

过硫酸盐高级氧化技术研究新进展

New progress in advanced oxidation technology of persulfate

韩 帅 (中国石化催化剂有限公司工程技术研究院, 北京 101111)

Han Shuai (Engineering Technology Research Institute of Sinopec catalyst Co., Ltd., Beijing 101111)

摘 要: 过硫酸盐是一种新型的高级氧化技术, 在环境领域有广泛的应用前景, 主要用于土壤修复和难降解有机废水的处理。如何高效地活化过硫酸盐, 进而达到高效去除污水中的污染物。综合最新研究的热点, 本文以过硫酸盐高级氧化技术活化方式为切入点, 分析探讨了其活化机理和研究应用, 为推动过硫酸盐高级氧化技术工艺的提供参考。

关键词: 过硫酸盐; 高级氧化技术; 活化方式; 自由基

Abstract: persulfate is a new advanced oxidation technology, which has a wide application prospect in the field of environment. It is mainly used for soil remediation and the treatment of refractory organic wastewater. How to activate persulfate efficiently, so as to achieve efficient removal of pollutants in sewage. Taking the activation mode of persulfate advanced oxidation technology as the starting point, this paper analyzes and discusses its activation mechanism and research application, so as to provide reference for promoting the development of persulfate advanced oxidation technology.

Keywords: persulfate; Advanced oxidation technology; Activation mode; Free radical

1 前言

工业废水中含有许多不可生物降解的污染物, 为满足日益严格的排放标准, 越来越多的废水治理工艺将传统方法与高级氧化技术(AOPs)相结合起来处理难降解的有机废水。高级氧化技术的优势在于能够将有机污染物在较短时间内将污染物转化成无害物质, 适用范围广, 包括化工、石化等行业的废水, 同样也适用于饮用水提高水质标准的处理。高级氧化技术是一种以物理化学为基础, 产生极易反应和无选择性的强氧化性羟基自由基的清洁技术。高级氧化技术主要包含芬顿氧化法、臭氧催化氧化法、光催化氧化法、超声氧化法, 这些方法大多存在着一定局限性。过硫酸盐高级氧化技术是一种新型的高级氧化技术, 具有较强的应用前景。

2 过硫酸盐技术

基于过硫酸盐高级氧化技术, 其氧化还原电位($E_0=2.6\sim3.1\text{eV}$)与 $\cdot\text{OH}$ 接近, 但是其半衰期为(4s)远高于羟基自由基(10^{-4}), 可以更高效的去难降解有机物。目前研究做多的是过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PMD)两种, 他们均可以通过活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基。研究发现, 通过特定的活化手段, 可以产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基, 可以更高效的处理有机物。过硫酸盐作为氧化剂, 相比其他氧化剂更稳定, 对环境污染更小, 成本较低。过硫酸盐需要借助其他手段进行活化产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基, 常用的活化手段有: 热活化、过渡金属催化活化、光活化、超声活化、微波活化等。

2.1 热活化过硫酸盐高级氧化技术

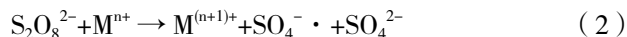
热活化过硫酸盐是指通过热辐射的方式提升反应体系的能量, 加速过硫酸盐生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基。张等人^[1]通过热活化过硫酸盐处理含萘磺酸废水, 研究发现温度和污染物处理效果正相关。马等人^[2]通过太阳能热活化处理含罗丹明B废水, 太阳能热活化PS体系具有十分突出的有机污染物氧化降解性能, 反应120 min对于罗丹明B的去除率和矿化率分别高达94%和60%。热活化过硫酸盐机理如下:



热活化过硫酸盐也存在一些问题, 热能成本过高, 热利用效率较低等缺陷, 因此, 利用新型能源或者提高热利用效率是热活化过硫酸盐亟需解决的问题。

2.2 过渡金属催化活化过硫酸盐高级氧化技术

过渡金属催化活化过硫酸盐有高级氧化技术原理是由于过硫酸盐容易被过渡金属催化活化, 通过单电子转移加速生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。过渡金属活化机理如下:



王鸿斌等^[3]采用 Fe^{2+} 活化过硫酸盐降解水中双氯芬酸钠(DCF)的实验中发现, 适合浓度的 Fe^{2+} 可以加速 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 生成, Fe^{2+} 作为电子配体可以有效的促使过硫酸盐生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。均相反应实用 Fe^{2+} 活化过硫酸盐, 需要在适合的pH范围进行, 反应溶液pH一般控制3~6之间。均相过渡金属活化会引入大量的金属盐, 会造成二次污染。因此, 非均相金属氧化物催化活化过硫

酸盐成为研究的热点。LI 等^[4]发现 CuO/PS 体系对水中的氧氟沙星和头孢氨苄具有良好的去除效果,去除率分别为 92% 和 80%,超氧自由基 ($\cdot O_2^-$) 和 $SO_4^{\cdot -}$ 分别是去除两者的主要活性物质。非均相过渡金属催化活化过硫酸盐,催化剂可以重复利用,在反应过程中不会产生二次污染,是一种极具前景的活化方式。

2.3 光活化过硫酸盐高级氧化技术

光活化高级氧化是指在过硫酸盐在紫外或可见光的作用下活化,产生强氧化性质的 $SO_4^{\cdot -}$,进而攻击污染物。活化机理如下:



徐彬焜等^[5]利用 UV/PS 对二苯甲酮类有机防晒剂 (BP-3) 进行处理,研究发现 BP-3 的去除率与 BP-3 初始浓度成反比,与 PS 投加量成正比,同时酸性条件更有利于去除 BP-3。Lau^[6]采用 UV/S₂O₈²⁻ 降解 BHA (丁基羟基苯甲醚),结果表明,在初始 pH=7, c (BHA) =0.1mmol/L, c (S₂O₈²⁻) =2mmol/L, 254nm 光照射 40min 可使其得到完全矿化。

光辐射活化过硫酸盐技术,由于紫外光透过性较差,光活化过硫酸盐技术很难在色度较大的工业废水中实现规模化工程应用。

2.4 超声活化过硫酸盐高级氧化技术

超声 (US) 是一种绿色氧化技术,能够有效去除有机物,对于水处理工艺中的生物、化学反应过程有着潜在的加强作用。利用 US 激活过硫酸盐是一种新兴的方法,近年来引起了越来越多的关注。机理如下:



杨晴等^[7]在超声活化过硫酸盐 (US/PS) 组合工艺降解甲基橙的实验中发现,溶液中含有叔丁醇和甲醇时,US/PS 组合工艺对甲基橙的降解有不同程度的抑制。较高的超声频率更有利于 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot -}$ 的产生。超声活化过硫酸盐避免了其他活化方式的条件苛刻、已造成二次污染,但是超声活化效率低是阻碍其发展的主要原因,超声结合其他活化方式是更为高效的组合,可以有效提高活化效率。

2.5 微波活化过硫酸盐氧化技术

微波活化是一种相对新颖的活化方式。有研究表明,微波活化过硫酸盐的速率是热活化的 3~4 倍,主要原因除了包括微波产生的热效应,还有非热效应因素存在。主要机理如下:



张磊等^[8]人通过微波活化过硫酸盐降解典型选矿药剂丁基黄药,反应 90min 后,微波活化过硫酸盐体系中 TOC 的去除率可以达到 47.74%。通过自由基捕获实验证明微波活化过硫酸盐体系中参与降解丁基黄药的主要活性自由基是 $\cdot SO_4^-$ 。另外微波作为活化方式时,可以

降低有机反应的活化能和反应时间。目前的研究仍有一些挑战需要解决,微波废水处理的工艺和技术仍处于开发阶段,而且微波辐射的距离较短是显著其工业放大的主要因素。

3 总结与展望

过硫酸盐高级氧化技术是一种新型的高级氧化技术,由于其较高的氧化还原电位,是收到环境污染治理领域的广泛关注。但是作为一种新型技术,要大范围的工业应用,过硫酸盐高级氧化技术亟需解决一些几个问题:

①活化方式的选择,过硫酸盐活化方式较多,但是活化效率差别很大,需要争对不同污染物进行细化活化方式的研究;

②过硫酸盐高级氧化技术以过硫酸盐作为氧化剂,在反应体系中需要加入大量的过硫酸盐,反应完全后会引入硫酸根,造成二次污染,在工业放大开发中需要解决二次污染的问题;

③需要结合水质,深入研究过硫酸盐和其他技术的组合工艺联用,提高污染物去除效率,开发研究高效的活化技术,实现过硫酸盐高级氧化技术在实际工程中的应用和推广。

参考文献:

- [1] 章晋门,卢钧,刘晓琛,陈泉源.过硫酸盐氧化处理含苯磺酸废水[J].环境科学,2020,41(09):4133-4140.
- [2] 马萌,许路,金鑫,金鹏康.太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能[J].环境科学,2021,42(03):1451-1460.
- [3] 王鸿斌,王群,刘义青,等.亚铁活化过硫酸盐降解水中双氯芬酸钠[J].环境化学,2020,39(4):869-875.
- [4] LI W, WU Y, GAO Y, et al. Mechanism of persulfate activation with CuO for removing cephalexin and ofloxacin in water[J]. Research on Chemical Intermediates, 2019, 45(11): 5549-5558.
- [5] 徐彬焜,余韵,潘志刚,等.紫外活化过硫酸盐工艺降解二苯甲酮-3 效果研究[J].中国给水排水,2020,36(23): 69-74.
- [6] Lau T K, Wei C, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 613-619.
- [7] 杨晴,孙昕,李鹏飞,等.超声活化过硫酸盐降解甲基橙的影响因素研究[J].环境科学报,2020,40(8):2715-2721.
- [8] 张磊,祝思频,袁熙,王春英,罗仙平.微波活化过硫酸盐降解典型选矿药剂丁基黄药的研究[J].有色金属工程,2020,10(11):93-100.