

## 技术进展

# 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法 研究进展

杨世迎, 杨鑫, 王萍, 单良, 张文义

(中国海洋大学环境科学与工程学院海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东青岛 266100)

**摘要:** 过硫酸盐活化产生的强氧化性硫酸根自由基  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 在环境污染治理领域具有广阔的应用前景。首次详细综述了热、过渡金属离子、紫外光、碱性条件、零价金属  $\text{Fe}^0$  等单一方法, 以及双氧化剂、紫外光与过渡金属离子或双氧化剂、超声与热等复合方法活化过硫酸盐的国内外研究进展, 并就活化方法与有机物结构及 pH 之间的关系、 $\text{SO}_4^{2-}$  残留等问题进行了阐述。最后, 在本课题组研究成果的基础上针对其发展方向进行了展望。

**关键词:** 过硫酸盐活化; 硫酸根自由基; 高级氧化技术; 活化新方法; 污染治理

中图分类号: TQ125.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0013-07

## Advances in persulfate oxidation activation methods of persulfate oxidation

YANG Shi-ying, YANG Xin, WANG Ping, SHAN Liang, ZHANG Wen-yi

(The Key Laboratory of Marine Environment & Ecology, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Persulfate oxidation is a recently emerging technology for the pollution control. Produced by activated persulfate, the sulfate free radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , a powerful oxidant, can degrade most of the organic compounds. This paper, for the first time, provides an up-to-date overview of single activation methods, such as thermal persulfate, photochemical persulfate, persulfate combined with transition metal ions, alkaline persulfate, zero-valent metal  $\text{Fe}^0$ , and multiplex activation technologies as well including dual oxidant system, and hybrids of single activation method mentioned above. Moreover, the relationship between the activation method and organic structure as well as pH value, and also the residue of  $\text{SO}_4^{2-}$  are discussed. Finally, on the basis of our preliminary findings, the research trends for promoting its development are prospected.

**Key words:** activated persulfate; sulfate radical; advanced oxidation technology; new activation methods; waste treatment

基于硫酸根自由基  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的过硫酸盐活化技术可氧化去除难降解有机污染物, 是一类新型的高级氧化技术<sup>[1-2]</sup>。

过硫酸盐在水中电离产生过硫酸根离子  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , 其标准氧化还原电位为  $E^0 = +2.01 \text{ V}$  (相对于标准氢电极, 下同), 接近于臭氧 ( $E^0 = +2.07 \text{ V}$ ), 其分子中含有过氧基  $\text{O}-\text{O}$ , 是一类氧化性较强的氧化剂。但由于过硫酸盐比较稳定, 在常温下反应速率较慢, 对有机物的降解效果不明显。

在光、热、过渡金属离子 ( $\text{Fe}^{2+}$  等) 等条件下,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  可活化分解为  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的标准氧化还原电位  $E^0 = +2.5 \sim +3.1 \text{ V}$ , 接近于甚至超过氧化性极强的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ,  $E^0 = +1.8 \sim +2.7 \text{ V}$ ),

理论上可降解大部分有机污染物。

过硫酸盐被活化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 其氧化能力强于过硫酸盐本身, 在难降解有机物的氧化过程中起到了关键作用。因此本文主要介绍如何活化过硫酸盐使其产生硫酸根自由基  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 及其在环境领域应用的研究进展。

## 1 活化方法研究进展

### 1.1 单一活化方式

#### 1.1.1 热活化

##### (1) 基本原理



机理: 热激发断裂双氧键, 需要的热活化能约

收稿日期: 2008-12-31

基金项目: 国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室开放基金资助项目 (200809)

作者简介: 杨世迎 (1977-), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事水处理高级氧化技术研究, 0532-66781020, ysy@ouc.edu.cn。

140.2 kJ/mol<sup>[4]</sup>。

## (2) 研究进展

热活化过硫酸盐的技术已被应用于处理土壤及地下水中的有机污染物质。在研究过程中,人们发现在不同温度下有机污染物质的降解效率不同,提高温度可提高热活化技术的效率。Huang 等<sup>[5]</sup>用热激活过硫酸盐的方法降解水中的甲基叔丁基醚(MTBE),随着温度的升高(20~50℃),MTBE 降解的一级动力学常数随之升高。Liang 等<sup>[6]</sup>在用过硫酸盐降解三氯乙烯(TCE)和 1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-TCA)的实验中发现,在 20℃ 条件下 TCE 只有少量被降解,1,1,1-TCA 无降解;而在 40、50、60℃ 下 TCE 和 1,1,1-TCA 都可被降解。Killian<sup>[7]</sup>在用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 处理多氯联苯(PCB)的过程中,在 20℃ 水相中,48 h 内 PCB 无降解,在 60℃ 时其降解效率达到 98%;但在土壤中 50℃ 时 PCB 依然无降解,这也表明水相中比土壤中降解效率高。Waldemer 等<sup>[8]</sup>在用热激发过硫酸盐降解地下水中氯代乙烯的实验中发现:在 20℃ 时反应 6 h 仅有很少的 TCE 被降解,而在 60℃ 时反应 1 h TCE 几乎全部被氧化去除;在 40℃ 之后,用过硫酸盐降解二氯乙烯(PCE)的速率才高于用高锰酸盐的速率;在 100℃ 时,前者是后者的 400 倍。

Huang 等<sup>[9]</sup>用过硫酸盐氧化挥发性有机物(VOCs)时发现,并不是所有的 VOCs 降解效率都会随着温度的升高而提高。实验中大部分的 VOCs 在 40℃ 比在 20℃ 条件下降解完全(72 h),但 59 种 VOCs 中 22 种在 30℃ 比在 40℃ 条件下降解效果好。Hori 等<sup>[10]</sup>在用过硫酸盐降解全氟辛酸(PFOA)的实验中也发现,150℃ 条件下降解效率低于 80℃ 时的降解效率。Peyton<sup>[11]</sup>在用过硫酸盐检测水中总有机碳(TOC)的研究中发现,反应温度过高,由于自由基释放过快,矿化效率不高。因此,选择合适的温度对于热活化过硫酸盐技术非常重要。

温度可提高过硫酸盐的分解,高温、高压条件下过硫酸盐降解有机物也是可行的。Kronholm 等<sup>[12]</sup>研究在低于超临界水氧化法的温度条件(374℃)时过硫酸盐对苯酚和 2,3-二氯苯酚等有机物的降解情况。Kronholm 实验中的压强范围是 25~45 MPa。理论上,高压强可通过改变水的密度而影响有机物的降解效果,所以在同一温度下提高压强可提高溶液的密度,并且分子碰撞的次数也会增多。有研究<sup>[12]</sup>表明,在 360~440℃ 温度下,19 MPa 和 28 MPa 压强下苯酚的降解效率不同,但在 Kronholm 的实验中(温度低于 340℃)压强对于降解效率几乎无影

响,原因是在这种条件下水还是液态。而 Hori 等<sup>[10]</sup>用过硫酸盐降解浓度为 374 μmol/L 的 PFOA 溶液,在温度为 80℃、压力为 0.78 MPa 的反应条件下,反应 6 h 后,PFOA 浓度仅剩余 1.52 μmol/L,低于其检测限。

除温度影响外,在热活化过程中,影响活化的因素还有过硫酸盐的浓度、pH 和离子强度。Huang 等<sup>[5]</sup>的研究表明,增大过硫酸盐的浓度可加快有机物的降解速度,增大 pH 和离子强度都不利于过硫酸盐活化。过硫酸盐氧化的有机污染物质不同,pH 对反应过程的影响效果也不同。

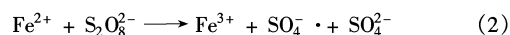
## (3) 应用

热活化过硫酸盐技术通常用于原位化学氧化技术(ISCO)中<sup>[2]</sup>。另外,基于 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 的高反应活性,过硫酸盐在传统有毒、有害、难生化降解有机废水处理方面也有很大的应用前景<sup>[2]</sup>。Hori 等<sup>[10]</sup>提出用过硫酸盐在高温下降解废水中的 1-H 全氟烃类,使之产生 F<sup>-</sup>,再加入 Ca<sup>2+</sup>,形成对环境影响很小的 CaF<sub>2</sub>。目前在热活化过硫酸盐处理传统污水这方面,国内外已发表的文章较少。

### 1.1.2 过渡金属离子活化

#### (1) 原理

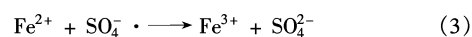
以 Fe<sup>2+</sup> 为例<sup>[4,13]</sup>:



在这个过程中,反应所需要的活化能约 50.2 kJ/mol<sup>[4]</sup>。

#### (2) 研究进展

过渡金属离子(Fe<sup>2+</sup> 等)在常温下(20℃)即可分解过硫酸盐产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·<sup>[14]</sup>。金属离子除 Fe<sup>2+</sup> 外,还有 Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ce<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> 等<sup>[13]</sup>。Liang 等<sup>[13]</sup>通过 Fe<sup>2+</sup> 催化过硫酸盐得到 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·,用其降解地下水中的 TCE,但是实验中过硫酸盐和 Fe<sup>2+</sup> 的反应极快。在 40℃、过硫酸盐和 Fe<sup>2+</sup> 浓度为 10<sup>-3</sup> mol/L 时,SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 的半衰期仅为 4 s<sup>[15]</sup>,在过硫酸盐降解 TCE 的实验中仅 5 min TCE 降解反应就停止了,原因有:①过剩的 Fe<sup>2+</sup> 消耗了 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·;②Fe<sup>2+</sup> 向 Fe<sup>3+</sup> 的快速转化,二者共同限制了该方法的氧化能力<sup>[13]</sup>。其反应方程式如下<sup>[16]</sup>:

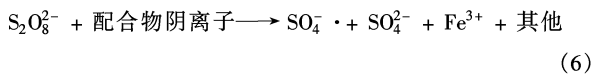
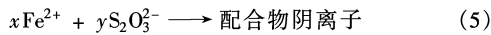
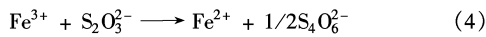


在 ISCO 中,过硫酸盐—Fe(II)反应过快,在离注入井较远的地方化学反应不能进行。为了增大 Fe(II)催化过硫酸盐的反应时间,Liang 等<sup>[4,13]</sup>在研究过硫酸盐降解 TCE 时提出,可通过序批地向反应体系中投加少量的铁离子和向体系中加入络合剂

(包含螯合剂)的方式提高 TCE 的降解效果。

通过序批地向反应体系中加入  $\text{Fe}^{2+}$  可使反应体系中不断产生强氧化性的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  降解有机物质,防止一次性加入  $\text{Fe}^{2+}$  后过剩的  $\text{Fe}^{2+}$  消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,致使反应体系中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  同时减少,影响降解有机物的过程<sup>[13,17]</sup>。Liang<sup>[13]</sup>分5批次每间隔 10 min 将  $\text{Fe}^{2+}$  加入到起始摩尔比  $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{TCE})=1:1、2:1、5:1$  的反应体系中,最终  $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}):n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{TCE})=20:5:1、20:10:1、20:25:1$ ,其 TCE 降解率达到 73%、84%、95%,而相对于一次性加入  $\text{Fe}^{2+}$  的反应体系,TCE 降解率仅为 26%、27%、31%。

Liang 等<sup>[13]</sup>通过向体系中投加络合剂  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  提高反应效率。化学反应如下:



反应中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  不仅与  $\text{Fe}^{2+}$  形成络合物,还将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,既避免了  $\text{Fe}^{2+}$  消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,又增加了  $\text{Fe}^{2+}$ 。

常用的螯合剂有乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸、氮三乙酸(NTA)等<sup>[17]</sup>。螯合剂与金属离子形成具有特殊稳定性的螯合物,螯合物比络合物更加稳定。 $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐的技术中加入螯合剂的作用有:①增加有机污染物的溶解度<sup>[7]</sup>;②如果用过硫酸盐降解土壤中的有机物,则可从土壤中提取  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  反应<sup>[7]</sup>;③将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[7]</sup>;④与  $\text{Fe}^{2+}$  形成螯合物,使  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  不反应<sup>[4]</sup>;⑤ $\text{Fe}^{2+}$  的存在需要酸性条件,中性或碱性条件易沉淀析出<sup>[2]</sup>,加入螯合剂可提高反应体系的 pH。综上,加入螯合剂使反应体系中的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  都增多了,有利于有机物的降解。Liang 等<sup>[4]</sup>在用柠檬酸螯合铁活化过硫酸盐处理 TCE 的实验中,当  $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}):n(\text{螯合剂}):n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{TCE})=20:2:10:1$  时,20 min TCE 全部降解。张金凤等<sup>[18]</sup>用 EDTA/ $\text{Fe}^{2+}$  降解敌草隆的研究也表明,螯合剂的存在提高了有机物的降解效率。

Killian 等<sup>[19]</sup>用序批式向过硫酸盐体系添加  $\text{Fe}^{2+}$  和用螯合剂/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的方式处理采油区土壤(MGP)的过程中取得较好的处理效果。序批式添加少量  $\text{Fe}^{2+}$  的方式使芳香族物质(BTEX)和多环芳烃(PAH)的去除率达 86%、56%;柠檬酸-Fe(II)的活化方式使 BTEX 和 PAH 的去除率达 95%、

85%<sup>[19]</sup>。

Liang 等<sup>[20]</sup>也曾研究过羟丙基- $\beta$ -环糊精(HP- $\beta$ -CD),它增加了有机物的溶解度,并且与  $\text{Fe}^{2+}$  和有机物形成包含配合物,也可提高有机物的降解效率。

除一般用  $\text{Fe}^{2+}$  作为活化离子外,其他金属离子的活化也有人在研究。张乃东等<sup>[21]</sup>用  $\text{Ag}^+/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  体系在 pH=1 的条件下,反应 8 min,5  $\mu\text{mol/L}$  的甲基橙色度完全去除,但 TOC 去除率不高,2 h 仅为 8.6%。

当然,过渡金属离子活化过硫酸盐的方法也可用来降解无机物质。Ye 等<sup>[22]</sup>和 Xu 等<sup>[23]</sup>都成功采用  $\text{Ag}^+/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  系统将水相中毒性较强的气态单质汞  $\text{Hg}^0$  氧化为毒性较低的  $\text{Hg}^{2+}$ 。Xu<sup>[23]</sup>还对过渡金属离子  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  活化过硫酸盐进行了比较,实验中表明用  $\text{Ag}^+$  比用  $\text{Cu}^{2+}$  时  $\text{Hg}^0$  去除率高;且  $\text{Hg}^0$  的氧化是由过硫酸盐的直接氧化和由过硫酸盐活化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的间接氧化 2 部分组成。

### (3)应用

用紫外光(UV)或高温在原位处理过程中不易实现<sup>[17]</sup>,因此在常温条件下过渡金属离子活化过硫酸盐的技术受到重视。螯合金属离子取代普通金属离子延长了过硫酸盐活化的时间,使过硫酸盐在离注入井较远的受污染区域也可降解有机污染物质。

过硫酸盐金属离子活化方法还可用于某些特殊废水的处理<sup>[24]</sup>。造纸、纺织、电镀、影印业的废水中有机物含量高,且富含很多过渡金属元素,如造纸废水中富含 Mn、Fe、Cu,纺织废水中富含 Cu、Cr、Co,影印废水中富含 Ag 等<sup>[24]</sup>。可利用废水中富含的过渡金属离子活化过硫酸盐的技术降解处理废水,达到以废治废的作用。

#### 1.1.3 光活化

##### (1)原理



Malato 等<sup>[25]</sup>研究在波长小于 270 nm 的紫外光照射下 O—O 键才断裂。Maurino 等<sup>[26]</sup>描述的紫外光波长要求小于 295 nm。

##### (2)研究进展

UV 存在时,过硫酸盐的分解效率明显提高<sup>[26]</sup>。Hori 等<sup>[27]</sup>用光活化过硫酸盐的方法降解持久性全氟羧酸类(PFCAs)化合物,在 200 W 氙灯的光照条件下用过硫酸盐(浓度为 50 mmol/L)降解全氟辛酸 PFOA(浓度为 1.35 mmol/L),在 4 h 内 PFOA 完全降

解,其主要产物是  $F^-$  和  $CO_2$ ,且部分长链化合物变为短链化合物。Hori<sup>[28]</sup>还用光活化过硫酸盐产生的  $SO_4\cdot^-$  有效地降解水中的氟代甲苯不饱和羧酸 ( $C_3H_7CF=CHCOOH$ ),通过中间产物  $C_3H_7COOH$  最终生成  $F^-$ 、 $CO_2$ 。Wei 等<sup>[29]</sup>在 UV 条件下用过硫酸盐降解呋喃丹(CBF,一种杀虫剂),随着过硫酸盐浓度的增加,CBF 降解速率随之提高。张乃东等<sup>[30]</sup>用  $UV/S_2O_8^{2-}$  处理水中甲基橙,8 min 后看不到溶液颜色,16 min 之后色度完全去除,但其矿化率不高。Lau 等<sup>[31]</sup>用  $UV/S_2O_8^{2-}$  降解丁基羟基苯甲醚(BHA),当 BHA 浓度为 0.1 mmol/L、 $S_2O_8^{2-}$  浓度为 2 mmol/L、pH 为 7、处于 254 nm 光辐射下,40 min 完全矿化。Salari 等<sup>[32]</sup>用紫外光活化过硫酸盐的方法降解染料碱性嫩黄 O,效果明显。

除降解有机污染物外,利用过硫酸盐的强氧化性,也常将其用于处理含无机离子的废水。Nepolian 等<sup>[33]</sup>用 UV 照射过硫酸盐,将水中毒性较大的 As(III) 转化为毒性较低的 As(V),取得了较好的处理效果。

### (3)应用

光活化过硫酸盐的方法可用于处理饮用水和污水,尤其是那些装有 UV 消毒系统的水厂。由于  $UV/S_2O_8^{2-}$  的高效性和  $S_2O_8^{2-}$  的高溶解性,这种方法还很适合于逆流的污水中去除难生物降解有机物<sup>[33]</sup>。

太阳光中的 UV 约占 5%,这足以使过硫酸盐转化为  $SO_4\cdot^-$ <sup>[34]</sup>。由于使用太阳光无经济费用,在光照条件下活化过硫酸盐技术的经济成本低。因此,太阳光活化过硫酸盐水处理技术将具有很大的发展潜力。

#### 1.1.4 碱性条件激活过硫酸盐

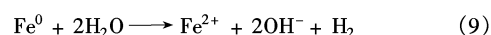
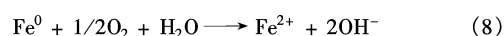
过硫酸盐在  $pH < 3$  时有较高活性,但是在  $pH > 10$  的碱性条件下也有较高活性<sup>[35]</sup>。Block 等<sup>[35]</sup>在过硫酸盐降解 VOAs 过程中加入一定比例的 KOH,随着  $n(KOH):n(\text{过硫酸盐})$  (其值 0.2、0.4、0.5、0.8) 的增加,VOAs 降解效率提高。当  $n(KOH):n(\text{过硫酸盐}) > 0.4$  时,反应器中的 pH 已超过 10,反应时比较长,为 7d。对于碱性条件下降解的机理,并没有明确的解释。Couttenye 等<sup>[36]</sup>发现,在 pH 为 2~7 的环境下主要存在的是  $SO_4\cdot^-$ ,而在  $pH > 12$  的环境中主要存在的是  $\cdot OH$ ,这可能是利用了  $\cdot OH$  的氧化性降解了有机污染物质。Liang 等<sup>[37]</sup>也提出,在碱性条件下占主导地位的自由基是  $\cdot OH$ 。

在实际应用中,强碱性条件可能腐蚀设备或是

引起金属离子析出,因此碱性条件活化过硫酸盐对操作条件和仪器设备的要求较高。

#### 1.1.5 零价铁离子 $Fe^0$

除了用  $Fe^{2+}$  外,也有人研究其他价态的铁离子活化过硫酸盐。Liang 和 Lai<sup>[38]</sup>论证了用  $Fe^0$  作为  $Fe^{2+}$  的来源和用  $Fe^0$  活化过硫酸盐降解 TCE 的可行性。在实验中,将  $Fe^0/S_2O_8^{2-}$  与  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  比较发现,前者反应体系中过硫酸盐分解曲线缓慢,其原因可能是  $Fe^0$  自身分解为  $Fe^{2+}$  需经历一个过程。当  $Fe^0$  质量浓度为 5 g/L 时,10 min 时 TCE 几乎全部被降解,并且在 60 min 内 78% 的氯化物在 TCE 降解过程中被释放出来。Furukawa 等<sup>[39]</sup>也指出,无论在有氧还是无氧条件下, $Fe^0$  都可生成  $Fe^{2+}$ ,如式(8)~(9)所示:



在地下水处理过程中,以  $Fe^0$  构成的可渗透性反应墙(PRB)可去除有机污染物,这是一种极具应用前景的技术<sup>[39]</sup>。将 PRB 技术与过硫酸盐活化进行结合很有诱惑力:①可以发挥 PRB 技术的优点;②结合了过硫酸盐的氧化能力。但现在对  $Fe^0$  活化过硫酸盐的许多问题亟待研究解决,例如, $Fe^0$  的反应时间、反应过程中对  $SO_4\cdot^-$  的影响和 Fe 离子的沉淀作用等<sup>[39]</sup>。

### 1.2 复合活化方式

除上述的热、过渡金属离子、光、碱性条件、 $Fe^0$  活化过硫酸盐单一活化方式外,近年来发展了一些复合活化方式。

#### 1.2.1 双氧化剂

Block 等<sup>[35]</sup>在介绍过硫酸盐的新型活化方式时提及过硫酸盐和过氧化氢混合使用效果优于单独使用过硫酸盐。他指出, $\cdot OH$  和  $SO_4\cdot^-$  相互激发,形成了氧化性更强的系统,一方面可提高处理效率,另一方面也使难降解有机物生成易降解有机物。Waldermer 等<sup>[8]</sup>指出过硫酸盐可被活化,原因是分解过程中  $H_2O_2$  分解释放的热量使  $S_2O_8^{2-}$  均裂,属于热活化的一部分。

文献[40]介绍了过硫酸盐和过氧化钙共同使用降解有机物的情况。实验中当只有过氧化钙作氧化剂时,74% 的碳氢化合物被去除;当过氧化钙和过硫酸盐共同氧化有机物时,90%~99% 的碳氢化合物被降解;2 种氧化剂在降解有机污染物的过程中相互促进,起到了协同作用。也有人提出,用 Fenton 试剂活化过硫酸盐降解土壤及地下水中的 TCE 和氯

乙烯取得了较好效果<sup>[41]</sup>。

由于双氧化剂的高效性和高氧化性,对其进行深入研究是具有吸引力的。

### 1.2.2 紫外光与过渡金属离子的联合

紫外光与过渡金属离子联合活化过硫酸盐是可行的。Anipsitakis<sup>[24]</sup>用  $UV/Ag^+/S_2O_8^{2-}$  可使 2,4-二氯苯酚在 60 min 内降解,但其处理效果低于  $UV/S_2O_8^{2-}$  (降解 2,4-二氯苯酚需 30 min),可能原因是  $Ag^+$  生成的有色  $Ag^{2+}$  降低了溶液的吸光率。

在无光照条件下,  $Ag^+/S_2O_8^{2-}$  体系活化  $S_2O_8^{2-}$  至少需 50 mg/L 的  $Ag^+$ ,但如果在 UV 照射下 1 mg/L 的  $Ag^+$  就可以活化  $S_2O_8^{2-}$ <sup>[24]</sup>,其机理尚无明确解释。

### 1.2.3 紫外光与双氧化剂的联合

Wei 等<sup>[29]</sup>用  $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$  的方法处理 CBF,结果表明用此法比用  $UV/H_2O_2$  和  $UV/S_2O_8^{2-}$  处理 CBF 的效果都好。其原因是额外增加的氧化剂产生了更多的自由基  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$ ,从而提高了 CBF 降解效率,原理同  $S_2O_8^{2-}/H_2O_2$ 。 $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$  体系虽降解 CBF 效率高,但其矿化率较低。

### 1.2.4 超声与热的联合

20 世纪 80 年代以来,声化学在污染物净化方面的研究取得显著进展。声化学以其效率高、反应时间短、反应条件温和等优点受到人们的重视<sup>[42]</sup>。

Memarian 等<sup>[42]</sup>用超声-热联合活化过硫酸盐的方法降解 3,4-二氢嘧啶类物质,取得较好结果。实验中发现,在室温、仅有超声存在的条件下,240 min 仅有 20% 的二氢嘧啶化合物被氧化,但在有超声存在的 70℃ 条件下氧化二氢嘧啶化合物只需 11 min。

## 2 需进一步关注的几个问题

### 2.1 根据有机污染物的结构选择活化方法

过硫酸盐是一种强氧化剂,对于大多数污染物可氧化去除,但也有部分物质无法去除,而且对不同物质的降解程度也有区别。例如,在 20℃ 条件下,TCE 就可被过硫酸盐氧化,而 1,1,1-TCA 却未被降解<sup>[4]</sup>。Huang 等<sup>[9]</sup>在用过硫酸盐降解 VOCs 时也发现,59 种 VOCs 中的大多数可被过硫酸盐氧化去除,少部分即使在温度高(40℃)、 $Na_2S_2O_8$  浓度高(质量浓度 5 g/L)的条件下依然无法降解或降解效率很差。Waldemer 等<sup>[8]</sup>在研究热活化技术降解氯化乙烯的研究中也指出,对于不同的氯化乙烯类化合物,降解顺序不同:PCE > TCE > *cis*-DCE > *trans*-DCE。由此得出,过硫酸盐降解效率与有机物自身结构有关。

Huang 等<sup>[9]</sup>指出,含 C=C 双键或含苯环的有机物易被快速降解;饱和烃和卤代链烷烃较稳定,不易被降解。Scott 等<sup>[43]</sup>也指出,C=C 双键的有机物易被氧化,被氧化的卤代化合物没有双键就很难与自由基反应。Block 等<sup>[35]</sup>则对于不同的有机物进行了分类,将过硫酸盐氧化分为温和型氧化、强力型氧化和敏感型氧化 3 类,根据有机物的种类,选择合适的活化方式,达到较好的处理效果。例如,对于易降解的 BTEX,不需活化的过硫酸盐就可达到目的;对于较难降解的 MTBE,则需用  $Fe^{2+}$  活化过硫酸盐的方法降解污染物质。

因此,合理选择活化方式,一方面可提高降解效率,另一方面也降低处理成本。但现阶段,对于难降解有机物利用过硫酸盐氧化时最适活化方法以及最佳反应条件这方面没有系统化的研究,亟待深入。

### 2.2 pH 对活化方法的影响

关于在过硫酸盐降解有机污染物质的过程中 pH 对反应的影响,现在人们对它的研究较多,但并不成熟。Huang 等<sup>[5]</sup>在研究热活化过硫酸盐降解 MTBE 时指出,随着 pH 的升高,MTBE 的降解效率随之下降。而 Scott 等<sup>[43]</sup>针对 Huang 的研究结果提出,pH 从 2.5 升高至 7 的过程中,氧化效率仅减少 30%,影响并不大,pH 只是一个对反应影响效果不大的因素。Liang 等<sup>[37]</sup>在研究不同温度下 pH 对过硫酸盐降解 PCE 的实验中指出,中性条件下 TCE 降解效率最高,不同的 pH 条件下活化能不同,pH = 7 时需要的活化能最少,而最少的活化能对应的是最高的降解效率。不同物质、不同活化方式下其最少活化能对应的 pH 不同,Goulden 和 Anthony<sup>[44]</sup>在研究过硫酸盐在 100℃ 氧化尼克酸的实验中则指出,最适 pH 为 5。Cao<sup>[45]</sup>在用  $Fe(II)$  活化过硫酸盐降解林丹的实验中,在 pH 为 3.5 ~ 9.0 内林丹降解的一级动力学常数  $k$  变化很小,而在 pH < 1.5 和 pH > 11 的情况下  $k$  突然增高,推断其原因可能是极酸性和极碱性条件下  $Fe^{3+}$  在溶液中的溶解度变大,反应体系中溶解性金属离子增多,促进了硫酸根自由基氧化有机物的反应。这与在过渡金属离子活化过硫酸盐的过程中加入螯合剂的作用相同,即都增加了溶解性金属离子<sup>[45]</sup>。Lau 等<sup>[31]</sup>在研究光活化过硫酸盐降解 BHA 的实验中,对 pH 从 3 ~ 11 做了比较深入的研究,研究中发现碱性条件下反应效果优于在酸性和中性条件下。Tsao 和 Wilmarth<sup>[16]</sup>也提出在光催化条件下,pH 越高  $S_2O_8^{2-}$  转化为硫酸根自由基  $SO_4^{\cdot-}$  越快,而且  $SO_4^{\cdot-}$  通过与  $OH^-$  反应生成

·OH 也越快。Block 等<sup>[35]</sup>更是提出了碱性条件活化过硫酸盐的新型活化方法。

由此可见, pH 对不同活化方法活化过硫酸盐降解有机物的过程影响程度和影响机理都不同, 对其进行进一步研究是有必要的。

### 2.3 残余 $\text{SO}_4^{2-}$ 的处理

过硫酸盐氧化污染物质的同时会残留硫酸根离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和氢离子  $\text{H}^+$ 。一般而言, 硫酸根离子并不是一种污染物<sup>[31]</sup>, 也有研究表明,  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在有利于促进微生物生物降解<sup>[46]</sup>。但地下水中含有过高的  $\text{SO}_4^{2-}$  会使地下水具有腐蚀性, 另外长期饮用含高浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  的水源会引发疾病如痢疾等。美国环保署有关饮用水二级标准中最大允许的  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度是 250 mg/L, 这一标准是非强制执行标准。硫酸根离子在酸性条件下与  $\text{H}^+$  产生硫酸, 使过硫酸盐降解污染物质的过程中 pH 下降<sup>[37]</sup>。低 pH 的直接结果就是使土壤中的金属向地下水中析出, 增大金属的迁移性, 这可通过加入石灰生成难溶的石膏来降低水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量<sup>[43]</sup>。Liang 等<sup>[47]</sup>将反渗透、纳滤等膜技术用于去除  $\text{SO}_4^{2-}$  等溶解性离子, 取得较好效果。也可利用交换树脂(例如强碱性聚苯乙烯-二乙烯苯树脂)<sup>[48]</sup>和电解法<sup>[49]</sup>去除  $\text{SO}_4^{2-}$ , 前者是吸收了二价阴离子, 后者是使  $\text{SO}_4^{2-}$  重新生成  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 。关于过硫酸盐在原位处理过程中对土壤和地下水环境的影响, 例如对微生物的效应、对生态环境的改变等都是值得深入探讨的。

### 3 总结与展望

总之, 过硫酸盐在各种活化条件下都可产生氧化能力很强的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。由于其优异的特性, 过硫酸盐活化技术在环境领域的应用前景愈来愈广泛, 对过硫酸盐活化方式的深入研究是很有意义的。目前, 过硫酸盐的活化方法正在发展和完善之中。针对不同的应用领域, 可以采用不同的活化方法。

笔者所在课题组首次提出了微波法活化过硫酸盐, 并应用于高浓度有机废水的处理。前期研究发现, 质量浓度高达 500 mg/L 的难生化偶氮染料金橙 II 在微波加热活化过硫酸盐氧化时, 仅需要约 5 min 即可完全脱色, 而且其 COD 去除率可达 95%, 彰显了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的优异性能和巨大潜力。

目前, 人们对硫酸根自由基技术的研究大多仅限于实验室的小试规模, 其技术发展还很不完善。而且, 对过硫酸盐降解的效果常常只停留在对提高

降解速率和“矿化”程度等指标的考察上, 对降解机理还缺乏深入的研究。开发新型的活化方法, 并将过硫酸盐活化技术用于生活污水和工业废水的处理等将是今后发展的一个方向; 另外, 过硫酸盐活化技术与传统生物技术的结合也将是一个具有挑战性的课题。

### 参考文献

- [1] 陈晓阳. 基于硫酸自由基的高级氧化技术降解水中典型有机污染物研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [2] 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.
- [3] House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate[J]. Chem Rev, 1962, 62(3): 185 - 203.
- [4] Liang C J, Bruell 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: 1225 - 1233.
- [5] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)[J]. Chemosphere, 2002, 49: 413 - 420.
- [6] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Thermally activated persulfate oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1, 1, 1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil Sediment Contam, 2003, 12(2): 207 - 228.
- [7] Killian P F. Peroxydisulfate oxidation of PCBs, chlorobenzenes, and MGP waste[D]. USA: University of Massachusetts Lowell, 2004.
- [8] Waldemer R, Tratnyek P, Johnson R, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 1010 - 1015.
- [9] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation[J]. Chemosphere, 2005, 61: 551 - 560.
- [10] Hori H, Nagaoka Y, Murayama M, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42: 7438 - 7443.
- [11] Peyton G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers[J]. Mar Chem, 1993, 41: 91 - 103.
- [12] Kronholm J, Riekkola M L. Potassium persulfate as oxidant in pressurized hot water[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 2095 - 2099.
- [13] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE: I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. Chemosphere, 2004, 55: 1213 - 1223.
- [14] Ebersson L. Electron transfer reactions in organic chemistry[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
- [15] Banerjee M, Konar R S. Comment on the paper polymerization of acrylonitrile initiated by  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Fe(II) redox system[J]. J Poly Sci: Polym Chem, 1984, 22: 1193 - 1195.
- [16] Tsao M S, Wilmarth W K. The aqueous chemistry of inorganic free radicals: I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous per-

- sulfate ion and evidence regarding the sulfatehydroxyl radical interconversion equilibrium[J]. *J Phys Chem*, 1959, 63(3): 346 – 353.
- [17] Dahmani M A, Huang K C, Hoag G E. Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (Usepa superfund innovation technology evaluation program[J]. *Water Air Soil Pollut: Focus*, 2006, 6: 127 – 141.
- [18] 张金凤, 杨曦, 郑伟, 等. 水体中 EDTA-Fe(II)/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 对敌草隆降解的研究[J]. *环境科学*, 2008, 20(5): 1239 – 1243.
- [19] Killian P F, Bruell C J, Liang C J, *et al.* Iron(II) activated persulfate oxidation of MCP contaminated soil[J]. *Soil Sediment Contam*, 2007, 16(6): 523 – 537.
- [20] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, *et al.* Hydroxypropyl- $\alpha$ -cyclodextrin-mediated iron-activated persulfate oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 6466 – 6479.
- [21] 张乃东, 张曼霞, 彭永臻, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 派生化法催化降解水中的甲基橙[J]. *催化学报*, 2006, 27(5): 445 – 448.
- [22] Ye Q F, Wang C Y, Wabg D H, *et al.* HgO absorption in potassium persulfate solution[J]. *J Zhejiang Univ Sci B*, 2006, 7(5): 404 – 410.
- [23] Xu X H, Ye Q F, Tang T M, *et al.* Hg<sup>0</sup> oxidative absorption by K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> solution catalyzed by Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 158: 410 – 416.
- [24] Anipsitakis G P. Cobalt/peroxymonosulfate and related oxidizing reagents for water treatment[D]. USA: University of Cincinnati, 2006.
- [25] Malato S, Blanco J, Richter C, *et al.* Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species[J]. *Appl Catal B*, 1998, 17: 347 – 356.
- [26] Maurino V, Calza P, Minero C, *et al.* Light-assisted 1,4-dioxane degradation[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(11): 2675 – 2688.
- [27] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2383 – 2388.
- [28] Hori H, Yamamoto A, Koike K, *et al.* Persulfate-induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water [J]. *Wat Res*, 2007, 41: 2962 – 2968.
- [29] Wei C, Lau T, Fung S C. Effects of combined and sequential addition of dual oxidants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) on the aqueous carbofuran photodegradation[J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 10047 – 10052.
- [30] 张乃东, 张曼霞, 孙冰. 硫酸根自由基处理水中甲基橙的初步研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2006, 38(4): 636 – 638.
- [31] Lau T K, Wei C, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 613 – 619.
- [32] Salari D, Daneshvar N, Niaei A, *et al.* The photo-oxidative destruction of C.I. basic yellow 2 using UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process in an annular photoreactor [J]. *J Environ Sci Health A: Tox Hazard Subst Environ Eng*, 2008, 43(6): 657 – 663.
- [33] Neppolian B, Celik E, Choi A. Photochemical oxidation of Arsenic(III) to Arsenic(V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6179 – 6184.
- [34] Neppolian B, Choi H C, Sakthivel S, *et al.* Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4 [J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 1173 – 1181.
- [35] Block P A, Brown R A, Robinson D. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation [C]//Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds Monterey, CA: 2004.
- [36] Couttenye R A, Huang K C, Hoag G E, *et al.* Evidence of sulfate free radical (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>) formation under heat-assisted persulfate oxidation of MTBE [C]//Proceedings of the 19th Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Assessment, and Remediation. Atlanta, GA, 2002: 345 – 350.
- [37] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 106 – 113.
- [38] Liang C J, Lai M C. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation [J]. *Environ Eng Sci*, 2008, 25(7): 1071 – 1077.
- [39] Furukawa Y, Kim J W, Watkins J, *et al.* Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 5469 – 5475.
- [40] ERM. Pilot study at a former MGP site using klotzurm activated persulfate [EB/OL]. <http://www.envsolutions.fmc.com/Portals/fao/Content/Docs/ERM%20Case%20Study%20-%20BTEX,%20Naphthalene%20in%20MD.pdf>.
- [41] Reardon Environmental Inc. Experience in action-industrial facility: In-situ soil and groundwater treatment — TCE and vinyl chloride (VC) [EB/OL]. <http://envsolutions.fmc.com/Portals/fao/Content/Docs/Reardon%20Case%20Study%20-%20TCE%20in%20IN.pdf>.
- [42] Memarian H R, Farhadi A. Sono-thermal oxidation of dihydropyrimidinones [J]. *Ultrason Sonochem*, 2008, 15: 1015 – 1018.
- [43] USEPA. In-situ chemical oxidation [R]//Engineering Forum Issue Paper, 2006, 600/R-06/072, Washington D C.
- [44] Goulden P D, Anthony D H J. Kinetics of uncatalyzed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water [J]. *Anal Chem*, 1978, 50(7): 953 – 958.
- [45] Cao J S, Zhang W X, Brown D G, *et al.* Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate [J]. *Environ Eng Sci*, 2008, 25(2): 221 – 228.
- [46] 张逸飞, 钟文辉, 王国祥. 微生物在污染环境生物修复中的应用 [J]. *中国生态农业学报*, 2007, 15(3): 198 – 202.
- [47] Liang C J, Bruell C J, Alberte M F, *et al.* Evaluation of reverse osmosis and nanofiltration for in situ persulfate remediated groundwater [J]. *Desalination*, 2007, 208: 238 – 259.
- [48] AWWA Water Quality & Treatment. A Handbook of Community Water Supplies [M]. 5th ed. San Diego: McGraw-Hill, 1999.
- [49] William Tedder D, Pohland F G. Emerging technologies in hazardous waste management 8 [M]//New York: Plenum Publisher, 2000: 229 – 239. ■