

过硫酸盐活化高级氧化技术研究综述

刘晓辉^{1,2}

1 中冶华天工程技术有限公司 2 中冶华天南京工程技术有限公司

DOI:10.32629/eep.v9i3.3137

[摘要] 过硫酸盐本身氧化性有限,通过一些技术手段打破过硫酸盐的分子结构,产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性物质氧化难降解有机物的技术被称为过硫酸盐高级氧化技术,是一种更高效的高级氧化技术,因此备受关注。通过热、紫外光、过渡金属离子、强碱、有机物、活性炭及铁基负载材料可实现过硫酸盐活化。该技术可应用于污水处理及土壤修复。但在应用过程中,这些活化方式均存在一定不足,使其在实际应用中受到一定限制,还需要进一步探究。

[关键词] 过硫酸盐; 高级氧化; 硫酸根自由基; 活化

中图分类号: P578.5 文献标识码: A

A Review on the Research of Advanced Oxidation Technology via Persulfate Activation

Xiaohui Liu^{1,2}

1 MCC Huatian Engineering Technology Co., Ltd. 2 MCC Huatian Nanjing Engineering Technology Co., Ltd.

[Abstract] Persulfate itself has limited oxidizing capacity. Technologies that break down the molecular structure of persulfate through various methods to generate active species such as sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) for oxidizing refractory organic compounds are known as persulfate-based advanced oxidation processes. As a highly efficient advanced oxidation technology, it has attracted considerable attention. Persulfate can be activated by heat, ultraviolet light, transition metal ions, strong alkalis, organic compounds, activated carbon, and iron-based supported materials. This technology can be applied in wastewater treatment and soil remediation. However, in practical applications, these activation methods all suffer from certain drawbacks, limiting their real-world implementation and requiring further investigation.

[Key words] persulfate; advanced oxidation; sulfate radical; activation

过硫酸盐氧化技术是一种新兴的高级氧化技术,在去除难降解的有机物过程中显出巨大的潜力^[1]。过硫酸盐可作为干洗漂白剂及新型有机材料合成的原材料。目前,过硫酸盐已被广泛应用于石化、纺织及水处理等诸多领域。

过硫酸钠(PDS)作为一种强的氧化剂,其标准电位达 $E^0 = +2.01 \text{ V}$ ^[2],接近于臭氧的标准电位 ($E^0 = +2.07 \text{ V}$)。过硫酸盐属于 H_2O_2 的衍生物,它们在结构上相似,都有O-O键。过硫酸盐中O-O键的键能为140 kJ/mol,双氧水的为213.3 kJ/mol^[3]。但是在未活化的情况下,由于在常温条件下较低的反应速率,过硫酸盐氧化有机物的能力有限^[3]。在热、UV、过渡金属离子(Fe^{2+})等活化条件下,过硫酸盐可以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 中有一个孤电子对,其氧化还原电位为2.60V, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基从有机物中得电子趋势极强,对难降解有机物表现出极强的氧化能力。

过硫酸盐活化降解有机物引起学者们广泛关注,和传统氧化剂(如 O_3 和 H_2O_2)相比优点很多。过硫酸盐不易挥发,可迅速溶解于水,形成稳定的水溶液,其稳定性要远大于 O_3 和 H_2O_2 ,可有效

传质至目标污染物附近再活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的半衰期为4 s比 $\cdot\text{OH}$ (半衰期小于1 μs)^[4]长得多,可提高 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与污染物碰撞反应概率,有利于有机污染的降解与矿化。因此,基于过硫酸盐活化的高级氧化法具有广阔应用前景。

1 过硫酸盐活化方式研究

常温下过硫酸盐非常稳定,需要活化后才具有极强氧化性。通常采用光、热、过渡金属离子、零价铁、微波、颗粒活性炭及复合型材料对过硫酸盐进行活化。

1.1 热活化: 基本原理:



过硫酸盐可在高温下热解,产生硫酸根自由基。利用热激发使过硫酸根的双氧键断裂,这个过程需要活化能140 kJ/mol^[5]。研究表明,温度对有机污染物的降解效率的影响有较大的差异,温度越高,降解效率越高。

过硫酸盐热解的温度范围为35~130℃,温度升高可以提高硫酸根自由基生成率,但是,热活化过硫酸盐受溶液pH影响也较

大,当pH值低于2时,硫酸根自由基几乎无法生成。由于热活化需要在复杂的加热装置中进行,难以控制,危险性大。热活化在工程上较少应用。

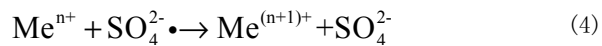
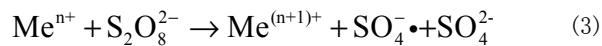
1.2光活化:光活化作用机理可以用如下公式表示:



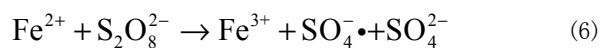
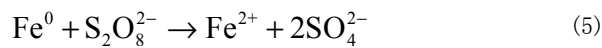
在紫外光存在的条件下,过硫酸盐的分解率明显升高。Malato等^[6]用光活化过硫酸盐的研究发现,0-0键仅在波长小于270 nm的紫外光照射下才能断裂。Maurino等^[7]的研究指出,紫外光波长要求小于295 nm。

由于紫外光活化过硫酸盐安全性高,可用于处理饮用水和微污染水,尤其适合于在已装有UV消毒系统自来水厂中。该技术在降解污水中难降解COD方面有着广阔的应用背景。

1.3过渡金属离子活化:过渡金属离子对过硫酸盐的活化是最常见的一种活化方式,该活化方式速度快,效率高,其原理如下表示:



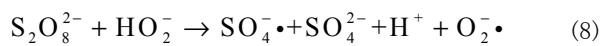
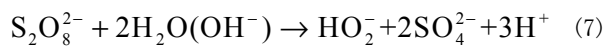
过渡金属离子催化所需活化能低,其中,亚铁离子在整个反应过程中所需活化能为50.2 KJ/mol。这也是亚铁离子活化受广大学者青睐的原因之一。由上述两个反应可知,当过渡金属离子过量时,过量的金属离子会消耗硫酸盐自由基。使得该活化方式效率受限。张成等^[8]用热活化和过渡金属离子联合活化过硫酸钠氧化降解酸性橙A07,发现联合活化可以达到更好降解效果。



除Fe²⁺外,还有Ag⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Ce²⁺、Co²⁺等也能够激发过硫酸盐产生SO₄^{•-}。张乃东等^[9]通过S₂O₈²⁻派生氧化法降解水中甲基橙时发现S₂O₈²⁻/Ag⁺体系同Fenton体系一样可以使有机物矿化。还有学者利用钴离子活化产生硫酸根自由基氧化降解染料时亦可得到良好的矿化效果。

Fe²⁺活化S₂O₈²⁻在处理某些特殊场景(如造纸废水、有机污染土壤)时优势明显。造纸污水及土壤或沉积物中富含Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺等离子,直接加入过硫酸盐即可实现其活化,降低其COD,实现污水处理及土壤修复。

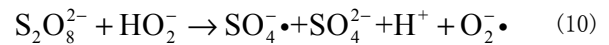
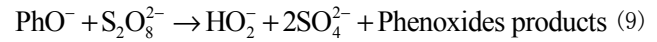
1.4碱活化过硫酸盐:碱活化过硫酸盐的途径如下所示:



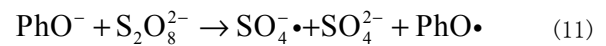
碱活化过硫酸盐时,当污水pH小于7时,活性物质主要以SO₄^{•-}的形式存在,但此时溶液中以酸碱中和反应为主,SO₄^{•-}、SO₄^{•-}生成的少;当污水7<pH<10时,SO₄^{•-}与•OH同时存在;当污水pH>10时,碱活化过硫酸盐体系中SO₄^{•-}能够与氢氧根快

速反应生成•OH,真正起到降解有机物的是•OH。实际应用中,碱活化过硫酸盐体系将pH控制在10以上,为使出水达标,反应后仍需加酸中和,导致药剂成本及药剂投加设备成本增加,所以,目前碱活化过硫酸盐仅用于碱性有机废水。

1.5有机物活化过硫酸盐:一些有机物,如酚类氧化物(氧化氯酚)可通过亲核作用和亲电子作用两种方式与过硫酸盐作用产生SO₄^{•-}。亲核反应机理如下:



亲电反应机理如下:



在碱性条件下,亲电反应会生成对苯二酚。

有机物活化过硫酸盐在有机污染土壤或废水修复中具有重要的实际意义。对于土壤或水中本身存在能够活化过硫酸盐的有机物的应用场景,有机物活化过硫酸盐体系具有广阔的应用前景。

1.6活性炭活化过硫酸盐:活性炭内含有大量活性基团。由于这些活性基团的存在,活性炭不仅具有吸附能力而且具有活化过硫酸盐的作用。过硫酸盐在活性炭的活性作用下生成SO₄^{•-}及表面含有氧的自由基。Yang等研究颗粒活性炭活化过硫酸盐体系降解偶氮染料(A07),实验表明,该体系不仅A07的脱色效果明显,而且对A07的矿化效果也很高;在近中性的pH条件下,该体系对A07的降解效果最好;在活性炭加入量为1 g/L、S₂O₈²⁻/A07摩尔比为100:1条件下,A07的反应速率常数为0.397 h⁻¹。Liang等采用活性炭活化过硫酸盐体系降解TCE,在过硫酸盐浓度为2 g/L、活性炭加入量为1 g/L时,TCE在4h内去除率达80%;而无过硫酸盐加入情况下,4 h内活性炭吸附TCE的去除率小于40%。过硫酸盐加入时TCE降解效率快速增加是因为活性炭转移过硫酸盐中的一个电子产生SO₄^{•-};实验同时还发现,过硫酸盐在活性炭存在条件下的分解符合一级反应动力学,随着活性炭剂量的增加,过硫酸盐分解速率加快。

活性炭活化过硫酸盐效率会逐渐变低,原因是活性炭会吸附废水中有机物,占据了活性炭内活性位点。研究表明活性炭活化过硫酸盐体系中活性炭可重复使用4次,多次使用后,活性炭活化过硫酸盐的能力会下降。但由于过硫酸盐自身具有一定氧化性,适当增加浓度可实现活性炭活性位点再生。有学者用过硫酸盐再生吸附TCE饱和活性炭,发现过硫酸盐可氧化吸附在活性炭上的TCE,而且TCE实现了部分矿化。重复再生后的活性炭吸附能力、表面含氧官能团、微观形态及表面化学物质含量变化不大,可继续用于活化过硫酸盐。

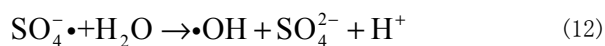
1.7铁基负载材料活化过硫酸盐:研究中常用的铁基负载材料有铁基MOF材料、黏土铁基材料与生物质碳铁基材料。铁基MOF材料是铁离子与有机配位体发生反应形成,其空间结构可以根据需求定制,通常具有发达的空隙结构和较大的比表面积,因此

具有良好的吸附性能和催化性能,铁基MOF材料活化过硫酸盐工艺对于酚类及染料有机大分子具有很好的去除性能。黏土铁基材料通常采用水滑石与高岭土作为支撑载体,并负载氧化铁,黏土铁基材料活化过硫酸盐工艺对全氟辛酸与三氯乙烯等有机污染物具有良好的降解作用。生物质碳铁基材料通常采用竹炭、秸秆或污泥热解生物炭产品作为原料负载在四氧化三铁上,生物炭的负载既可以提高四氧化三铁的分散性和活性位点,又可以提高电子转移效率,生物质碳铁基材料活化过硫酸盐工艺可有效降解污水中的多环芳烃等有机物。

2 硫酸盐自由基反应条件研究

2.1过硫酸盐浓度影响:过硫酸盐浓度越高,经活化后产生的活性自由基就越多,理论上目标污染物的降解率及降解程度随着过硫酸盐浓度的增加而增大。实际应用中,过硫酸盐浓度与污染物降解率确实在一定范围能呈正相关,当过硫酸盐浓度达到一定阈值,瞬间产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间会发生湮灭。众多研究表明,应用过程中需将过硫酸盐浓度控制在适当范围内,使污染物与产生的自由基保持高碰撞率可避免过硫酸盐的过量投加,降低药剂成本。因此,在利用过硫酸盐技术降解污染物的过程中为节约成本,应将过硫酸盐控制在适当的浓度之内。

2.2外来干扰物的影响:自然界环境中存在着很多的物质,例如地下水中的 Cl^- 和 CO_3^{2-} 会和污染物竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 而影响过硫酸盐降解污染物的效果,此外,在溶液中水和 OH^- 同样会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,如下方程所示:



以上方程显示了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生以后迅速发生一系列反应。除了 Cl^- 和 CO_3^{2-} 以外,其它一些离子的存在,例如 NO_3^- 同样会干扰过硫酸盐对污染物的降解。因此在利用过硫酸盐技术进行污染物的降解时,需要对现场条件进行鉴定,对可能就地发生的湮灭反应有所了解,从而优化目标污染物的氧化条件。

3 过硫酸盐高级氧化技术的应用及存在的问题

目前,过硫酸盐高级氧化技术主要应用于土壤及地下水修复,通常先通过打井等方式将氧化剂注入到受污染区域,再通过射频加热。水蒸气注入加热或电加热等手段对过硫酸盐进行热活化;或者注入Fe盐等活化剂溶液进行化学活化。该技术已用来修复被石油烃类、多环芳烃、多氯联苯等污染的土壤和地下水,具有所需周期短、见效快、成本低和处理效果好等优点。过硫酸盐高级氧化技术应用在污水处理方面的案例目前较少,但由于该技术具有众多优势,其在难降解有机废水方面应用具有广阔的前景。当前过硫酸盐高级氧化技术的发展依然存在很多问题需要解决,第一,光、热活化过硫酸盐技术能耗高,不适合大规模应用。第二,过渡金属离子(Fe^{2+})是活化过硫酸盐技术虽然能耗低,优点较多,但其副反应多,其实际应用过程中对有机物降解效率并不高,并且需要在酸性条件下反应才能够进行。

4 结论与展望

过硫酸盐活化高级氧化技术氧化能力持续稳定,活化方式多样,已成为水污染控制领域的前沿热点。然而,从实验室研究走向实际工程应用,该技术在经济性、精准调控和高效性等方面仍面临诸多挑战。现有几种活化方法,适用场景各不相同,由于经济性及活化效率的原因,均无法作为普适的活化方法。金属有机框架材料及其衍生材料的出现给过硫酸盐活化高级氧化工艺的普遍应用带来新的希望,与光热活化及过渡金属离子活化相比,铁基MOF材料活化过硫酸盐技术因其活化反应不受pH限制,活性位点多,吸附性能好,能够协同去除重金属等多种优点,未来将具有广阔的研究和应用价值。但若想实现工程应用,仍需通过机器学习等人工智能手段进一步优化过硫酸盐高级氧化运行参数,并进行铁基MOF材料合成与消耗、过硫酸盐利用率与应用过程中能耗情况等全生命周期的环境与经济效益评估。

[项目名称]

2025年南京市国际/港澳台科技合作项目(项目编号:202512017)。

[参考文献]

- [1]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,(9):1433-1438.
- [2]Lee Y, Lo S, Chiueh P, et al. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation[J]. Water Research. 2010,44(3):886-892.
- [3]Liang C, Bruehl C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion[J]. Chemosphere. 2004,55(9):1225-1233.
- [4]Liang C, Wang Z, Bruehl C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere. 2007,66(1):106-113.
- [5]Janzen E G, Kotake Y, Randall D. H. Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps[J]. Free Radical Biology and Medicine. 1992,12(2):169-173.
- [6]Malato S, Blanco J, 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.
- [7]Maurino V, Calza P, Minero C, et al. Light-assisted 1,4-dioxane degradation[J]. Chemosphere. 1997,35(11):2675-2688.
- [8]张成.基于硫酸根自由基的过硫酸钠高级氧化法氧化降解染料的研究[D].华南理工大学,2012.
- [9]张乃东,张曼霞,彭永臻.S2082-派生氧化法催化降解水中的甲基橙[J].催化学报.2006,(5):445-448.

作者简介:

刘晓辉(1994--),男,汉族,山东临沂人,工程师,主要从事污水处理与资源化利用技术研究和应用。