

# 基于硫酸根自由基的高级氧化技术在污水处理中的应用

赵卫强 王 静

陕西新天地固体废物综合处置有限公司 陕西咸阳 713200

**摘 要:** 高级氧化技术也称为深度氧化技术,其特点是会产生具有强氧化能力的羟基自由基,原理是将高温高压、电、声、光辐照、催化剂等内容作为反应条件,使难以降解的大分子有机物产生氧化还原反应,生成毒性较低或无毒的小分子物质,通常根据产生自由基方式及反应条件的不同,分为光化学氧化、催化湿式氧化、声化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化及 Fenton 氧化等。目前高级氧化技术在污水处理中的应用相当常见,且其中基于硫酸根自由基的高级氧化技术在应用上也表现出一定的优势,但同时也面临着相应的局限性。因此本文仅针对基于硫酸根自由基的高级氧化技术在污水处理中的应用加以探讨。

**关键词:** 硫酸根自由基;高级氧化技术;污水处理

## Application of advanced oxidation technology based on sulfate radical in wastewater treatment

Weiqiang Zhao Jing Wang

Shaanxi Xintiandi Solid Waste Comprehensive Disposal Co., LTD. Shaanxi Xianyang 713200

**Abstract:** Advanced oxidation technologies, also known as deep oxidation technologies, are characterized by the generation of highly oxidizing hydroxyl radicals. The principle involves employing reaction conditions such as high temperature, high pressure, electricity, sound, light irradiation, and catalysts to induce redox reactions of recalcitrant high-molecular-weight organic substances, resulting in the formation of less toxic or non-toxic small-molecule substances. Depending on the different ways of generating radicals and reaction conditions, advanced oxidation technologies can be classified into photocatalytic oxidation, catalytic wet oxidation, sonochemical oxidation, ozone oxidation, electrochemical oxidation, and Fenton oxidation, among others. Currently, the application of advanced oxidation technologies in wastewater treatment is quite common, and the sulfate radical-based advanced oxidation technology has demonstrated certain advantages. However, it also faces certain limitations. Therefore, this paper specifically discusses the application of sulfate radical-based advanced oxidation technology in wastewater treatment.

**Keywords:** Sulfate radical; Advanced oxidation technology; Sewage treatment

### 引言

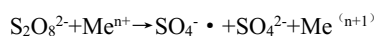
在社会高速发展、产业复杂程度越来越高的当下,水环境保护逐渐成为当今社会普遍高度关注的重要问题,生产过程中代谢的高浓度有机废水会使水循环遭到严重影响。为降低这种影响的范围、强度及造成的危害,大量处理技术开始被应用到污水处理中,但现有生物处理方法及其他处理方法均面临着处理效率不理想、技术成熟度不足、难以实现大范围应用等难题,在处理相对分子质量达到几千甚至几万的污水物质时,其处理效果更显得捉襟见肘。在这种情况下,高级氧化技术的出现则通过氧化还原反应或其他反应,使污水中难处理的物质被直接矿化或氧化,大幅提升了污水中污染物的可生化程度,同时也在对多种类型环境类激素及微量有害化学物质的处理上表现出明显优势,因此具有非常理想的应用前景。

### 一、基于硫酸根自由基高级氧化技术的优势及原理

高级氧化技术在去除污水有机污染物上有着非常显著的表现,而在当前常见的高级氧化技术中,基于羟基自由基的 Fenton 类氧化法能够产生具有强氧化能力的物质,对污水中难降解有机物均可实现有效降解与矿化,然而该技术需要的试剂用量也十分庞大,且无法实现靶向目标的氧化,其氧化过程还需要配备强酸条件,在整体氧化效率上也不甚理想;臭氧类氧化法会产生臭氧,而臭氧在水中的溶解性并不理想,更容易在空气中分解,氧化过程的实现也会产生大量能耗;超临界水氧化法则有着苛刻的操作条件,对执行氧化反应的设备也有很高要求,氧化过程中及结束后还会导致不同程度的腐蚀及盐沉淀等问题<sup>[1]</sup>。相比以上几类高级氧化技术,基于硫酸根自由基的氧化技术早有出现,对其氧化机理、活化方法及在新型有机污染物讲解上的研究还具有很大潜力。

基于硫酸根自由基的高级氧化技术主要依靠过一硫酸

盐或过二硫酸盐等过硫酸盐活化产生。未活化的过硫酸盐在污染物降解效果上的表现并不理想,但在活化后会产生硫酸根自由基,这种硫酸根自由基的电位(+2.60V)甚至一度超过过硫酸盐本身的电位(+2.10V),因此具备更强的氧化能力。其中过一硫酸盐是不对称结构的白色固体粉末,溶解度为250g/L,溶解于水之后会使水体呈酸性,常用的过一硫酸盐以过一硫酸氢钾复合盐为主;过二硫酸盐则是保持对称结构的无色或白色晶体,稳定性表现相当理想,且具有易溶于水的特征,溶解度为730g/L,其水溶液同样呈酸性,在成本上要比过一硫酸盐更低,且其水溶性及常温室温水下的稳定性表现更理想,对污染物的降解率也更高<sup>[2]</sup>。通常情况下过硫酸盐的活化措施非常多,各种活化方式都能使其产生具有强氧化性的硫酸根自由基,半衰期上的表现也非常理想,目前常用的手段包括热活化、紫外光活化、过渡金属活化等,其活化反应方程式如下:



## 二、具体应用策略

### 2.1 电化学活化

电化学活化的原理是使电化学降解与自由基氧化的作用同步发挥,进而实现污染物的有效降解。由于该过程完全通过电能实现,因此电流密度、过硫酸盐用量、电极材料、阴离子及阴极结构等因素成为影响降解效率的关键因素。

在确保各方面要素齐备的前提下,已证实向电化学活化体系中添加活泼金属离子能够有效提升降解效率,通过增加 $\text{Fe}^{3+}$ 用量、电流密度及初始 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度,有机物去除过程的效率会更理想,由此证明在初始有机物浓度较高的情况下,过硫酸盐能够得到更充分的应用,反应所需的电力消耗也更少<sup>[3]</sup>。

电化学活化过程中电极材料的选择同样可影响污染物去除程度。相关研究中采用CFO磁性纳米颗粒作为过硫酸盐的颗粒电极及催化剂,并在试验过程中发现CFO磁性纳米颗粒电极在5次最佳运行状态下均表现出理想的稳定性;此外部分研究中尝试应用多壁碳纳米管、石墨、黑炭及颗粒活性炭等碳阳极材料参与到电化学活化的过程中,以使电化学活化反应能够有效降解抗生素磺胺甲噁唑,试验过程中发现在加入多壁碳纳米管、石墨、黑炭及颗粒活性炭这类阳极材料之后,磺胺甲噁唑的降解率较单纯点解时提升了15-35倍,相较仅靠碳/过硫酸盐反应时的降解效率提升了

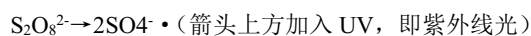
30-130倍,试验过程中还发现增加过二硫酸盐浓度及电流密度(10-200A/m<sup>2</sup>)能够显著强化磺胺甲噁唑的降解效率,并证实了碳阳极电化学活化过二硫酸盐具备良好的耐水性。

阴极结构也是影响电化学活化的重要因素,且对污染物去除率影响程度与阴极结构的类型有直接关系。相关研究数据显示某次研究中通过对木材进行碳化处理,获得了具有规则式通道的流通式阴极,之后将过硫酸盐阴离子限制在这种流通式阴极的微通道内,显著缩短了反应后代谢物的扩散距离并增强了反应物与阴极的接触,使得过硫酸盐电化学活化效率获得显著提升<sup>[4]</sup>。在将停留时间控制在10min的情况下,相比过流阴极,流通式阴极中过硫酸盐的分解速率提升了3.78倍,对苯酚和总有机碳的平均去除率分别达到97.9%和39.6%,远超过过流阴极的37.5%与15.4%。

长时间应用活性炭降解污染物会使活性炭达到饱和状态,饱和状态下活性炭的降解效率会大幅缩减,因此某次使用中尝试应用电化学活化法再生已饱和的活性炭。试验过程中先将实验环境控制至最佳条件,此条件下应用过硫酸盐/电化学系统时,发现溶液中苯酚的降解程度一度达到75.3%,基于这种情况以相同的办法检查了苯酚饱和颗粒活性炭的再生情况,发现在给予22.5V电压下,在1000mg/L $\text{FeCl}_2$ 和2000mg/L过硫酸盐中处理30g苯酚饱和颗粒活性炭时,能够实现最高的再生效率(58.2%),之后通过多次循环(3次),颗粒活性炭的再生效率始终超过40%<sup>[5]</sup>。

### 2.2 光活化

光活化常用紫外线作为活化媒介,常规紫外线光在去除污水中污染物时表现出的效率并不理想,因此尝试将紫外线光与过硫酸盐连用,其深层机理为借助紫外线光的能量破坏 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中的O-O键,使之断裂并形成两个硫酸根自由基,其反应方程式如下。



影响光活化效率的因素包括过硫酸盐用量、溶液酸碱度及阴离子,某次实验中针对有关氯胺酮的降解时采用了紫外线光配合过硫酸盐的方式,实验证实了在酸碱度为7、过硫酸盐剂量为500 $\mu\text{mol/L}$ 的条件下,紫外线-254/过硫酸盐组合的活化策略能够在30min内实现100 $\mu\text{g/L}$ 氯胺酮的全部降解,其降解速率常数表现与过硫酸盐的剂量成正比,若投入过量过硫酸盐,则多出来的过硫酸盐能够实现 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的自清除,同时发现溶液酸碱值直接影响到氯胺酮的降解速率(中性酸碱度条件下降解速率最高)<sup>[6]</sup>。在此基础上还出现

了针对紫外线光活化过硫酸盐对去除污水中甲基苯丙胺(冰毒)的效果, 研究结果证明在酸碱值为 7、过硫酸盐用量为  $200 \mu\text{mol/L}$  的条件下, 紫外线光/过硫酸盐降解体系能够在 30min 内完全实现  $100 \mu\text{g/L}$  甲基苯丙胺的降解, 但无机阴离子的存在会在一定程度上降低降解作用。

活泼金属及金属氧化物复合材料也可应用到紫外线光/过硫酸盐体系中, 并能够实现相当理想的降解效果。某次研究中针对紫外线光/铁离子活化过硫酸盐对马拉硫磷污染产生的影响, 发现在  $\text{NO}_3^-$  浓度为 86.5% 的情况下, 降解效率的表现最优。且从此次试验内容与其他试验内容的对照上来看, 该体系与紫外线光/过硫酸盐体系、单独过硫酸盐体系相比具有最理想的降解效率, 如针对酸碱值为 3、过硫酸盐浓度  $1.2\text{mmol/L}$ 、亚铁浓度  $0.6\text{mmol/L}$ 、马拉硫磷浓度  $20\text{mg/L}$  的状态下, 持续 1h 时紫外线光/铁离子/过硫酸盐体系的降解效率可达到 79%。

### 2.3 超声波活化

超声波活化过硫酸盐应用了空穴作用, 空穴作用指的是空化泡在崩溃闭合时会形成局部高温高压, 而过硫酸盐中的 O-O 键能够在这种高温高压的影响下出现均裂并形成两个  $\text{SO}_4^\cdot$ , 这种活化方法在能量诱导机制上与紫外线活化过硫酸盐产生自由基基本完全相同。

超声波活化硫酸盐在降解、去除污水中残留药物上有着相当广泛的应用, 尤其是难以降解的药物。某次实验中采用超声波活化过硫酸盐的策略尝试降解代表性抗炎药吡罗昔康, 并以直接超声波光解作为对照, 实验中发现单纯超声波光解持续 20min 后仅仅去除了浓度  $1\text{mg/L}$  吡罗昔康的 10% 左右, 但在添加浓度  $12.5\text{mg/L}$  的过硫酸盐之后, 完全去除污水中所有吡罗昔康的用时甚至不超过 4min, 且这种方法受液体酸碱程度影响较低, 因此在多种不同酸碱范围的液体中均有应用。

超声波活化过硫酸盐的另外一种应用方法是添加沥青质, 这种做法也能够显著提升难降解有机物的去除率, 某次

研究中针对超声波照射下借助沥青质活化过硫酸盐及过氧一硫酸盐, 并将之投入到苯、甲苯、乙苯及邻二甲苯的同时降解作业中。从实验结果中发现在催化剂浓度控制在最佳条件 ( $0.5\text{g/L}$ ) 的前提下, 超声波/沥青质/过硫酸盐活化体系显著提升了上述四种污染物的降解率(分别从 31%、34%、35%、32% 提升至 78%、94%、98%、98%), 而在超声波/沥青质/过氧一硫酸盐体系中也有显著提升(分别从 26%、27%、24%、20% 提升至 76%、91%、97%、97%)。

### 三、结语

文中对基于硫酸根自由基的高级氧化技术在污水中不同类型具体污染物中的应用加以探讨, 但由于文中出现的试验多处于实验室阶段, 在实际推广应用时还需考量真实环境下可能造成的限制(如电活化就需要考量污水中不同内容的电阻), 并通过大量实践验证以推动这类活化技术大规模推广。实验的最终目的是开发出成本可控、操作难度低、降解效率高且不会造成二次污染的活化降解方式, 并使之匹配出相应的活化方法选择理论, 以推动水污染控制领域的发展。

### 参考文献:

- [1] 刘祺、陈蕾. 基于碳酸根自由基的高级氧化技术在污水处理中的应用[J]. 应用化工. 2022 (5): 1383-1388.
- [2] 安琦、刘建广. 基于羟基自由基或硫酸根自由基的高级氧化技术中溴酸盐形成与控制研究进展[J]. 净水技术. 2021 (12): 5-31.
- [3] 罗义涌. 高级氧化技术在废水处理中的应用及研究进展[J]. 西南给排水. 2022 (2): 17-20.
- [4] 周兰馨、苑丹丹. 金属铁在硫酸根自由基反应中的催化应用[J]. 当代化工. 2021 (9): 2231-2234.
- [5] 姚迎迎. 高级氧化技术在印染废水处理中的研究进展[J]. 广东化工. 2022 (4): 117-119.
- [6] 韩文亮、董林洋. 基于硫酸根自由基的先进氧化活化方法及其在有机污染物降解上的应用[J]. 化学进展. 2021 (8): 1426-1439.