

过硫酸盐氧化法降解水中有机物的研究进展

刘月莉 李朝辉

(铜川市王益中学 727000)

摘要:过硫酸盐氧化法的活化技术在近些年来废水处理中得到了广泛应用,能够为有机物反应提供最佳条件,但在反应过程中,需要了解降解过程中的各项限制因素。随着高级氧化技术的逐渐成熟,过硫酸盐氧化法逐渐取代了传统处理方法,过硫酸盐能够产生较高的氧化电位反应,在过硫酸根自由基的作用下,实现对有机污染物的有效氧化,与氧化氢相比,过硫酸盐在高级氧化技术支持下更加稳定,可在水中形成硫酸根自由基离子,具有较强的氧化作用。在高级氧化处理工艺中,硫酸盐能够通过活化,生成硫酸根自由基离子,从而降解污染物,达到有效的降解效果。

关键词:过硫酸盐氧化法;降解;有机物;水

近些年来,在降解水中氧化物时,主要将羟基自由基、硫酸根自由基作为氢氧化物,能够有效提高污水降解效果,减少环境污染。随着高级氧化概念的逐步推出,高级氧化的定义为社会各界所关注,氧化剂在声、光、电、高温等多项因素的作用下,能够形成自由基,对矿化目标物可进行降解,使其毒性降低,甚至可生成小分子的无毒物质,如水、无机矿物质等等。过硫酸盐氧化法的反应过程更为稳定,在宽松的反应条件下,具有较为广阔的发展前景,能够实现水中难降解有机物得到有效处理,从而解决水体污染问题。

一、过硫酸盐氧化法的基本原理

(一) 过硫酸盐

过硫酸盐的种类丰富,常见的包括过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾等等,在 20℃ 的温度条件下,过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾的溶解度分别为 2.3mol/L、2.5mol/L、0.17mol/L。其中过硫酸钠具有较为良好的水溶性,所以在保存时需要注意环境的干燥性,另外,过硫酸盐还具有较强的稳定性,在过硫酸盐氧化钠中的应用更为常见。

(二) 硫酸根自由基

过硫酸盐氧化法的主要活性物质为硫酸根自由基,能够实现对大部分有机物的有效降解。过硫酸氧化法可通过电解硫酸盐的方式,而在水中电离生成的玻璃酸盐更加稳定,过硫酸根的半衰期更长,氧化性与臭氧相接近,与高锰酸根、过氧化氢等物质相比,氧化性更高,羟基不能氧化的污染物,可在过硫酸盐的作用下,实现氧化^[1]。另外,在光、过渡金属离子等多个条件的影响下,能够将其活化成氧化还原电位更高的硫酸根自由基离子,处于中性、酸性的条件下,硫酸根自由基离子更为稳定。过硫酸盐氧化法各项原料的获得更为简单,能够保障最终的活化效果,尤其是在废固液气中的应用更为常见。

过硫酸盐氧化自由基会与有机物之间发生反应,在发生提取、加成、电子转移后,会出现三种反应,分别为氢原子提取反应、不饱和键加成反应、单电子转移反应。

二、过硫酸盐活化的几种方式

在常温状态下过硫酸盐较为稳定,采取过硫酸盐氧化法,一般无法达到降解水中有机物的最终目的,因此需要对过硫酸盐进行活化与激发,实际具有更强的氧化性,生成更强的自由基。常见的硫酸盐活化方法较多,主要包括以下几种:

(一) 热活化

热活化就是指过硫酸盐在温度条件的影响下,将原本稳定的自由基破坏,通过提供足够的活化能使键断裂,从而形成硫酸根自由基。能够有效提高降解效果,在发生反应过程中,不需要额外添加化学试剂,是一项绿色有机污染物处理技术。过硫酸钠氧化技术在不同的温度条件下,对污染物产生的降解效率存在着一定的差异,在合理的温度范围内,随着温度的提升,使得热活化效率也会随之

提升,但最终的活化效果与温度之间并不是成正比关系^[2]。在实际处理污水过程中,需要将污水加热到一定温度,所以需要消耗大量的能源,因此过硫酸盐热活化的应用范围有限。除了温度以外,过硫酸盐浓度、pH 值以及离子强度,也会影响热活化过程,尤其 pH 值的影响更大。

比如有实验研究通过热活化,采取过硫酸盐氧化处理法对头孢菌素抗生素进行处理。最终发现,能够有效促进头孢菌素抗生素中氯离子碳酸根离子的降解,在降解过程中,天然有机物与盐所形成的混合机会抑制头孢菌素抗生素的降解。氯离子能够实现硫酸根自由基离子与氢氧根对头孢菌素抗生素的降解,而碳酸根基质可作为降解过程中的主要自由基。在急性毒性实验中,无论是机制体系还是非机制体系,在热活化的作用下,能够有效降低头孢菌素抗生素溶液的毒性。针对高含盐量的医院废水,热活化过硫酸盐氧化法更能够促进头孢菌素抗生素的降解,有效处理废水中的抗生素^[3]。也有研究在对红霉素菌丝体残渣进行处理时,采取热活化过硫酸盐氧化法,最终结果发现热活化过硫酸盐氧化法能够有效提高红霉素菌丝体残渣的脱水性能,也能够有效减小中值粒径,使其絮凝物形态能够被改变,从而对菌丝体细胞进行破坏,减少细胞外聚合物。以及聚合物中色氨酸发荧光成分。

(二) 电化学活化

在过硫酸盐氧化体系中,在电力的作用能够产生硫酸根自由基离子,阳极的硫酸根自由基离子经过反应后形成过二硫酸根。在电活化过程中,电流密度、去除率之间呈现出非线性关系,去除率会随着电流密度的增大而降低。另外,电极材料、电解质等也会影响最终的活化效果,在铁电极一侧会形成铁离子,在电化学以及铁离子的共同作用下,能够完成对过硫酸盐氧化体系的活化,在过硫酸盐氧化体系中铁离子能够实现可循环再生,BDD 电极中活性分子为羟基自由基。

在处理焦化废水时,采用电化学氧化、耦合铁感应电极对过硫酸盐氧化进行激发,感应电极可选择铁板,在阴阳两极之间可等距离安装,而后将其构建成电化学双电解反应体系,可利用 SEM、XPS 探究 EC/IP/KPS 存在的絮凝物表征,并推断其反应机理^[4]。在反应阶段,可将实际电解时间控制在 30 分钟左右,电流密度控制在 37mA/cm²,所选择的过硫酸钾浓度为 2mmol/L,可有效提高 COD 的去除率。此项双电解反应体系的构建,为电化学活化的发展提供了支持。在去除环丙沙星时,可选择使用铝电极对过硫酸盐氧化技术进行电活化。pH 值控制在 7 左右,电解时间控制在 40 分钟左右,电流密度控制在 2.75mA/cm²,过硫酸盐浓度控制在 0.84mmol/L,最终环丙沙星的去除率可达到 90%。

(三) 光活化

光活化主要是在光能的作用下,可活化成为过硫酸盐,反应主要以伪一级动力学。在紫外光条件的影响下,过硫酸盐能够有效降低污染物的降解效率。常见的光化学氧化的方法包括 O₃/UV 法和

H₂O₂/UV 法等等,经过生产后可形成高活性氢氧根,将其作为氧化剂进行反应。臭氧通过反应后会形成溴酸盐等产物,但是最终的生产成本较高;而 H₂O₂ 容易发现分解,因此 O₃/UV 法和 H₂O₂/UV 法在处理水中有机物时存在一定限制,经过光催化氧化处理后,废水处理效率能够得到提升^[9]。

在处理 3,5-二氯苯酚时,可选择 UV-C 过氧二硫酸盐处理。实验研究发现,随着过氧二硫酸盐浓度的增加,3,5-二氯苯酚的降解效果随之提高,在 UV-C 活化作用的影响下,过氧二硫酸盐生成具有高反应性的硫酸根自由基离子。最佳反应条件的 pH 值在 6.3 左右,时间在 120 分钟,过氧二硫酸盐的添加量为 0.03mmol/L,可实现对 3,5-二氯苯酚的全部降解,最终 DOC 去除率可高达 95%。但在实验过程中也存在 UV-C 过氧二硫酸盐处理不充分的情况,在整个处理环节中,水中的藻类随着生长可能会增加毒性作用,从而导致污水处理的复杂性随之提升。

(四)微波活化

微波活化包括热效应与非热效应,微波辐射与传统热活化法相比,处理效果更佳,能够实现过硫酸盐体系降解效果的有效提升。而不同之处在于微波活化是加热分子水平物质,使得反应物活化能得到有效控制,从而实现匀速加热,在吸收微波过程中,过硫酸盐能够形成硫酸根自由基离子,量子产率为 2^[6]。在高能量密度与长辐射时间下,过硫酸盐的活化效率会随之提高。在过氧二硫酸盐体系中利用微波活化,能够对含有二硝基重氮酚的工业废水起到有效的处理作用,最终 COD 的去除率高达 90% 以上。

(五)过渡金属活化

常见的过渡金属离子包括铁离子、铜离子、银离子等等,能够有效催化反应。过渡金属离子活化主要是将其以焙烧的方式,将其在无机载体上加以负载,从而形成负载型催化剂^[7]。此类催化剂具有易分离与高活性的特点,常见的无机载体包括活性炭生物炭等等,此类无机载体的面积较大,容易负载。但在制备此类负载原料时,往往较为繁琐,在应用到大工程中还有待深入研究。

氧化铜能够高效活化过二硫酸盐、过一硫酸盐,从而达到降解苯酚的目的。实验研究发现,氧化铜具有高效活化的作用,在降解苯酚中具有良好效果,这主要是由于在氧化铜过二硫酸盐体系中,存在着 SO₄^{·-}、·OH、O₂^{·-},而在氧化铜过一硫酸盐体系中存在 O₂^{·-}与¹O₂,从而实现对电子官能团有机物的选择性降解。在氧化铜过二硫酸盐体系中,过一硫酸盐能够取代氧化铜表面的羟基,并形成亚稳态中间体,与过一硫酸盐、O₂^{·-}反应生成¹O₂,从而完成对苯酚的降解^[8]。在氧化铜的活化作用下,能够实现苯酚的充分降解,对比二者之间的中间产物,能够为日后选择过二硫酸盐、过一硫酸盐提供支持。

(六)炭活化

活性炭能够降低反应的活化能,尤其是在低温下,可实现去除有机物的最终目的。炭活化过硫酸盐氧化技术,主要发生在活性炭的表面活性位点上。在高温热解作用下,生物原料会产生固态生物炭,而此类材料可作为最终炭活化的材料,无论是形态结构还是理化性质,都能够展现出相应的效益。

在碳纳米材料活化过硫酸盐体系时,能够对研究降解磺胺嘧啶起到有效降解效能。实验研究发现,碳纳米材料活化过硫酸盐体系的反应符合拟一级动力学,动力学常数可选择 0.06min⁻¹。最佳反应条件的 pH 值在 7 左右,磺胺嘧啶的浓度为 44mg/L,过二硫酸盐的浓度为 5.44mmol/L,碳纳米材料投加量为 0.07g/L,最终可有效提高 TOC 的去除率。针对磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺二甲噁唑等磺胺类抗生素可选择碳纳米材料活化过硫酸盐体系进行处理,最终降解率高达 90%。向日葵衍生的生物炭可用于炭活化效果,能够实现过二硫酸盐对硝基苯酚的有效处理。在温度条件下可能实现向日葵衍生的生

物炭的制备,最终生物炭的主要表现为 嘌呤核苷磷酸化酶,氧化速率为 2^[9]。实验研究发现,生物炭上的缺陷点,对过硫酸盐氧化系统中的嘌呤核苷磷酸化酶氧化起着重要影响,在生物炭与过硫酸盐的反应下,缺陷位点能够热裂解氧键,并形成硫酸根。这也就表明生物炭活化过硫酸盐氧化技术,能够有效清除城市废水中的嘌呤核苷磷酸化酶,为高温废水有机物取出提供了新的研究方向。

(七)超声波活化

超声波活化技术主要是空穴作用的支持下发生振动,并进行搅拌,而后在物化作用支持下,实现对过硫酸盐的活化,在空化泡崩溃闭合时,局部高温可能会导致氧键发生断裂,进而形成硫酸根自由基离子与羟基自由基,大家认为超声波活化技术与热活化技术的机理相同,降解效率快设备设施较为简单^[10]。超声波活化技术常见于难降解、浓度高的有机废水处理以及饮用水灭菌消毒等流程中,过硫酸盐在对有机物进行降解时,活化技术能够强化降解效果。有实验研究认为在处理诺氟沙星时,过硫酸氧化技术能够有效提高 COD 去除率,与普通处理相比,去除率明显更高。

结束语:

综上所述,硫酸根自由基能够有效清除废水中的有机物,影响过硫酸盐氧化技术的因素较为复杂,比如废水中的氢氧根离子、氯离子,都会影响硫酸根自由基去除污水污染物的作用。而在活化过程中也会受到反应中间物的影响,并影响最终产物。未来过硫酸氧化技术可积极探索如何与理论计算相联合,并探究自由基的反应路径,构建完善的活化系统体系。另外,针对催化剂也要加大研发力度,尽量选择高效、低成本的催化剂,以最为简便、低成本的活化方法,提供活化效率。另外,也要对污染物分子结构展开研究,判断其还原性的强弱,针对矿化反应路径,构建污染物与氧化剂的比重模型,使得污染物降解更加高效。

参考文献:

- [1]宋雄伟,罗伟,吴忆,黄影,黄闻宇,王双飞.活化过硫酸盐技术处理有机染料废水[J].广西大学学报(自然科学版),2021,46(6):1667-1674.
- [2]李浩,林英姿,周明亮,姜艺,祝伟星.过硫酸盐高级氧化技术在染料废水中的应用[J].辽宁化工,2022,51(5):652-654.
- [3][1]魏彤宇,霍宁,商晓甫,张鹏,马建立,张业鑫.硫酸亚铁活化过硫酸盐氧化土壤中多环芳烃[J].中国环保产业,2021(12):46-51.
- [4]向肖伟.活化过硫酸盐高级氧化技术在污水处理中的研究进展与应用[J].生物化工,2022,8(2):135-137+151.
- [5]刘翠英,郑今今,宋丽莹,曾涛,樊建凌.纳米 Fe₃O₄/生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素[J].农业环境科学学报,2022,41(5):1058-1066.
- [6]徐梓淦,宋雄伟,黄闻宇,谢宏杰,冯晓青,罗伟,王双飞,宋海农,熊建华.不同活化过硫酸盐体系的机理分析及不同无机阴离子的作用:以两种有机染料为例[J].环境化学,2022,41(4):1412-1424.
- [7]吕志超,宋秀兰,赵青云.颗粒活性炭激活过硫酸盐氧化法深度处理焦化废水[J].工业水处理,2021,41(2):88-91+96.
- [8]樊茹沛,张国珍,周添红,黄星星.过硫酸盐氧化法降解水中有机物的研究进展[J].应用化工,2021,50(2):470-475.
- [9]牛婧,李琼,和利钊,顾静,郑子健,张海欧,赵振,杨国航.活化过硫酸盐技术修复老化石油污染土壤[J].广州化工,2022,50(2):62-66.
- [10]陈希,纪志永,黄智辉,赵颖颖,刘杰,袁俊生.电化学协同过硫酸盐氧化法处理含盐有机废水[J].化工进展,2019,38(12):5572-5577.