



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第12期

Vol.9 No.12

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

12
2015

目次

综 合 评 述

含磷材料在铅污染土壤修复中的应用	宋 波	曾炜铨	陆素芬	余元元(5649)		
新型过硫酸盐活化技术降解有机污染物的研究进展	高焕方	龙 飞	曹园城	黄国文	谭怀琴	张永红(5659)

水 污 染 防 治

一株贫营养异养硝化-好氧反硝化细菌的分离鉴定及脱氮特性	黄廷林	白士远	张海涵	周石磊	何秀秀(5665)							
城市污水处理过程中 DOM 的三维荧光光谱及紫外谱图特性				杨毅	杨霞霞(5672)							
磁性壳聚糖/膨润土复合吸附剂吸附 Cu ²⁺		施周	刘立山	杨秀贞	邓林(5677)							
氧化铁改性砂联合生物预处理对氨氮的吸附特性												
.....	李冬梅	林洁漫	李子亚	林显增	刘贝	黄明珠	梅胜(5683)					
小型景观水体中病原微生物的分布特性					周进宏	王晓昌	徐丽梅(5689)					
PDMDAAC 改性膨润土对石油类污染物脱附行为的研究	邵红	李云姣	丁佳	高鹤	李可心	陈利(5697)						
滇池流域某分流制小区雨水径流水质及初期冲刷规律研究	付国楷	陈水平	陆颂	潘成勇	徐官安(5703)							
聚乙烯醇(PVA)改性膨胀石墨对亚甲基蓝废水的吸附	赵越	马乐宽	赵康平	吴波	杨文杰(5709)							
背角无齿蚌净化养殖水体中的重金属	陈修报	刘洪波	苏彦平	戈贤平	杨健(5714)							
纳米四氧化三铁作为助凝剂去除水中藻类	付雯	蒋丹	张波	何义亮	王拯(5721)							
磷酸铵镁 Mg(OH) ₂ 碱促热解动力学	余荣台	任洪强	谢志鹏	汪长安	马湘(5727)							
上海市初期雨水调蓄设施评估体系的构建			吴小康	叶春明	吴佳(5732)							
地下水中锰对滤料表面氧化膜去除氨氮的影响		汪洋	黄廷林	文刚	张瑞峰(5737)							
水中盐酸环丙沙星的超声降解	葛鑫	郭照冰	祝胜男	魏英	彭璐璐	陈姝(5745)						
厌氧-好氧工艺处理垃圾焚烧厂渗滤液工程运行效果				陈燕	任洪艳	阮文权(5750)						
南方某市饮用水源三氯乙醛生成特性	蔡广强	刘丽君	卢小艳	张金松	曲莹	张德明(5757)						
直接接触式膜蒸馏浓缩处理高浓度发酵废液效能		康昀	曲丹	封莉	程翔	张立秋(5763)						
美人蕉有机酸组分对铜绿微囊藻的化感作用	刘晓宇	傅海燕	黄国和	柴天	高攀峰	吴义诚(5769)						
进水氨氮浓度对好氧/缺氧/延长闲置 SBR 脱氮除磷性能的影响												
.....	刘芳芳	陈洪波	李小明	杨麒	赵建伟	向沙	李娟娟	贾利涛(5775)				
景观生态-SBR 复合工艺生活污水处理效能与污泥性状			李谱	孙飞云	董文艺	袁佳佳	李朋飞(5783)					
亚硫酸钠和腐植酸对李氏禾生长和铬积累的影响				程志刚	张学洪	张杏锋	刘杰(5788)					
臭氧高级氧化法降解生化尾水中喹啉			陈傲蕾	章丽萍	常凤民	葛艳菊	王凯军(5795)					
醋酸纤维素多孔纳米纤维的制备及其吸附性能					赵璿云	江慧华	陈良壁(5801)					
聚多巴胺包覆的 Fe ₃ O ₄ 去除水体中的染料	李晓燕	宋娟	张升晓	张媛媛	刘军深	徐强(5807)						
某城市污水处理厂废水化学除磷沉淀特性及影响因素				郁娜	袁林江	吕景花(5813)						
助溶剂甲醇对化学物质紫外光解的影响		涂宁宇	刘洋	刘国光	吕文英	谢文玉(5818)						
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯对硝化型曝气生物滤池的影响及其去除效能	李小冬	王亚军	曹相生	孟雪征(5825)								
不同基质与布水方案下人工湿地水分运移的模拟				戴梦玲	陈孝兵	王妍(5831)						
人工快速渗滤系统非饱水层去除 COD 和氨氮		平玉焕	张焕祯	王智丽	王茜微	宋志晓(5837)						
以泡沫镍为阴极的电芬顿法对苯酚的降解	古振澳	柴一荻	杨乐	邱珊	陈德坤	周楨(5843)						
硫酸盐型厌氧氨氧化反应器的启动特性												
.....	秦永丽	蒋永荣	刘成良	刘可慧	黎海清	刘远志	王昭	郭丹妮	陆冬云	孙振举	卢青青	李良剑(5849)
絮凝-UV/O ₃ 法处理粘胶纤维生产中的废碱液										王兵	郑燕坪	林义(5855)
缺氧-曝气生物流化床工艺处理合成氨工业氨氮废水中试研究					戴昕	安立超	李辉军	吴亚杰(5860)				
油菜秸秆髓芯对水中铜离子吸附作用及其机理		张宏	蒋菊	刘燕梅	向金凤	刘新(5865)						
双子表面活性剂杂化海藻酸钠微球的制备及其在环保领域中的应用		何帅	刘兴利	高宇航	李阳(5874)							
北方景观水体中生态浮床的植物筛选与水质净化效果	温奋翔	王兵	肖波	王庆海	赵东阳	陈乐(5881)						
电 Fenton 法预处理餐饮废水			周俊	熊仁	文敏	成曦(5887)						
兰炭末对废水中三聚甲醛的吸附特性					董梅	刘伟(5891)						
粉煤灰复合氧化钙去除铬渣渗滤液中的总铬	赵晟铎	陈忠林	沈吉敏	赵霞	徐浩	张晋	沈彦晴(5897)					
FeCl ₃ 及 AlCl ₃ 对中温厌氧消化系统产生 H ₂ S 的抑制作用		张玲	郑西来	余宗莲	杨居园	谢经良(5907)						
低温条件下不同面积浮岛对 N、P 的净化效果	林立	祝浩翔	徐伟	唐源英	曹冉	王海洋(5915)						

Mg/Al/Fe 水滑石的焙烧产物对 F^- 的吸附	郭 宇	岳秀萍	刘吉明(5921)
软模板法碳电极制备及在废水脱盐中的应用	蔡文波	李桂莉	刘笑研(5927)

大气污染防治

光散射颗粒物监测仪在环境空气监测中的适用性	曲 松	李 媚	黄玉虎	任碧琪	秦建平	孙雪松	王军玲(5934)
氨-Fe(II)EDTA 法同步脱硫脱硝中试研究	张 顾	王世杰	李富智	朱 平	王志勇	宋孝红(5939)	
哈尔滨市大气污染与气象因素的相关性分析		杨 莹	王 琨	崔 晨	刘元海	黄丽坤(5945)	
脉冲喷吹 2 000 mm 长滤筒的清灰性能	王 岩	张明星	李倩倩	林龙沅	颜翠平	陈俊东	陈海焱(5951)
Fe-Mn 基分子筛催化剂 NH ₃ 低温选择性催化还原 NO 性能			刘立忠	白燕玲	么 远	王宇翔(5957)	
锰氧化物改性活性炭去除空气中甲醛	周昕彦	张 芄	蒋 文	杨易韬	林莉莉	张 巍(5965)	
紫外可见分光光度法测定苏丹红 I 标记的大豆油浓度		刘海弟	李伟曼	李文辉	吴镇江	陈运法(5973)	
临沂市一次持续性雾霾过程的阶段性成因分析				朱义青	胡顺起	曹张驰(5979)	
压差法大气污染物采样误差分析			杨文举	苗德华	邓三鹏	祁宇明(5987)	
椰壳碳基吸附剂的脱汞特性			谭增强	牛国平	陈晓文	安 振(5992)	
大型燃煤机组 SCR 脱硝系统优化					张翠珍	赵学葵(5997)	
多种神经网络在华北西部区域城市空气质量预测中的应用				谢 超	马民涛	于肖肖(6005)	

固体废物处置

四川城市生活垃圾重金属污染状况及来源分析	刘育辰	王莉淋	伍 钧	杨 刚	漆 辉	邓仕槐(6010)
螯合剂与水泥协同稳定垃圾焚烧灰渣中的重金属	常 威	蒋旭光	邱琪丽	池 涌	严建华(6019)	
浓磷酸预处理废弃棉织物回收葡萄糖和涤纶的优化	董祝君	蔡郡倬	邱婧雯	肖文雄	沈 飞(6027)	
利用粉煤灰硫酸浸取液制备十二水硫酸铝铵	赵 瑜	谢宇琪	郭彦霞	程文婷	程芳琴(6034)	
污泥热干化过程中重金属 Pb、Cu、Zn 的形态转化及稳定特性			李进平	胡云娇	陈思奇(6041)	
盐溶法去除糖厂滤泥中蛋白质的条件优化	刘洪波	陈宝娣	李 宁	李海华	郭继强(6045)	
高炉熔渣四辊离心法制取矿渣棉	龙 跃	杜培培	李智慧	张良进	张玉柱(6049)	
硫酸亚铁对粉煤灰中不同价态铬元素淋滤特性的影响	吴 乐	刘 哲	史玲玲	王 鹏	龚 勋(6054)	
污泥的高温微好氧消化-厌氧消化工艺研究			程洁红	戴 雅	张春勇	戴界红(6059)
不同泥质类型河流底泥脱水药剂优化实验研究	马 涛	康兴生	刘旭阳	张 峰	刘长青(6065)	
阳极添加三价铁离子对沉积型微生物燃料电池运行特性的影响			赵亚楠	李秀芬	任月萍	王新华(6073)
低温碱溶脱除液晶显示器(LCD)玻璃基板粉末中的硅和铝						
.....	王 帅	关 杰	任浩华	袁 昊	苏瑞景	顾卫星
				徐林元	谢俊燕	谭伟兴(6078)
河流重金属污染底泥的稳定化实验研究			康兴生	马 涛	王 睿	顾俊杰(6083)
硼泥的水热固化机理与抗压强度	佟 钰	刘俊秀	夏 枫	王 琳	王宝金(6090)	
ZnO/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 固体碱催化动物脂肪废油制备生物柴油	邱 露	谭 浩	黄建东	郑 重	周 超	欧阳峰(6097)
HTM 铜矿尾矿库浅层剖面重金属赋存形态及污染特征			张 卫	魏忠义	龙精华	王秋兵(6103)
电弧流溶胞技术促进污泥厌氧消化					张君杰	郭 媛(6110)
未燃尽碳表面卤化汞的解吸反应机理	高正阳	杨朋飞	吕少昆	吉 硕	孟欣欣	赵 航(6115)

土壤污染防治

不同粒级土壤磁化率与重金属污染特征的相关关系	许端平	李晓波	苗 丹	吴 瑶	孙 璐(6121)
大豆、龙葵单作和间作对砒污染土壤的修复	王效国	呼世斌	程治文	王娇娇	魏丽琼(6128)
内蒙古某电厂周围土壤汞分布特征及其影响因素	王道涵	杨亚利	任 鹏	黄利民(6135)	
生物质炭对污染土壤中的镉生物有效性及阿特拉津消解的影响					
..... 杨惟薇	潘丽萍	张超兰	严静娜	覃 霞	梁定国(6141)
生物酶生态修复重金属污染土壤	林维晟	吴海泉	胡家朋	黄雪婷	徐颖惠(6147)

环境生物技术

一株苯胺降解菌的分离及其降解特性	张 浩	刘玉香	呼婷婷	赵 晶(6154)		
铁碳微电解与微生物共作用降解 BDE-209	刘莉莉	刘瑞红	陈轶伦	林匡飞(6161)		
基于 Aspen Plus 软件的生物质气与煤混合燃烧烟气排放特性计算分析	张小桃	贾耀磊	卢 毅	贾 伟(6167)		
降解 H ₂ S 功能菌的分离及降解特性	吕 溪	任爱玲	张 瑾	韩梦非	郭 斌	古海峰(6173)
2015 年总目次	(1)					

新型过硫酸盐活化技术降解有机污染物的研究进展

高焕方¹ 龙飞¹ 曹园城¹ 黄国文¹ 谭怀琴¹ 张永红²

(1. 重庆理工大学化学化工学院, 重庆 400054; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要 在利用过硫酸盐氧化降解有机污染物过程中,以过硫酸盐活化所产生强氧化性的硫酸根自由基至为关键,综述了近来过硫酸盐的新型活化技术,其中以零价金属材料,含铁矿石,含铁复合材料,活性炭及含碳复合材料,含醌结构有机物活化为主线展开。通过介绍各种活化机理以及相应活化技术在降解有机污染物的研究,继而提高过硫酸盐降解有机污染物的潜在研究与应用价值。

关键词 过硫酸盐 新型活化方法 有机污染物 高级氧化技术

中图分类号 X506 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)12-5659-06

Advances in degradation of organic pollutants by novel persulfate activated technology

Gao Huanfang¹ Long Fei¹ Cao Yuancheng¹ Huang Guowen¹ Tan Huaiqin¹ Zhang Yonghong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract In the process of using persulfate (Ps) oxidation, especially in the degradation of organic pollutants, sulfate free radical ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) with powerful oxidation activated by persulfate is crucial. This paper reviews the activation technology of persulfate in recent years, such as zero valent metal materials, iron ore, iron composite materials, activated carbon, carbon composite materials and organics with quinone structure as the main parts. Through the introduction of various kinds of activation mechanisms and the corresponding activation effect ways of the degradation of organic pollutants, to improve potential research and application value of persulfate in degradation of organic pollutants.

Key words persulfate; novel activation method; organic pollutants; advanced oxidation technology

过硫酸盐是高级氧化技术中广泛使用的一种氧化剂,较其他氧化剂而言有自己独特的优势。与过氧化氢相比,过硫酸盐易于储存,水溶性好,尤其在含碳酸氢盐的水相中溶解性更好^[1]。加之其环境友好,安全稳定易于控制等诸多优点^[2],使得过硫酸盐能够持续、有效地去除有机污染物^[3]。同时,过硫酸盐价格远低于高锰酸钾的价格,有很好的商业前景。尤其近来过硫酸盐在降解有机污染物方面具有较多的应用与研究。

通常采用两种方式利用过硫酸盐的氧化性,一种是直接利用过硫酸盐电离产生过硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E^\theta = 2.01 \text{ V}$)^[4];另一种通过一些活化技术使过硫酸盐产生硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ($E^\theta = 2.6 \text{ V}$),其反应速率比过硫酸盐快 $10^3 \sim 10^5$ 倍^[5];由此可知,提高过硫酸盐氧化性能的关键在于活化过硫

酸盐产生更多的硫酸根自由基。常见的活化技术有热活化、过渡金属离子活化、紫外线活化、碱活化、超声波活化等等。近来,过硫酸盐活化技术发展迅速,不断涌现出一些新型的活化技术,本文主要介绍了以零价金属材料,含铁矿石,含铁复合材料,活性炭及含碳复合材料,含醌结构的有机物活化过硫酸盐的新型活化技术,同时简单介绍了以上述材料为基础改性合成的新型材料,最终以有机污染物的降解效率来体现各种活化方法的可行性及有效性。

收稿日期:2014-09-04; 修订日期:2014-10-08

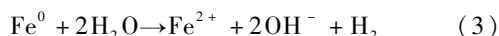
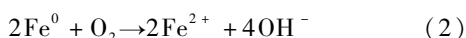
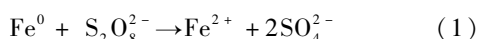
作者简介:高焕方(1973—),男,教授,研究方向为场地风险评价及修复技术。E-mail:ghf1973@cqu.edu.cn

1 含铁的活化方法

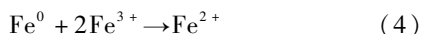
1.1 零价金属材料

1.1.1 零价铁

在亚铁离子活化过硫酸盐过程中,常常伴随有硫酸根自由基与过量的亚铁离子反应,最终导致氧化效率的降低^[6]。通过使用有机螯合剂可抑制亚铁离子与硫酸根自由基的反应,但研究发现,其中应用非常广泛的乙二胺四乙酸(EDTA)难生物降解会造成二次污染^[7,8]。而采用零价铁活化方法可以避免上述问题,其原因在于零价铁可以作为亚铁的来源,也可以将生成产物中的铁离子转化为亚铁离子循环使用。零价铁有3种方式产生亚铁离子,分别有直接与过硫酸根反应,与水中的氧反应和与水反应,具体见方程(1)~(3)^[9,10]:



亚铁离子的循环反应见方程(4)^[11]:



在对比零价铁、亚铁离子分别活化过硫酸盐降解2,4-二硝基甲苯的研究中,实验证明,零价铁活化是一种更为有效,持久的活化方法^[12]。除了研究零价铁活化过硫酸盐降解有机污染物的可行性方面外,Xu等^[13]研究零价铁活化过硫酸盐降解邻硝基氯化苯时发现有机物的降解效率随着零价铁的加入量增加、温度的升高而升高、随着pH的升高而降低。Li等^[14]进一步考虑了溶液中可溶性二氧化硅与零价铁的结构及形态对过硫酸盐的活化效果影响,选择酸性橙7作为目标降解物,结果表明,可溶性二氧化硅降低了酸性橙7的降解率,但却延长了过硫酸盐的半衰期;多种结构的零价铁降解酸性橙7时,活化效果为:纳米零价铁>微米零价铁>毫米零价铁,可以看出,零价铁的形态及结构很大程度决定了活化的效果,其中纳米级零价铁效果最好,但其毒性还没有彻底阐明,加之制备工艺的复杂,耗资大,仍需进一步研究。

1.1.2 铁基双金属材料

随着单金属活化过硫酸盐的发展,双金属活化过硫酸盐研究日趋成熟。目前以铁基双金属材料活化过硫酸盐为主,且研究中多以大比表面积、反应活性强的双金属纳米颗粒作为过硫酸盐活化剂。铁基双金属材料以零价铁为基础,掺杂一些其他金属使

其表现出于单种金属的活化性能。

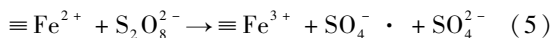
铁基双金属材料中零价铁的活化作用与单一零价铁系统有所不同,其主要原因归结于金属添加物会产生一些独特的作用。对于铁基双金属纳米颗粒中的金属添加物(铅,锌,银等)的作用描述如下:(1)金属添加物作为一个额外的给电子体;(2)金属添加物通过存储在纳米颗粒的不均匀层中,从而增加了零价纳米铁颗粒的比表面积;(3)金属添加物可以阻止或延后氧化铁壳的生成,在较长的时间内维持了纳米铁颗粒的稳定性;(4)金属添加剂能在零价纳米铁颗粒表面形成一个电化学腐蚀系统,阳极的纳米铁颗粒可以作为电子的给予体^[15-18]。研究人员研究了9种不同的双金属纳米颗粒活化过硫酸盐用于降解三氯乙烯(TCE),其中 nano-Co-Fe⁰ 与 nano-Zn-Fe⁰ 的降解效果较好。相比于单金属纳米颗粒,双金属材料活化过硫酸盐是一种更有前途的活化方法^[19]。

1.2 铁矿石与铁复合材料

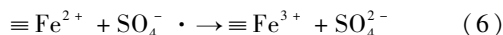
研究表明磁铁矿、硫铁矿、菱铁矿、钛铁矿等可用于过硫酸盐的活化^[20,21]。不仅只有含亚铁的矿石可以活化过硫酸盐,一些三价铁的氧化物也可以用于活化过硫酸盐并在其表面反应产生硫酸根自由基,如水铁矿(Fe₅H₈·4H₂O),针铁矿(FeOOH)等^[22]。研究表明,二价铁的氧化物比三价铁的氧化物在活化过硫酸盐降解有机污染物中有更好的效果^[23,24]。

1.2.1 磁铁矿石

磁铁矿中包含亚铁与三价铁的氧化物,过硫酸盐与亚铁-铁氧化物表面反应机理采用多相催化反应来解释,类似于溶液界面反应,见方程(5)^[25]:



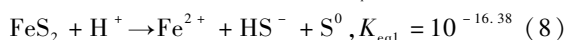
其他的竞争或消除反应也会发生,活化生成的硫酸根自由基会与二价铁反应产生硫酸根,见方程(6)^[26]:



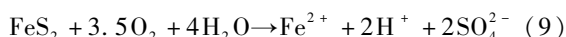
用磁铁矿活化过硫酸盐多采用 Fe₃O₄ 纳米颗粒进行研究,在理想的条件处理磺胺莫托辛时,15 min 之后就可以将其完全去除^[27]。研究还发现,纳米磁铁矿活化过硫酸盐时伴随有超氧自由基(O₂^{-·})产生,该产物会促进更多的硫酸根自由基生成^[28]。此外,当 pH=7 时磁铁矿活化过硫酸盐降解土壤中多环芳烃的效果最佳,同时土壤类型也是制约多环芳烃充分降解的关键因素^[26]。

1.2.2 硫铁矿

硫铁矿中主要成分为二硫化亚铁,一般通过可溶性的亚铁或硫铁矿表面的亚铁活化过硫酸盐,具体的步骤见方程(7)和(8)^[29]:



在二硫化亚铁活化过硫酸盐降解 2,4-二硝基甲苯(DNT)研究中,二硫化铁的加入使溶液中的 pH 值明显的下降(5.9 下降至 2.6),其主要原因是水中的溶氧与二硫化铁反应,见方程(9):



pH 的大幅降低导致了 DNT 降解停止,原因可能是二硫化铁的表面被氧化和二硫化亚铁的低水溶性。然而在使用硫化亚铁活化过硫酸盐降解 DNT 时,实验却表现出一种连续且完全的降解^[30]。

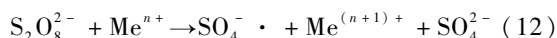
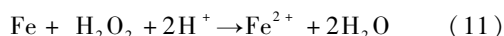
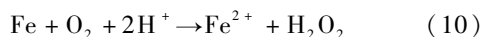
1.2.3 铁复合材料

含铁的复合材料亦可活化过硫酸盐并用于降解有机污染物,合成新颖的复合材料,也就成为了含铁复合材料的研究热点。

针铁矿、赤铁矿、磁铁矿等铁氧化物活化过硫酸盐在降解石油烃的效果没有锰氧化物好,其中锰氧化物会极大的提高过硫酸盐的氧化活性,尤其以软锰矿的效果最好^[31]。因此,部分研究将锰氧化物与铁氧化物合成新的复合材料用于活化过硫酸盐。

有研究成功地将铁的氧化物固定化于二氧化锰表面上,并将这种复合材料用于活化过硫酸盐降解四氯化碳与苯,实验中发现,该复合材料活化过硫酸盐时不仅产生了硫酸根自由基,而且产生了具有较强氧化性的羟基自由基以及超氧自由基。考虑 pH 的影响时,当 pH = 9 时,苯与四氯化碳有最高的降解率^[32]。不同氧化物的复合材料有不同的最适 pH 值,如 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO/Ps}$ 系统降解四氯化碳最适 pH 值为 7 和 9,而 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO/Ps}$ 系统为 9 与 12^[33]。

部分不含锰氧化物的复合材料用于活化过硫酸盐也表现了优异的效果。如使用核壳 $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料活化过硫酸盐降解甲基橙,在 10 min 降解率就达到了 90%,而单一过硫酸盐仅为 63%,使用亚铁离子活化过硫酸盐也只能达到 85%。Zhu 提出了核壳 $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料活化可能的机理,见方程(10)~(12):



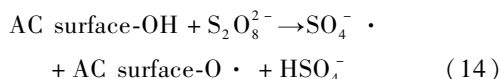
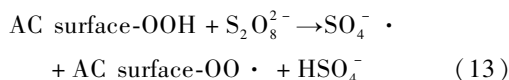
如上述方程所述活化过程中可能有亚铁离子和过氧化氢生成,由此可知, $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的存在就会产生硫酸根自由基与羟基自由基,加之二者的氧化性均很强,继而使得甲基橙的降解非常充分^[34]。

2 非铁活化方法

2.1 活性炭及含碳复合材料

活性炭是由含碳前驱体经过高温炭化、活化制得的疏水性吸附剂。活性炭含有大量微孔,高比表面积,通过其吸附作用可以除色,除臭,去除水中的有机、无机污染物。活性炭不仅是一种吸附材料,还可以作为催化剂或催化剂的载体^[35]。

对于活性炭活化过硫酸盐的研究相对较少,现有研究证明了活性炭的存在对过硫酸盐的氧化作用有一定的提升,活性炭(AC surface 为活性炭表面)活化过硫酸盐预测的机理见方程(13)和(14)^[36]:



近来一些碳复合材料也用于过硫酸盐的活化,如非金属纳米碳。碳质材料作为一种绿色的材料完全可以避免潜在的金属毒性以及二次污染。Sun 等^[37]研究了多壁碳式纳米管与表面氮改性的多壁碳式纳米管分别活化过硫酸盐降解苯酚,二者均能在较短的时间内将苯酚完全降解,但相比表面氮改性的多壁碳式纳米管,未改性的多壁碳式纳米管用更短。

活性炭作为电子传递剂的活化剂,可以活化过硫酸盐产生硫酸根自由基,从而对污染物进行降解^[36]。Yang 等^[38]研究了活性炭活化过硫酸盐具体的作用机理,发现硫酸根自由基与羟基自由基均产生于活性炭颗粒的表面,而且降解过程并没有发生在液相之中,而是在活性炭表面的孔结构及边界层中。活性炭活化过硫酸盐在降解效果明显要好于单一的活性炭与过硫酸盐,且活性炭与过硫酸盐系统在降解过程中表现出一种明显的协同作用。

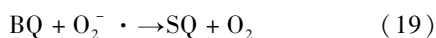
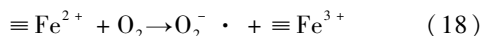
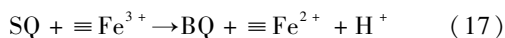
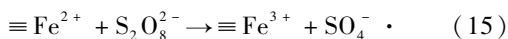
2.2 含醌物质的活化

自然界中一些天然的过渡金属离子、金属氧化物均可活化过硫酸盐;相对天然有机化合物活化过硫酸盐的研究很少。Leng 等^[39]研究了多种不同的氧化还原介质对污染物降解的催化作用,包括腐殖

酸、富里酸、蒽醌染料以及芳香族化合物等有机物。腐殖酸与富里酸均是腐殖质的组成部分,是自然界中广泛存在的天然有机高分子化合物。腐殖质则为土壤、泥炭、煤等的主要有机成分,由有机生物死亡后经生物降解产生。腐殖酸与富里酸被作为电子载体增强了有机污染物的降解,研究发现降解与醌类单元作用密切相关^[40]。在芬顿试剂氧化有机染料的研究中已经发现,蒽醌染料的降解要明显好于不含醌结构的竹青染料^[41]。因此,含醌单元很可能是促进氧化作用的关键。

Fang 等^[42]的研究发现,醌化合物与腐殖酸都可以有效地活化过硫酸盐用于降解 2,4,4'-三氯联苯(PCB28),苯醌/过硫酸盐的系统 PCB28 降解可以达到 88%,而单一的过硫酸盐与苯醌(BQ)降解率分别只有 20% 与 9%。

在研究腐殖酸活化过硫酸盐机理时,发现其结果与简单醌类活化过硫酸盐的机理一致,间接表明了腐殖酸上醌部分是活化的重要部分^[42]。在研究含醌结构物质活化过硫酸盐时,使用了聚苯乙烯基氢醌(Phq),Phq/Fe₃O₄/Ps 系统用于降解罗丹明 B,为了对比聚苯乙烯基氢醌对于实验的影响,使用不含醌的 Fe₃O₄/Ps 系统与 Phq/Fe₃O₄/Ps 系统,实验结果表明,随着聚苯乙烯基氢醌的加入罗丹明 B 降解速率从 0.0091 min⁻¹明显上升到 0.0219 min⁻¹。研究醌类物质的具体作用机理时还发现,醌类物质的存在成功的建立起了 Fe(III)/Fe(II)的循环和半醌(SQ)/醌的循环,两个循环促使系统产生更多的 Fe(II)与 SO₄⁻·,继而提高了降解率^[43]。其机理如下(HQ 为氢醌)^[41,44,45]:



另外一些研究反而发现,腐殖酸对过硫酸盐降解有机污染物有抑制作用。如在 UV/S₂O₈²⁻系统与 UV/H₂O₂系统用于降解阿特拉津时,腐殖酸(4 mg/L)的存在对降解表现出消极的影响^[46]。此外,在热活化过硫酸盐系统降解氯霉素时,氯霉素的降解速率会随着腐殖酸用量的增多而减小,从 2.97 × 10⁻² min⁻¹(0 mg/L)降至到 1.1 × 10⁻² min⁻¹(40 mg/L)^[47]。腐殖酸对过硫酸盐降解有机污染物的抑制作用,其原因在于腐殖酸中含有的羟基、羧基等官能

团可能与 OH·与 SO₄⁻·产生竞争作用^[48],最终导致了降解率降低。所以说含醌物质对过硫酸盐的活化作用需要进一步深入研究。

3 结论与展望

近年来活化过硫酸盐的研究日益增多,相比常见的热、过渡金属离子、紫外光、碱性条件等活化技术,近来出现了一些新型的活化技术,并且在降解有机污染物方面表现出了明显的效果。这些新型的活化技术研究一方面趋向于更为节能,廉价和环境友好的特点,如自然界存在含铁矿石、腐殖酸中含醌结构有机物、活性炭及炭等材料均表现出了一定的应用前景;另一方面趋向于更加充分的有机污染物降解率,如零价金属材料、铁复合材料、含铁氧化物复合材料等,在零价金属材料中尤其以纳米级零价金属和由其发展而来的铁基双金属材料效果最好,并且表现出了独特的优势和性能,但这些纳米级材料的研究仅局限于实验室的研究,大规模的运用受到制备成本等诸多因素的限制。

相比较其他的氧化剂而言,过硫酸盐已凭借自己独特的优势,吸引了更多对其活化技术的研究兴趣,以后的研究中新型活化材料以及天然有机化合物的活化技术很可能成为新的研究热点。

参考文献

- [1] Liang Chenju, Wang Z. S., Mohanty N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C. *Science of the Total Environment*, **2006**, 370(2-3): 271-277
- [2] Khan N. E., Adewuyi Y. G. Absorption and oxidation of nitric oxide (NO) by aqueous solutions of sodium persulfate in a bubble column reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49(18): 8749-8759
- [3] Waldemer R. H., Tratnyek P. G., Johnson R. L., et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41(3): 1010-1015
- [4] House D. A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chemical Reviews*, **1962**, 62(3): 185-203
- [5] Tsitonaki A., Petri B., Crimi M., et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2010**, 40(1): 55-91
- [6] Liang Chenju, 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 red-ox couple. *Chemosphere*, **2004**, 55(9): 1213-1223
- [7] Kent D. B., Davis J. A., Joye J. L., et al. Influence of variable chemical conditions on EDTA-enhanced transport of metal ions in mildly acidic groundwater. *Environmental Pollution*, **2008**, 153(1): 44-52
- [8] Tsang D. C. W., Zhang Weihua, Lo I. M. C. Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils. *Chemosphere*, **2007**, 68(2): 234-243
- [9] Liang Chenju, Lai Mingchun. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation. *Environmental Engineering Science*, **2008**, 25(7): 1071-1078
- [10] 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. *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36(24): 5469-5475
- [11] Bremner D. H., Burgess A. E., Houlemare D., et al. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, 63(1-2): 15-19
- [12] Oh S. Y., Kang S. G., Chiu P. C. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Science of the Total Environment*, **2010**, 408(16): 3464-3468
- [13] Xu Haibo, Zhao Daoyuan, Li Yujiao, et al. Enhanced degradation of ortho-nitrochlorobenzene by the combined system of zero-valent iron reduction and persulfate oxidation in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, **2014**, 21(7): 5132-5140
- [14] Li Huanxuan, Wan Jinqian, Ma Yongwen, et al. Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 237: 487-496
- [15] Satapanajaru T., Anurakpongsatorn P., Pengthamkeerati P., et al. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron. *Water, Air, and Soil Pollution*, **2008**, 192(1): 349-359
- [16] Zhang Weixian, Wang Chuanbao, Lien H. L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, **1998**, 40(4): 387-395
- [17] Chun Chanlan, Baer D. R., Matson D. W., et al. Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. *Environmental Science & Technology*, **2010**, 44(13): 5079-5085
- [18] Cwiertny D. M., Bransfield S. J., Livi K. J. T., et al. Exploring the influence of granular iron additives on 1, 1, 1-trichloroethane reduction. *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40(21): 6837-6843
- [19] Al-Shamsi M. A., Thomson N. R., Forsey S. P. Iron based bimetallic nanoparticles to activate peroxygens. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 232: 555-563
- [20] Yan Ni, Liu Fei, Huang Weiyang. Interaction of oxidants in siderite catalyzed hydrogen peroxide and persulfate system using trichloroethylene as a target contaminant. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 219: 149-154
- [21] Teel A. L., Ahmad M., Watts R. J. Persulfate activation by naturally occurring trace minerals. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 196: 153-159
- [22] Ahmad M., Teel A. L., Watts R. J. Persulfate activation by subsurface minerals. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2010**, 115(1-4): 34-45
- [23] Xue Xiaofei, Hanna K., Abdelmoula M., et al. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 89(3-4): 432-440
- [24] Hanna K., Kone T., Medjahdi G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis Communications*, **2008**, 9(5): 955-959
- [25] Usman M., Faure P., Ruby C., et al. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere*, **2012**, 87(3): 234-240
- [26] Mora V. C., Rosso J. A., Le Roux G. C., et al. Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: A clean method for the degradation of pollutants. *Chemosphere*, **2009**, 75(10): 1405-1409
- [27] Yan Jingchun, Lei Min, Zhu Lihua, et al. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 186(2-3): 1398-1404
- [28] Fang Guodong, Dionysiou D. D., Al-Abed S. R., et al. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, 129: 325-332
- [29] Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey: Prentice-Hall, **1997**
- [30] Oh S. Y., Kang S. G., Kim D. W., et al. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 172(2-3):

- 641-646
- [31] Do S. H. , Kwon Y. J. , Kong S. H. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/ Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 182(1-3): 933-936
- [32] Jo Y. H. , Do S. H. , Kong S. H. Persulfate activation by iron oxide-immobilized MnO_2 composite: Identification of iron oxide and the optimum pH for degradations. *Chemosphere*, **2014**, 95: 550-555
- [33] Do S. H. , Kwon Y. J. , Bang S. J. , et al. Persulfate reactivity enhanced by Fe_2O_3 - MnO and $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ - MnO composite: Identification of composite and degradation of CCl_4 at various levels of pH. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 221: 72-80
- [34] Zhu Linli, Ai Zhihui, Ho W. K. , et al. Core-shell $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures as effective persulfate activator for degradation of methyl orange. *Separation and Purification Technology*, **2013**, 108: 159-165
- [35] Berenguer R. , Marco-Lozar J. P. , Quijada C. , et al. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon*, **2009**, 47(4): 1018-1027
- [36] Liang Chenju, Lin Yating, Shih W. H. Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48(18): 8373-8380
- [37] Sun Hongqi, Kwan C. , Suvorova A. , et al. Catalytic oxidation of organic pollutants on pristine and surface nitrogen-modified carbon nanotubes with sulfate radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, 154-155: 134-141
- [38] Yang Shiyang, Yang Xin, Shao Xueting, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 186(1): 659-666
- [39] Leng Yanqiu, Guo Weilin, Shi Xiao, et al. Degradation of Rhodamine B by persulfate activated with Fe_3O_4 : Effect of polyhydroquinone serving as an electron shuttle. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 240: 338-343
- [40] Kang S. H. , Choi W. Y. Oxidative degradation of organic compounds using zero-valent iron in the presence of natural organic matter serving as an electron shuttle. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43(3): 878-883
- [41] Ma Jiahai, Song Wenjing, Chen Chuncheng, et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(15): 5810-5815
- [42] Fang Guodong, Gao Juan, Dionysiou D. D. , et al. Activation of persulfate by quinones: Free radical reactions and implication for the degradation of PCBs. *Environmental Science & Technology*, **2013**, 47(9): 4605-4611
- [43] Leng Yanqiu, Guo Weilin, Shi Xiao, et al. Polyhydroquinone-coated Fe_3O_4 nanocatalyst for degradation of rhodamine B based on sulfate radicals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52(38): 13607-13612
- [44] Li Shenxin, Wei Dong, Mak N. K. , et al. Degradation of diphenylamine by persulfate: Performance optimization, kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164(1): 26-31
- [45] Duesterberg C. K. , Waite T. D. Kinetic modeling of the oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent: Implications of the role of quinones in the redox cycling of iron. *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41(11): 4103-4110
- [46] Khan J. A. , He Xuexiang, Khan H. M. , et al. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by $\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{UV/HSO}_5^-/\text{Fe}^{2+}$ processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 218: 376-383
- [47] Nie Minghua, Yang Yi, Zhang Zhijian, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 246: 373-382
- [48] Xiao Ruiyang, He Ziqi, Diaz-Rivera D. , et al. Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2014**, 21(1): 428-435