较多的条件才能达到更好的处理效果。而在实际应用过程中要达到这些条件不容易,即使可以达到处理成本会非常高。如何降低处理成本,将实验研究用于实际工业水处理中且达到较高的处理效率是今后需要研究的主要方向。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 陈晓旻,薛智勇,吴丹,等.基于硫酸自由基的高级氧化技术及其在水处理中的应用[J].水处理技术,2009,35(5):16-20.
- [3] 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.
- [4] 左传梅. Fe(II)活化过硫酸盐高级氧化技术处理染料废水研究[D]. 重庆:重庆大学城市建设与环境工程学院,2012:1-3.
- [5] HOUSE D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate[J]. *Chem Rev*, 1962, 62(3):185-203.
- [6] 王兵,李娟,莫正平,等.基于硫酸自由基的高级氧化技术研究及应用进展[J].环境工程,2012,30(4):53-57.
- [7] GEORGE CH, EL RASSY H, CHOVELON J M. Reactivity of selected volatile organic compounds(VOCs) toward the sulfate radical ($\text{SO}_4\cdot^-$)[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2001, 33(9):539-547.
- [8] PADMAJA S, ALFASSI Z B, NETA P, et al. Rate constants for reactions of SO_4 radicals in acetonitrile[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1993, 25(3):193-198.
- [9] 万小娇,牛静,何晟,等.过硫酸盐深度催化氧化垃圾渗滤液膜浓缩液[J]. 有色冶金设计与研究,2014,35(1):33-35.
- [10] 刘恒锡. 硫酸根自由基在水处理中的反应特性[D]. 大连:大连海事大学,2013.
- [11] TSITONAKI A, SMETS B F, BJERG P J. The effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms[J]. *Water Research*, 2008, 42(45):1013-1022.
- [12] 高乃云,胡棚豪,邓靖,等.紫外激活过硫酸盐降解水中卡马西平研究[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2013,41(12):117-121.
- [13] NEPPOLIAN B, CELIK E, CHOI H. Photochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16):6179-6184.
- [14] SAIEN J, OJAGHLOO Z, SOLEYMANI A R, et al. Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(1):172-182.
- [15] LIN YATING, LIANG CHEN J H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8):1168-1172.
- [16] MALATO S, BLANCO, RICHTER C, et al. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17(4):347-356.
- [17] YANG SHIYING, WANG PING, YANG XIN, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation[J]. *环境科学学报:英文版*, 2009(21):1175-1180.
- [18] GAO YUQIONG, GAO NAIYUN, DENG YANG, et al. Ultraviolet(UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, (195/196):248-253.
- [19] 王兵,李娟,莫正平,等.基于硫酸自由基的高级氧化技术研究及应用进展[J].环境工程,2012,30(4):53-57.
- [20] YANG DENG, CASEY M EZYSKE. Sulfate radical-advanced oxidation process(SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate[J]. *Water Research*, 2011, 45:6189-6194.
- [21] TAN CHAOQUN, GAO NAIYUN, DENG YANG, et al. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203:294-300.
- [22] 杜肖哲. 基于热活化过硫酸盐新型高级氧化技术深度处理水中对氯苯胺的研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [23] 刘小宁. 利用热活化过硫酸盐修复氯苯污染地下水的研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [24] 陈晓旻,薛志勇,吴丹,等.基于硫酸自由基的高级氧化技术及其在水处理中的应用[J].水处理技术,2009,35(5):16-20.
- [25] TSAO M S, WILMARTH W K. The aqueous chemistry of inorganic free radicals I. the mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical inter conversion equilibrium[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(3):346-353.
- [26] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(13):3705-3712.
- [27] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究[D]. 大连:大连理工大学,2009.

- [28] 杨世迎,马楠,于静,等.零价铁催化过二硫酸盐降解苯胺[J].化工环保,2013,33(6):481-485.
- [29] 欧阳磊,丁耀彬,朱丽华,等.钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究[J].环境科学,2013,34(9):3507-3512.
- [30] 张坤坤.过硫酸盐催化氧化含酚废水的研究[D].西安:西安科技大学,2013.
- [31] SALEM S,ABU AMR,HAMIDI ABDUL AZIZ,et al.Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process[J].Waste Management,2013,33:1434-1441.
- [32] LIU ZHUANNIAN,ZHANG KUNKUN,LIU YONGMEI.Experimental research on oxidation of phenol by activated persulfate[J].Journal of Coal Science & Engineering,2013,19(4):560-565.
- [33] LIANG CHENJU,LAI MINGCHUN. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation[J].Environmental Engineering Science,2008,25(7):1071-1077.

Research of Activating Persulfate Oxidation Technology in Sewage Disposal

Li Li, Liu Zhanmeng, Nie Fahui

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Activating persulfate technology, as a new advanced oxidation method for disposing high-concentration and refractory organic pollutants, releases sulfate radical($\text{SO}_4^{\cdot-}$) to effectively degrade organic pollutants, whose sulfate radical($E_0=2.5 \sim 3.1 \text{ V}$) is superior to the hydroxide radical $\text{OH}^{\cdot}$ ($E_0=1.8 \sim 2.7 \text{ V}$). This study discusses activating persulfate, mainly including thermal persulfate, persulfate combined with transition metal ions, photo-chemical persulfate. Moreover, it analyzes the exiting problems and future developing directions for advanced oxidation technology of activating persulfate.

Key words: advanced oxidation oxidation technology; sulfate radical; activating persulfate technology; sewage disposal