

过硫酸盐降解有机物活化技术研究进展

崔延瑞,薛德华,张留萍,金丽芳,朱姿臣,吴青,李云蓓,张彦灼

(河南师范大学 环境学院;黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室;
河南省环境污染控制重点实验室,河南 新乡 453007)

摘要:过硫酸盐高级氧化作为新兴的废水处理技术,具有氧化能力强、pH 适用范围广、本身化学性质稳定、降解效率高和无二次污染等特点,能够降解废水中多种难降解有机物.对国内外过硫酸盐降解有机物活化技术进行了比较,根据自由基产生的条件将活化方法分为赋能活化和化学活化两种类型.赋能活化方法包括热活化、光活化、超声活化、微波活化、电活化,化学活化方法包括过渡金属活化、碱活化、碳材料活化、有机质活化等,这些方法都可以有效激发 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性物质的产生,提高反应的效率和速率.不同方法联合使用,可以进一步提高降解效率.在以上研究基础上,总结了不同活化方法的基本原理、影响因素和优缺点,提出寻找更好的活化方式、更实用的活化剂以及研究更有效的联合高级氧化技术、以废治废等观点推动应用技术研究.

关键词:过硫酸盐;高级氧化;赋能活化;化学活化;难降解有机物

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

伴随现代工业的快速发展,水环境污染问题日益严重,难降解有机物的去除是废水处理中的一个难点问题,常采用物化法进行处理.高级氧化法表现出较好的效果,其中过硫酸盐高级氧化法具有反应速度快、氧化性强、可控性好、运行成本低、适用范围广、二次污染小等特点,近年来受到广泛关注.过硫酸盐易溶于水,解离出来的过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)氧化性强,可用做氧化剂.2004 年,YU 等^[1]通过对含有 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和氯离子(Cl^-)水溶液的紫外光解实验证明了硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的存在,为过硫酸盐降解有机物机理研究提供了理论根据.随着研究的深入,过硫酸盐降解有机物的潜力逐渐被挖掘,多种有机污染物在过硫酸盐体系中被深度降解,过硫酸盐在环境领域中的应用正在受到重视.以“persulfate”为关键词,Environment Sciences Ecology 为研究方向,在 web of science 数据库中查找 2002 年至 2022 年发表的相关论文共 5 517 篇,历年分布如图 1 所示.由图 1 可以看出,在环境生态科学研究领域,每年发表的关于过硫酸盐的论文数量呈快速增长趋势,其中 2019—2022 最为集中.

过硫酸盐降解有机物过程主要是混合体系中各种氧化性基团与有机物及各种中间产物的反应过程,这些反应是由多种氧化性基团参与完成的,在不同条件下和不同反应阶段,过硫酸盐体系中能够产生多种氧化性基团^[2].

常温下,过硫酸盐在水溶液中产生的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 相对稳定,具有很强的氧化能力,标准氧化还原电位 $E_0 = 2.01 \text{ eV}$,能够氧化多种有机物^[3].在合适的条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在水溶液中可以解离为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,如式(1):



$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是一种强氧化性基团,非选择性自由基,标准氧化还原电位 $E_0 = 2.60 \sim 3.10 \text{ eV}$,生命周期($3 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ s}$)比 $\text{HO}^{\cdot}$ 的生命周期($2 \times 10^{-8} \text{ s}$)更长^[3-4]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是亲电子基团,主要通过夺氢作用、加成作用和电子转移作用与有机物发生反应^[5],与给电子基团(如邻苯二酚中的羟基)反应速率比与吸电子基团(如羧酸中的羧基)反应速率快,可氧化降解大多数有机物,使有机物部分或完全矿化^[6].

收稿日期:2022-10-16;修回日期:2023-07-03.

基金项目:国家自然科学基金(52170132).

作者简介(通信作者):崔延瑞(1972—),男,河南新乡人,河南师范大学教授,博士,研究方向为水污染控制和环境污染物
质分析,E-mail:yanruicui@yeah.net.

适宜条件下,过硫酸盐体系不仅可以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 还伴随产生 $\text{HO}^{\cdot}$ 、超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$). 如在碱性条件下, 会发生式(2)和式(3)反应, $\text{HO}^{\cdot}$ 的标准氧化还原电位为 2.80 eV, 可通过夺氢作用或羟基加成作用氧化几乎所有有机化合物分子^[7]; $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{O}_2$ 的标准氧化还原电位为 -0.33 eV, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 通过过硫酸盐的分解或由溶解氧产生^[8], $\text{O}_2^{\cdot-}$ 以还原的方式降解某些具有高碳氧化态的污染物, 或通过电子转移的途径促进其他活性物质的生成, 也可诱导其他活性氧攻击目标污染物^[9]. $^1\text{O}_2$ 是高选择性氧化基团, 生成反应式如(4)和(5), 通过亲电子加成和电子提取氧化, 几乎只与不饱和有机化合物发生反应^[10]. $^1\text{O}_2$ 被认为由过硫酸盐自衰变产生或由 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 重组, 某些碳质材料可以加快过硫酸盐自衰变产生 $^1\text{O}_2$ 的反应速率^[11-12].

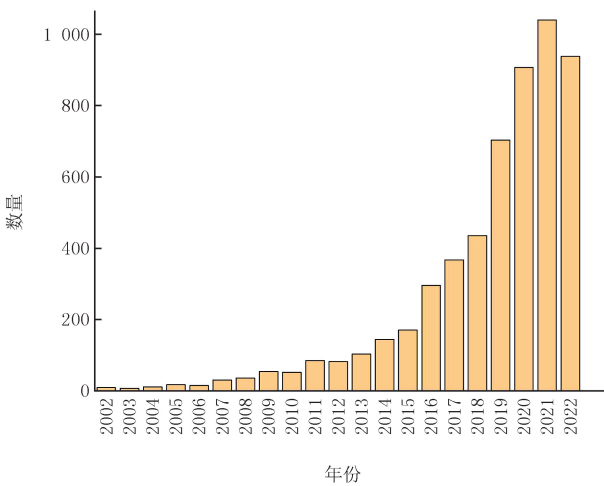
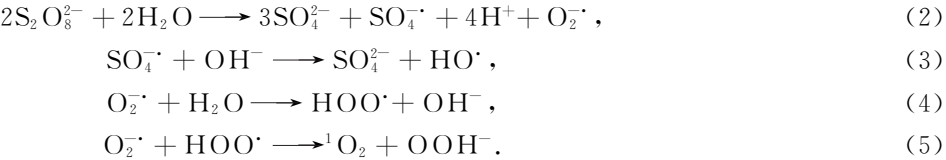


图1 2002-2022年环境生态科学领域persulfate关键词论文数量历年分布图
Fig.1 Annual distribution map of the number of persulfate keyword papers in the field of environmental and ecological science from 2002 to 2022



过硫酸盐处理废水过程中,参与污染物降解反应的主要是活性自由基,但是过硫酸盐自身产生活性自由基的效率非常低,常用活化的方法来提高活性自由基产生的效率.目前研究人员已经开发了多种活化过硫酸盐的方法,如热活化^[13]、碱活化^[7]、过渡金属活化^[14]、超声活化^[10]等,在垃圾渗滤液、石油化工废水、医药废水、纸浆废水、纺织废水、酒厂废水、焦化废水等处理应用中取得了较好的效果.本文期望通过对过硫酸盐活化方法相关研究的归纳整理,科学认识不同活化方法的特点,为过硫酸盐活化技术发展提供理论支撑.

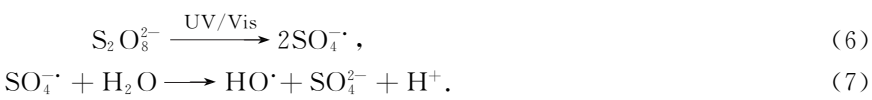
1 过硫酸盐活化技术

过硫酸盐活化技术的核心是激发出各种自由基与有机物发生反应,根据自由基产生的条件可以将活化方法分为赋能活化和化学活化两大类.赋能活化指通过能量的输入,激发过硫酸盐发生活化,包括光活化、热活化、超声活化、微波活化、电活化等方法;化学活化方法是通过化学反应激发过硫酸盐发生活化,包括过渡金属活化、碱活化、碳材料活化、有机质活化等.

1.1 赋能活化

1.1.1 光活化技术

可见光(Vis, 波长 400~750 nm)或紫外光(UV, 波长 200~400 nm)给予过硫酸根的能量足够时,可使其过氧键断裂生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 达到活化的目的,过硫酸盐也可通过自活化捕获光电子生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[12,15]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以继续与水反应生成 $\text{HO}^{\cdot}$, 反应方程如式(6)和(7),



研究表明,采用光活化技术可以有效降解有机化合物,如酸性蓝 113^[12]、四甲基氢氧化铵和磺胺二甲基嘧啶^[15]. 光源的波长、穿透率、紫外通量和光催化剂都会影响到光活化的效率.NEPPOLIAN 等^[16]研究发现波长为 254 nm 的紫外光相较于其他波长(如 365 nm)的紫外光对过硫酸盐的活化效果更好,更有利于

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成.紫外光在水中的穿透率根据水质变化而变化,穿透率越高,活化效果越好^[15].SHU 等^[12]采用紫外光活化过硫酸盐对合成的酸性蓝 113 染料废水进行脱色和矿化,实验表明,当过硫酸盐用量为 $1.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,紫外线强度显著影响酸性蓝 113 的去除效率,紫外通量越高,去除率越高.以上实验结果从不同角度验证了紫外光具有活化能力的事实.催化剂的存在可以增强光催化效果,包括非金属和金属催化剂.非金属催化剂被光照射而激发形成光诱导电子和光诱导空穴,过硫酸盐接受光诱导电子被激发生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,非金属催化剂避免了金属浸出,具有较好的环境效益,其低成本,化学和热稳定性使得非金属催化剂得到了广泛应用^[17].某些金属或金属化合物也具有增强光催化效果的作用,目前研究最为广泛的 TiO_2 具有高光活性和化学惰性、低成本、无毒和可持续运行的特点.其他金属基催化剂有铁基、铋基、钴基、铜基催化剂等^[18].为得到更好的催化效果,研究人员对金属基催化剂进行了改性,如 YANG 等^[19]合成了新型的二甲苯二酰亚胺衍生物(EHPDI),制备了 EHPDI/ TiO_2 复合光催化剂,在可见光条件下活化过硫酸盐降解卡马西平(CBZ),反应 30 min, $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CBZ 几乎可以完全降解.

目前在光活化领域,高效易回收光催化剂的研究受到广泛关注,如环境友好型金属有机框架(MOFs)和非金属有机框架(COFs)材料的研究,降低成本和减少二次污染是研究的重点.

1.1.2 热活化技术

热活化是最有效的过硫酸盐活化方法之一.与光活化类似,过硫酸盐中的过氧键可在热辐射的作用下断裂,断裂的键被活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,随着温度从 30°C 升高至 70°C 时,可将过硫酸盐的半衰期从几十天缩短至几小时甚至几分钟^[13,20],反应方程如式(8),



温度升高,可增大 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生量,增强传质,并增加污染物与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的接触,进而提高污染物的去除率,但是温度过高, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也可能自淬灭或与母体过硫酸盐反应,限制去除率的进一步提高^[20].

IOANNIDI 等^[21]研究了热活化过硫酸盐降解氯沙坦(LOS)的过程,在反应温度从 40°C 升高到 60°C 的过程中,LOS 的去除率得到了显著提高,反应 15 min 后,去除率从 40°C 时的 42.0% 增加到 50°C 时的 73.0%,进一步增加至 60°C 过后,LOS 被完全去除.REN 等^[22]通过热活化过硫酸盐降解除草剂西马嗪(SMZ),发现随着反应温度从 25°C 升高到 75°C ,SMZ 的降解效率随之升高,反应温度为 75°C 时,30 min 内 SMZ 即可完全去除.HUANG 等^[23]开展了热活化过硫酸盐技术降解 59 种挥发性有机物的研究,结果显示,过硫酸盐质量浓度为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,温度为 40°C ,反应 72 h 后,37 种有机物几乎完全降解,但也有 16 种有机物的降解率小于 20.0%,研究表明具有碳碳双键或苯环与活性官能团结合的化合物容易降解,而饱和烃和卤化烷烃更加稳定,对过硫酸盐表现出较高的抗性.同时发现,温度提高并不一定会提高有机物降解率,过硫酸盐质量浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,22 种有机物在 30°C 时的降解率高于 40°C 时的降解率,可能是因为在多种污染物系统中的某些副反应可以掩盖和抑制降解反应.

综上所述,热活化过硫酸盐能有效去除部分有机污染物,选择合适的活化温度非常重要.热活化能源消耗大,热能利用率低,不适合大规模的污水处理,但对于一些高温工业,利用工业余热实现过硫酸盐的活化将会带来不错的经济效益.进一步优化供能方式,提高热能的利用率,热活化过硫酸盐技术将有更广阔的应用前景.

1.1.3 超声活化

超声波(US, $18 \text{ kHz} \sim 10 \text{ MHz}$)在水中可产生空化气泡,空化泡崩破在局部产生高温高压,此能量会使过硫酸盐中的过氧键断裂,并生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[24-25],主要反应方程如式(9),



超声频率和功率作为超声活化过程中的重要控制因素,对活化效果有较大的影响.一般情况下,气泡的尺寸随声波频率的增大而减小,在较高频率下可以产生更多的气泡和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.高超声功率使溶液产生更剧烈的湍流,增强了溶液中的传质,进而产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,但是超声频率和功率过高对污染物去除率也会产生不利影响^[25].李等^[26]在实验条件相同时,用不同频率的超声波活化过硫酸盐降解水溶液中的全氟烷磺酸盐,超声频率为 50 kHz 时,降解速率常数为 $8.31 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,超声频率增加到 400 kHz 时,降解速率常数为

$1.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. CHEN 等^[27]采用过超声活化过硫酸盐降解废水中的二硝基甲苯,发现在 $126 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右时去除率最大,随着功率进一步提高,去除率反而下降,可能的原因是空化产生的额外气泡将声波从溶液分散到容器壁或传感器,或大量的小气泡合并成大气泡,减少空化所致.

超声作为强化其他活化方法的有效手段之一,探索与超声活化协同效应更好的活化方法是研究的方向之一.超声波在实验室被证明能有效活化过硫酸盐,但是超声/过硫酸盐对实际水体的处理效果尚未可知,水体中其他复杂共存物质对超声活化的影响也有待深入研究.

1.1.4 微波活化

微波一般指波长 $10 \sim 1\,000 \text{ mm}$ 、频率 $300 \sim 300\,000 \text{ MHz}$ 的电磁波,溶液中的分子由于微波产生剧烈震动和运动,将吸收的微波转化为热能,目标水体迅速被加热到较高温度,与传统加热相比微波加热具有明显优势,且微波效应和电磁场会直接导致过硫酸盐中化学键的断裂,提高活化效果^[28]. WANG 等^[29]采用微波辐照活化过硫酸盐处理含二硝基二偶氮酚(DDNP)的强碱性废水,发现过硫酸盐剂量为 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,输出功率 750 W ,反应 16 min 后, COD 降低了 74.0% ,色度降低了 99.4% ,且在较低的功率范围内 DDNP 去除率与微波输出功率呈正相关,具有苯环官能基、硝基($-\text{NO}_2$)和重氮基($-\text{N}=\text{N}-$)的难降解有机物在微波/过硫酸盐体系中均能有效降解. BHANDARI 等^[30]研究了微波辅助过硫酸盐诱导十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的降解,在最佳条件下, SDBS 降解程度高达 98.3% ,在达到相同 SDBS 去除率(90.0%)的情况下,微波辅助降解比传统加热降解更经济,与传统加热相比,微波加热所获得的最大降解程度也更高.

微波活化因其活化速度快、效率高等特点备受关注.微波在水体中有一定衰减,目前微波活化也只是停留在实验室阶段,怎样将微波活化应用在实际污水处理中仍是研究中的重点.

1.1.5 电活化技术

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在电场中的阴极得到电子后,会生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 SO_4^{2-} ,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可在阳极经过两步氧化为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,因此,在电场中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够持续地产生^[31-32].反应方程如式(10)~(12),



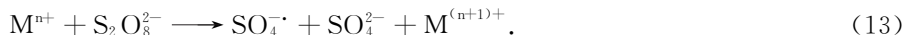
在电活化反应体系中电化学降解和自由基氧化同时存在,能量由电源提供,电极材料和电流密度是重要控制参数,各种电极材料(如 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 、 Pt 、 Fe 、 BDD 电极)在电活化过硫酸盐降解污染物过程中均表现出不错的降解效果.一般情况下,污染物的去除率随电流密度的增加而增加^[31].电活化过硫酸盐氧化技术具有良好的循环利用性和环境友好性,运行成本较低,受到广大科研人员的关注. LIU 等^[33]采用电活化过硫酸盐的方法去除水溶液中的盐酸四环素(TCH),在过硫酸盐浓度 $12.60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,电流密度 $13.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, TCH 在 4 h 内去除率为 81.1% ,在铂阳极上,水放电产生的 $\text{HO}^{\cdot}$ 可以氧化 TCH,在铂阴极,过硫酸盐得电子生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 共同将 TCH 矿化. SONG 等^[34]用碳阳极电活化过硫酸盐降解 SMZ,发现电流密度增加到 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 后, SMZ 在 2 min 内即可完全降解, SMZ 的降解率随电流密度的增加呈指数级增长,可能是因为更高的电流密度加快了电子转移,使体系中产生了更多的自由基.

电活化因其独特电极结构为活化材料的循环利用提供了可能,更加高效耐用的电极材料一直是该领域的研究热点,溶液所含共存离子对活化过程的影响也是研究内容之一.

1.2 化学活化

1.2.1 过渡金属活化

过渡金属通过向过硫酸盐提供电子以化学反应的方式打破过氧键产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,该过程不需要提供额外能量,在常温下即可进行,理论上,过渡金属氧化物的还原势越高,耦合效率越高^[14,35],反应方程如式(13),



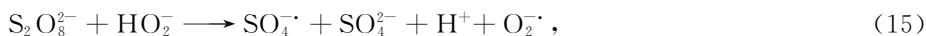
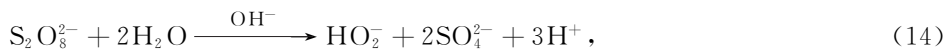
过渡金属活化过硫酸盐分为均相活化和非均相活化两种模式.均相活化体系中, Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等都可活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,但是 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子会造成二次污染^[14]. Fe^{2+} 因其无毒、高效、廉价易得等优点被广泛使用, Fe^{2+} 催化过硫酸盐需要的活化能为 $51.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Fe^{2+} 的初始浓度、投加方式、形态等对过硫酸盐的活化效果均有显著影响^[35]. JIANG 等^[36]将 3 组 1.60 mmol 的 Fe^{2+} 等

分成1、2、4份,按不同的等间隔时间加至 $80.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双酚 A(BPA) 和 $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的混合溶液中,结果显示,与单次添加 Fe^{2+} 相比,分批添加4次 Fe^{2+} 使BPA的降解率从49.0%提高至97.0%,分析认为, Fe^{2+} 的分批加入使混合物中残留的 Fe^{2+} 的原位浓度大大降低,从而使BPA可以捕获更多的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$. 在活化过程中,可将螯合剂与 Fe^{2+} 形成螯合物使溶液中 Fe^{2+} 的浓度保持稳定,或添加环保的还原剂(氨基酸胱氨酸)促进 Fe^{2+} 的再生^[37],增强活化效果.非均相活化体系中,如零价铁、铁氧化物、铁矿物、负载铁基金属以及其他金属基材料(如钴、铜、锰)等都能通过电子转移的途径有效活化过硫酸盐,其金属离子浸出率低,保持了稳定的性能^[38].FAN等^[39]采用 $\text{FeS}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解四环素(TTC),发现TTC的氧化首先发生在硫化亚铁表面,当硫化亚铁中溶解的铁离子高于 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,均相反应逐渐成为主导反应,当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度为TTC的50倍时,TTC和TOC的去除率分别达到100.0%和50.0%.

对非均相过渡金属进行改性、不同的过渡金属联用或将过渡金属活化与其他活化技术(如光活化、电活化和超声活化)联用是不错的增强活化效果的方法^[40].以零价金属为例,由于其粒径小、活性高、具有磁性等特点,在实际应用中易凝聚或与周围其他物质反应造成快速损失,改善方法如进行涂层、支撑零价金属,或者双金属改性、绿色合成和硫化物改性,提高其反应性和重复利用性^[40].均相过渡金属离子活化体系中,传质阻力低,反应速率快,效率高,但会产生大量的剩余离子.目前减轻二次污染、充分利用金属离子是该领域研究重点.非均相反应系统可克服上述缺点,但活化速率受到传质速度以及非均相催化剂中金属离子含量的影响,加快非均相活化材料表面与溶液间的电子转移速率可克服非均相系统的不利影响.

1.2.2 碱活化

碱性条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会与 H_2O 反应生成 $\text{HO}_2^{\cdot}$,在 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 作用下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中的过氧键断裂产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,而 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 又会进一步与 OH^- 反应生成 $\text{HO}^{\cdot}$ ^[7,41],反应方程如式(14)~(16),



pH值是碱活化过硫酸盐体系中重要的控制条件,需要投加适量的NaOH或KOH等碱性化合物使反应体系维持在较高的pH值范围内^[7].较高的pH使得碱活化的使用范围受限,碳酸盐含量高的泥灰岩、黏土和砂岩等地区优先使用碱活化方法^[42].LIANG等^[43]探究了pH值对过硫酸盐氧化降解有机物反应体系的影响,自由基清除实验表明,酸性条件下 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 占优势,碱性条件下 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 根据式(16)发生反应导致 $\text{HO}^{\cdot}$ 占优势.SANTOS等^[42]利用NaOH活化过硫酸盐降解垃圾填埋场地下水中的氯化物,结果发现,在 $\text{pH} \geq 12$ 条件下,所有HCH异构体和五氯环己烯发生瞬时脱氯反应,并且没有检测到芳香或氯化副产物等中间产物,体系产生的 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 展现出了对氯苯类化合物的高反应性,当pH值足够高后,NaOH浓度将不会影响到所获得的污染物转化率,该活化方法对人工配制废水和地下废水中的污染物具有相同的去除效果,说明碱/过硫酸盐体系对不同水体具有较强的适应性.

碱活化过硫酸盐是常见原位氧化方法之一,但是,去除有机物的同时也可能会改变水体和土壤的性质,造成二次污染,在碱活化过硫酸盐降解污染物过程中,需严格控制制碱的用量.

1.2.3 碳材料活化技术

各种碳材料对过硫酸盐体系的活化作用也有许多报道.碳材料活化剂属于非金属活化剂,其缺陷结构和较大的比表面积增强了自身的活化性能^[44].丰富的 sp^2 、 sp^3 杂化共价碳网络结构和具有缺陷边缘的含氧基团有利于碳纳米管和石墨烯等碳材料将电子转移到过硫酸盐,从而实现活化的目的^[45].目前常用的碳材料有生物炭、活性炭、碳纳米管、石墨烯等,也有介孔碳、纳米金刚石用于活化过硫酸盐研究的报道,因其微观结构的复杂性,这些材料对过硫酸盐的活化也有差异,使得碳材料活化过硫酸盐体系产生了基于自由基和非自由基的两种污染物降解途径^[46].碳材料因其非金属性、高利用率、化学性质稳定、廉价易得,以及无二次污染而广受关注.YAO等^[47]利用活性炭活化过硫酸盐降解 *p*-氯苯胺(PCA),在 $2.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸盐、 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性炭条件下,120 min后PCA降解效率达到98.0%,通过分析证实该实验中活性炭激活过硫酸盐是一个非自由基过程,非自由基氧化对电荷密度高的有机物具有选择性,活化的过硫酸盐在非自由基氧化

系统中容易通过亲电攻击氧化 π 电子污染物(如苯酚和 PCA),该过程对 pH 值变化表现出了较强的适应性。有研究表明,生物炭含有丰富的持久性自由基(PFRs),含氧官能团(OFGs),以及丰富的氧化还原活性成分,可以有效促使过硫酸盐生成自由基^[44]。FENG 等^[48]制备了高粱、芦苇、棉花、油菜、芝麻和大豆秸秆 6 种生物炭,进行活化过硫酸盐降解磺胺嘧啶(SDZ)实验,发现不同生物炭对 SDZ 的去除率分别为 94.4%、85.1%、68.4%、46.2%、43.6%和 36.6%,表明生物炭种类对过硫酸盐活化效果影响显著,分析认为不同生物炭中持久性自由基、溶解有机物、含氧官能团和碳构型的不同是引起以上现象的原因。

碳材料活化剂处理效率相对较低,虽然能循环利用,但一般经过 4 次使用之后效率就满足不了要求,需要进行再生。碳材料活化过硫酸盐机理复杂,其结构的多样性是高效活化过硫酸盐的重要原因,有很大研究空间。

1.2.4 有机质活化

除上述的活化方法外,还有某些酚类物质^[49]、醇类物质^[50]、醌类物质^[51]等也可以活化过硫酸盐。虽然上述物质均属有机物,但其在自然水体中的微量存在,为原位活化过硫酸盐降解污染物提供了可能。AHMAD 等^[49]发现苯氧基可以通过使用硝基苯作为探针激活过硫酸盐产生 $\text{HO}\cdot$,在 $\text{pH}=8$ 的苯酚/过硫酸盐体系中,苯酚中有 1.0%以苯氧化物形式存在,硝基苯(NB)基本无消耗;在 $\text{pH}=12$ 时的苯酚/过硫酸盐体系中,99.0%的苯酚以苯氧化物的形式存在,有 73.0%的 NB 损失,而在单独的过硫酸盐体系中有 35.0%的硝基苯损失,表明苯酚仅以苯氧化物的形式活化过硫酸盐。过硫酸盐活化所需的最大酚氧化物浓度($1.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)较低,地下土壤有机质中普遍存在的酚类物质可能在过硫酸盐进行原位降解污染物时对过硫酸盐的活化起着重要作用。此外,该结果为其他有机阴离子的过硫酸盐活化提供了基础。刘等^[50]以小分子有机醇活化过硫酸盐氧化降解二苯甲酮-3(BP-3),实验结果表明,4 种有机醇(甲醇、丙醇、乙二醇和丙三醇)均能在一定浓度范围内有效促进过硫酸盐氧化降解 BP-3,且 BP-3 的降解速率随醇类分子碳链长度和羟基数目的增加而增加,增强效果由大到小依次为丙三醇、乙二醇、丙醇、甲醇,在过硫酸盐体系中加入适量丙三醇,反应 80 min 后 BP-3 的去除率达 82.6%。分析得知小分子有机醇可与 $\text{HO}\cdot$ 反应产生醇自由基,进一步激活过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。FANG 等^[51]考察了醌类化合物对过硫酸盐降解 2,4,4'-三氯联苯(PCB28)的影响。研究发现,醌类物质在自氧化还原循环过程中产生的半醌自由基能有效活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,在过硫酸盐浓度 $5.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,苯醌浓度 $0.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,PCB28 去除率可达 88.0%,而在单独使用过硫酸盐或苯醌时 PCB28 的去除率只有 20.0%或 9.0%。在一定浓度范围内 PCB28 去除率随着醌浓度的增加而增加,但是当醌浓度增加到 $0.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,PCB28 的降解将会受到抑制,研究认为随着醌浓度的增加,醌会与 $\text{HO}\cdot$ 反应生成更多地对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 有淬灭效应的对苯二酚。

随着社会发展,自然界中将残留更多且结构更复杂的有机质。通过上述实验可知,某些有机质可活化过硫酸盐降解污染物,若在污染物原位降解过程中存在该类有机质时,将极大节省活化剂用量或活化过硫酸盐所需的能量,但有机质活化机理还需深入研究且有机质选取范围不够广泛,研究成熟的有机质活化方法将在污染物原位降解中发挥重大作用。

1.3 联合活化

赋能活化或化学活化都可以促进过硫酸盐降解废水中有机物,但单一方法活化过硫酸盐去除有机物仍存在一些局限性,如有机物去除率较低、过硫酸盐利用率较低、降解时间过长、能量损耗大等。赋能活化或化学活化的自由基产生原理不同,为提高污染物去除率,研究人员尝试采用多种活化方法联合使用,取得一定效果。

碳/热联合活化体系中,碳材料的存在可以使自由基的生成活化能显著降低。DUAN 等^[52]采用碳/热活化降解 NB,碳材料的存在可以使过硫酸盐的活化能由 $53.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低到 $10.3\sim 22.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,单独过硫酸盐体系中 NB 去除率只有 28.0%左右,碳/过硫酸盐体系体系中 NB 去除率可以达到 64.0%左右。实验结果显示,添加碳材料可以明显提升过硫酸盐热活化效率和 NB 的去除率。 Fe^0 /超声联合活化体系中,超声可在溶液中形成微小气泡和射流侵蚀 Fe^0 表面,促进固液界面的传质和 Fe^0 表面 Fe^{2+} 的释放,提高活化效率。WEI 等^[53]实验发现,在反应持续 60 min 后,超声/过硫酸盐体系、 Fe^0 /过硫酸盐体系中 CBZ 的去除率分别为 37.7%、63.6%,而 Fe^0 /超声/过硫酸盐体系中 CBZ 的去除率高达 98.4%。证明了 Fe^0 /超声之间

协同作用的存在.碳材料在结构上存在不同程度的缺陷,可以作为某些非均相活化剂的载体,活化剂在碳材料表面的分布阻止了活化剂的聚集,为提供更多均匀的活性位点创造了条件.ZHANG 等^[54]研究显示,反应 120 min,碳/过硫酸盐体系中布洛芬去除率仅为 12.9%, Fe_3O_4 /过硫酸盐体系中布洛芬去除率为 39.9%,但在 Fe_3O_4 -碳/过硫酸盐体系中,布洛芬完全降解,并且碳负载 Fe_3O_4 减少了 Fe_3O_4 表面铁离子的浸出,增强了活化剂的重复利用性.当溶液中的非均相金属处于微波辐射时,随着微波辐射的电场振荡,金属表面会产生高电压和电弧,促进过硫酸盐的活化和污染物的降解.HU 等^[55]采用微波/ Fe_3O_4 活化过硫酸盐降解对硝基苯酚(PNP),反应 28 min,微波/过硫酸盐体系中 PNP 降解率为 73.0%, Fe_3O_4 /过硫酸盐体系中 PNP 几乎没有降解,微波/ Fe_3O_4 /过硫酸盐体系中,PNP 降解率提升至 98.2%,表明微波/ Fe_3O_4 /过硫酸盐联合活化体系能够有效促进污染物的降解.超声/电/过硫酸盐体系中,超声不仅能促进传质,声流也可以影响离子在电场中的移动速率,促进过硫酸盐的活化.YOUSEFI 等^[56]采用超声/电联合活化过硫酸盐技术去除石油化工废水中的 COD,反应 120 min,超声/过硫酸盐体系去除率为 20.0%,电/过硫酸盐体系去除率为 64.0%,超声/电/过硫酸盐体系去除率高达 82.3%.结果表明,超声促进了电对过硫酸盐的活化作用.

以上研究显示,联合活化过硫酸盐降解有机物的效率更高,联合活化方法优于单一活化方法.不同活化方法活化过硫酸盐的机理不同,通过分析各种活化方法的特性,将具有协同作用的活化方法联合使用,不仅具有理论基础,而且在多篇文献中^[53-55]报道了实验结果.联合活化作为一种提升过硫酸盐降解有机物效率的有效方法,具有广阔的研究和应用前景.

2 过硫酸盐活化方法的比较和应用趋势

赋能活化通过外部能量使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 过氧键断裂,产生强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[3],是活化过硫酸盐的一种重要途径.赋能方式包括热活化、光活化、超声活化、微波活化、电活化等.热活化是对污染物直接进行原位化学氧化,虽然活化效率较高^[13],但热能的利用率相对较低,考虑到供热的设备投资和运行费用,在实际中使用较少,需进一步优化供能方式,在有大量工业余热、热污染或地热能丰富的地方可优先考虑热活化.光活化是一种非接触的活化技术,没有二次污染,但是紫外光在水中的穿透力有限,使用范围和场景均受到限制,太阳能作为重要且庞大的能量来源,在太阳能活化过硫酸盐领域仍有待突破^[15].超声活化在气泡-水界面处 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 水解显著, $\text{HO}^{\cdot}$ 产率较高,与其他活化方法相比具有独特特点^[24],但是,超声强度随着传播距离的增大和杂质浓度的提高有衰减的特性,在真实水样中,超声对固体杂质的粉碎作用可能对污染物的降解也有一定影响,因此通过前处理改善水质,减缓频率衰减是提高处理效果的有效途径.微波能迅速使反应体系温度升高,与热活化相比,微波加热效率更高,实验表明微波加热对过硫酸盐的活化效果更好,热能利用率也较高,但是微波设备昂贵的价格限制了该方法的使用范围,难以处理大量废水^[28],合理选择使用场景是必须考虑的问题.电活化通过提供电能,实现过硫酸盐的活化,电化学反应在阴极产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,反应机理与铁活化过硫酸盐的单电子转移氧化还原反应类似^[32],阴极和阳极的存在,使得电活化与过渡金属离子活化的联合使用有着独特优势,高效耐用的电极材料和电极的循环利用具有重要意义.

化学反应是活化的另一个途径.过渡金属活化、碱活化、碳材料活化、有机质活化是以不同方式使过硫酸盐发生氧化还原反应.过渡金属活化常用过渡金属离子为 Fe^{2+} ,多种过渡金属具有活化作用,开发高效无污染非均相过渡金属化合物,减少金属离子的流失是研究的重点.碱活化通过控制体系 pH 值达到活化过硫酸盐的目的,操作简单,碱性条件下,过硫酸盐体系中起主要氧化作用的是 $\text{HO}^{\cdot}$,碱活化过硫酸盐体系对水体和土壤中的污染物都表现出了较好的去除效果,但是碱的使用可能使水体 pH 值升高和造成土壤盐碱化,增加了二次修复的风险,开发碱活化在盐碱地区和碱性废水处理中的应用技术具有较好的前景.碳材料活化过硫酸盐通过自由基或非自由基降解污染物^[44],普通碳材料的活化效率较低,对碳材料进行改性可以提高活化效率,但是增加了能耗.常见的碳材料有生物炭和活性炭,生物炭可通过回收秸秆等废弃物得到,开发新的生物炭制备技术,可提升活化效率,提升废弃物利用率,同时,也可将碳材料作为污染物降解过程中某些污染物和相关副产品的吸附剂.有机物作为活化剂参与的氧化还原反应活化方法具有较高研究价值,除了研究活化剂和过硫酸盐之间的关系,作为活化剂的有机物本身也有巨大研究空间,开发能高效活化过硫酸盐且易于

降解的有机质是一个重要的方向,合成材料的丰富性为寻找更高效的有机活化材料提供了可能。
各种活化方法的总结分析如表 1。

表 1 不同活化方法对比分析
Tab. 1 Comparative analysis of different activation methods

分类	活化方式	优点	缺点	研究趋势
赋能活化	热活化	效率高,操作简单	热损失大	有效利用热污染进行活化
	光活化	操作简单,无二次污染	使用范围和场景受限	开发高效太阳能活化技术
	超声活化	无二次污染	设备要求高,频率衰减	改善水质,减缓频率衰减
	微波活化	能量转化率高,速度快	设备能耗大	合理选择使用场景
	电活化	反应快速、高效	电能消耗大,电极易腐蚀	开发高效耐用的电极材料,充分发挥电极的循环利用性
化学活化	过渡金属活化	无能耗、经济高效	可能造成金属离子污染	高效无污染非均相活化技术
	碱活化	无能耗、操作简单,应用广泛	改变环境 pH 造成二次污染,腐蚀设备	开发盐碱地区和碱性废水处理的应用技术
	碳材料活化	环保无污染	制备过程能耗大	开发新的生物炭制备技术
	有机质活化	无能耗	存在引入新污染物风险	开发新型有机质活化剂

赋能活化普遍具有无二次污染的优点,但是能耗较大;化学活化虽然无能耗,但是易产生二次污染.活化方法的多样性,为联合活化提供了多种选择,但在活化方法联用时,不能只是将多种活化方法相加,应充分注意各种方法之间的协调性,取长补短.随着更多新型难降解污染物的出现和水处理要求的提高,新的过硫酸盐活化技术将不断出现。

3 结论与展望

过硫酸盐能够降解废水中多种难降解有机物,热活化、光活化、超声活化、微波活化、电活化、过渡金属活化、碱活化、碳材料活化、有机质活化等方法可以有效激发 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性物质的产生,提高废水中有机物降解效率和速度,不同方法的联合使用,可以进一步提高降解效率.为更好推动过硫酸盐处理废水的应用技术发展,可从以下 4 个方面开展研究:

- (1)寻找更好的活化方式.赋能活化存在能耗高问题,化学活化方法存在二次污染问题,无论哪种方式运用到工程上都困难重重,市场对应用性更强的活化方式有巨大的需求潜力,寻找更好的活化方式是一个重要的发展方向。
- (2)寻找更实用的活化剂.目前已有的活化剂如金属类活化剂和碳材料活化剂,都还处于实验室阶段,在工程实用上存在较大的不足,寻找或合成更加高效稳定的活化剂是一个很有吸引力的研究方向。
- (3)研究更有效的联合高级氧化技术.不同氧化技术的联合使用是一个趋势,但是联合工艺要考虑适用条件和影响因素的制约,探究不同氧化技术之间的协同效应和机理具有很大的研究空间。
- (4)以废治废.工业和农业都会产生伴生废弃物,这些废弃物可以作为过硫酸盐活化剂的原料,经过适当的加工,变废为宝,拓展活化剂原料途径和种类,开发更多更新的以废治废技术,具有非常好的研究前景。

参 考 文 献

[1] YU X Y,BAO Z C,BARKER J R.Free radical reactions involving $\text{Cl}^{\cdot}$, $\text{Cl}_2^{\cdot -}$, and $\text{SO}_4^{\cdot -}$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and Cl^- [J].ChemInform,2004,35(14):295-308.

[2] IKE I A,LINDEN K G,ORBELL J D,et al.Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes [J].Chemical Engineering Journal,2018,338:651-669.

[3] 崔延瑞,闫晓鹏,吴青,等.超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系降解左氧氟沙星过程中活性自由基产生机制[J].环境科学学报,2020,40(9):3241-3249.

CUI Y R,YAN X P,WU Q,et al.Generation mechanism of active free radicals in the processes of levofloxacin degradation in $\text{US}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2020,40(9):3241-3249.

[4] GHANBARI F,MORADI M,GOHARI F.Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated

- carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals[J].*Journal of Water Process Engineering*,2016,9:22-28.
- [5] NETA P,MADHAVAN V,ZEMEL H,et al.Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds[J].*Journal of the American Chemical Society*,1977,99(1):163-164.
- [6] KOLTHOFF I M,MILLER I K.The chemistry of persulfate.I,the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous Medium¹[J].*Journal of the American Chemical Society*,1951,73(7):3055-3059.
- [7] FURMAN O S,TEEL A L,WATTS R J.Mechanism of base activation of persulfate[J].*Environmental Science & Technology*,2010,44(16):6423-6428.
- [8] ZHU Y H,SUN Z J,DENG Y,et al.Mn₂O₃/Mn₃O₄-Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as an efficient Fenton-like catalyst activating persulfate for the degradation of bisphenol A;Superoxide radicals dominate the reaction[J].*Science of the Total Environment*,2022,839:156075.
- [9] DOMINGUEZ C M,RODRIGUEZ V,MONTERO E,et al.Methanol-enhanced degradation of carbon tetrachloride by alkaline activation of persulfate;kinetic model[J].*The Science of the Total Environment*,2019,666:631-640.
- [10] MONTEAGUDO J M,EL-TALIAWY H,DURÁN A,et al.Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac;degradation,kinetics,pathway and contribution of the different radicals involved[J].*Journal of Hazardous Materials*,2018,357:457-465.
- [11] GAO B X,ZHU S M,GU J L,et al.Superoxide radical mediated Mn(Ⅲ) formation is the key process in the activation of peroxymonosulfate(PMS)by Mn-incorporated bacterial-derived biochar[J].*Journal of Hazardous Materials*,2022,431:128549.
- [12] SHU H Y,CHANG M C,HUANG S W.UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater[J].*Desalination and Water Treatment*,2015,54(4/5):1013-1021.
- [13] ARVANITI O S,IOANNIDI A A,MANTZAVINOS D,et al.Heat-activated persulfate for the degradation of micropollutants in water;a comprehensive review and future perspectives[J].*Journal of Environmental Management*,2022,318:115568.
- [14] ANIPSITAKIS G P,DIONYSIOU D D.Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J].*Environmental Science & Technology*,2004,38(13):3705-3712.
- [15] LEI X,LEI Y,ZHANG X R,et al.Treating disinfection byproducts with UV or solar irradiation and in UV advanced oxidation processes;a review[J].*Journal of Hazardous Materials*,2021,408:124435.
- [16] NEPPOLIAN B,CELIK E,CHOI H.Photochemical oxidation of arsenic(Ⅲ) to arsenic(V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent[J].*Environmental Science & Technology*,2008,42(16):6179-6184.
- [17] YANG Q,MA Y H,CHEN F,et al.Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process(SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water[J].*Chemical Engineering Journal*,2019,378:122149.
- [18] TIAN D Q,ZHOU H Y,ZHANG H,et al.Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation;from basic catalyst design principles to novel enhancement strategies[J].*Chemical Engineering Journal*,2022,428:131166.
- [19] YANG L W,JIA Y Y,PENG Y Q,et al.Visible-light induced activation of persulfate by self-assembled EHPDI/TiO₂ photocatalyst toward efficient degradation of carbamazepine[J].*The Science of the Total Environment*,2021,783:146996.
- [20] SONAWANE S,RAYAROTH M P,LANDGE V K,et al.Thermally activated persulfate-based Advanced Oxidation Processes—recent progress and challenges in mineralization of persistent organic chemicals;a review[J].*Current Opinion in Chemical Engineering*,2022,37:100839.
- [21] IOANNIDI A,ARVANITI O S,NIKA M C,et al.Removal of drug losartan in environmental aquatic matrices by heat-activated persulfate;Kinetics,transformation products and synergistic effects[J].*Chemosphere*,2022,287(Pt 1):131952.
- [22] REN W B,HUANG X K,WANG L X,et al.Degradation of simazine by heat-activated peroxydisulfate process;a coherent study on kinetics,radicals and models[J].*Chemical Engineering Journal*,2021,426:131876.
- [23] 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(4):551-560.
- [24] WEI Z S,VILLAMENA F A,WEAVERS L K.Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate;an in situ EPR spin trapping study[J].*Environmental Science & Technology*,2017,51(6):3410-3417.
- [25] YANG L,XUE J M,HE L Y,et al.Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater;influences,mechanisms and prospective[J].*Chemical Engineering Journal*,2019,378:122146.
- [26] 李炳智,朱江.超声活化过硫酸盐氧化降解水溶液中的全氟辛酸磺酸盐[J].*农业环境科学学报*,2019,38(4):912-920.
- LI B Z,ZHU J.Oxidative degradation of perfluorooctane sulfonate by a sono-activated persulfate system in an aqueous solution[J].*Journal of Agro-Environment Science*,2019,38(4):912-920.
- [27] CHEN W S,SU Y C.Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate[J].*Ultrasonics Sonochemistry*,2012,19(4):921-927.
- [28] FENG Y,TAO Y,MENG Q Q,et al.Microwave-combined advanced oxidation for organic pollutants in the environmental remediation;an overview of influence,mechanism,and prospective[J].*Chemical Engineering Journal*,2022,441:135924.
- [29] WANG F,WU C W,LI Q B.Treatment of refractory organics in strongly alkaline dinitrodiazophenol wastewater with microwave irradiation

- tion-activated persulfate[J].Chemosphere,2020,254:126773.
- [30] BHANDARI P S,GOGATE P R.Microwave assisted persulfate induced degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate[J].Korean Journal of Chemical Engineering,2019,36(12):2000-2007.
- [31] FARHAT A,KELLER J,TAIT S,et al.Removal of persistent organic contaminants by electrochemically activated sulfate[J].Environmental Science & Technology,2015,49(24):14326-14333.
- [32] SUN J T,ZHENG W,HU G,et al.Electrochemically assisted persulfate oxidation of organic pollutants in aqueous solution;influences, mechanisms and feasibility[J].Catalysts,2023,13(1):135.
- [33] LIU J L,ZHONG S,SONG Y P,et al.Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2018,809:74-79.
- [34] SONG H R,YAN L X,JIANG J,et al.Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes[J].Chemical Engineering Journal,2018,344:12-20.
- [35] HAN M Q,WANG H,JIN W,et al.The performance and mechanism of iron-mediated chemical oxidation;advances in hydrogen peroxide,persulfate and percarbonate oxidation[J].Journal of Environmental Sciences,2023,128:181-202.
- [36] JIANG X X,WU Y L,WANG P,et al.Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion[J].Environmental Science and Pollution Research International,2013,20(7):4947-4953.
- [37] JIANG F C,LI Y L,ZHOU W,et al.Enhanced degradation of monochlorobenzene in groundwater by ferrous iron/persulfate process with cysteine[J].Chemical Engineering Journal,2020,387:124048.
- [38] ZHENG X X,NIU X J,ZHANG D Q,et al.Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: a review[J].Chemical Engineering Journal,2022,429:132323.
- [39] FAN J H,CAI Y,SHEN S H,et al.New insights into FeS/persulfate system for tetracycline elimination;iron valence,homogeneous-heterogeneous reactions and degradation pathways[J].Journal of Environmental Sciences(China),2022,112:48-58.
- [40] LUO H W,ZENG Y F,HE D Q,et al.Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment;a review[J].Chemical Engineering Journal,2021,407:127191.
- [41] LIU Z B,REN X,DUAN X Y,et al.Remediation of environmentally persistent organic pollutants(POPs) by persulfates oxidation system (PS):a review[J].Science of the Total Environment,2023,863:160818.
- [42] SANTOS A,FERNANDEZ J,RODRIGUEZ S,et al.Abatement of chlorinated compounds in groundwater contaminated by HCH wastes using ISCO with alkali activated persulfate[J].Science of the Total Environment,2018,615:1070-1077.
- [43] LIANG C J,WANG Z S,BRUELL C J.Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J].Chemosphere,2007,66(1):106-113.
- [44] WANG R Z,HUANG D L,LIU Y G,et al.Recent advances in biochar-based catalysts;properties,applications and mechanisms for pollution remediation[J].Chemical Engineering Journal,2019,371:380-403.
- [45] WU L,WU T,LIU Z F,et al.Carbon nanotube-based materials for persulfate activation to degrade organic contaminants;properties, mechanisms and modification insights[J].Journal of Hazardous Materials,2022,431:128536.
- [46] LUO H Y,FU H Y,YIN H,et al.Carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes;the roles and construction of active sites[J].Journal of Hazardous Materials,2022,426:128044.
- [47] YAO C H,ZHANG Y Q,DU M M,et al.Insights into the mechanism of non-radical activation of persulfate via activated carbon for the degradation of p-chloroaniline[J].Chemical Engineering Journal,2019,362:262-268.
- [48] FENG Z Q,ZHOU B H,YUAN R F,et al.Biochar derived from different crop straws as persulfate activator for the degradation of sulfadiazine;influence of biomass types and systemic cause analysis[J].Chemical Engineering Journal,2022,440:135669.
- [49] AHMAD M,TEEL A L,WATTS R J.Mechanism of persulfate activation by phenols[J].Environmental Science & Technology,2013,47(11):5864-5871.
- [50] 刘萍,王棣,王琳玲,等.小分子有机醇强化过硫酸盐氧化水中二甲苯酮-3 的研究[J].环境科学学报,2021,41(12):4871-4879.
- LIU P,WANG D,WANG L L,et al.Anhydrous alcohols enhanced peroxydisulfate oxidation of Benzophenone-3 in aqueous solution[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2021,41(12):4871-4879.
- [51] FANG G D,GAO J,DIONYSIOU D D,et al.Activation of persulfate by quinones:free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J].Environmental Science & Technology,2013,47(9):4605-4611.
- [52] DUAN X G,INDRAWIRAWAN S,KANG J,et al.Synergy of carbocatalytic and heat activation of persulfate for evolution of reactive radicals toward metal-free oxidation[J].Catalysis Today,2020,355:319-324.
- [53] WEI W,ZHOU D,FENG L,et al.The graceful art,significant function and wide application behavior of ultrasound research and understanding in carbamazepine(CBZ)enhanced removal and degradation by $\text{Fe}^0/\text{PDS}/\text{US}$ [J].Chemosphere,2021,278:130368.
- [54] ZHANG Y,ZHANG B T,TENG Y G,et al.Heterogeneous activation of persulfate by carbon nanofiber supported Fe_3O_4 @carbon composites for efficient ibuprofen degradation[J].Journal of Hazardous Materials,2021,401:123428.

[55] HU L M,WANG P,LIU G S,et al.Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe₃O₄ as a persulfate activator under microwave irradiation[J].Chemosphere,2020,240:124977.

[56] YOUSEFI N,POURFADAKARI S,ESMAEILI S,et al.Mineralization of high saline petrochemical wastewater using Sonoelectro-activated persulfate;degradation mechanisms and reaction kinetics[J].Microchemical Journal,2019,147:1075-1082.

Progress and prospect of activation technology for persulfate degradation of organic matter

Cui Yanrui, Xue Dehua, Zhang Liuping, Jin Lifang, Zhu Zichen, Wu Qing, Li Yunbei, Zhang Yanzhuo

(School of Environment; Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education; Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: As an emerging wastewater treatment technology, persulfate advanced oxidation technology has the characteristics of strong oxidation capacity, wide application range of pH applications, stable chemical properties, high degradation efficiency and no secondary pollution, and it can degrade a variety of refractory organics in wastewater. In this paper, the activation techniques for persulfate degradation of organic pollutants at home and abroad are compared, and the activation methods are divided into two types: energizing activation and chemical activation. Energizing activation methods include thermal activation, photoactivation, ultrasonic activation, microwave activation, and electrical activation. Chemical activation methods include transition metal activation, alkali activation, carbon material activation, organic matter activation, etc. All these methods can effectively stimulate the generation of active species such as $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{HO}^{\cdot}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$, and improve the efficiency and speed of the reaction. The combined use of different methods can further improve the degradation efficiency. On the basis of the above research, the basic principles, influencing factors, advantages and disadvantages of different activation methods are summarized. The authors put forward points of view to promote the research of applied technology, such as looking for better activation mode, looking for more practical activator, researching more effective combined advanced oxidation technology and treating waste with waste.

Keywords: persulfate; advanced oxidation; energizing activation; chemical activation; refractory organics

[责任编辑 赵晓华 陈留院]