

Persulfate Advanced Oxidation Technology
and Its Application in Water Treatment

过硫酸盐高级氧化技术 及其在水处理中的应用

宋秀兰 著

非外借



化学工业出版社

Persulfate Advanced Oxidation Technology
and Its Application in Water Treatment

过硫酸盐高级氧化技术 及其在水处理中的应用

宋秀兰 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共7章：第1章主要介绍高级氧化技术，第2章论述了过硫酸盐高级氧化技术，第3章介绍了过硫酸盐高级氧化技术深度处理焦化废水，第4章介绍了磁性 Fe_3O_4 激活 PS 同时去除微污染水中的苯酚和磷酸盐，第5章介绍了过硫酸盐氧化技术在污泥厌氧发酵产酸技术中的应用，第6章介绍了过硫酸盐氧化技术在污泥脱水中的应用，第7章对文中主要结果进行总结，并介绍了过硫酸盐氧化技术存在的问题及展望。

本书具有较强的技术性、针对性和参考价值，可供废水处理、污泥处理处置等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也可供高等学校环境工程、市政工程及相关专业师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

过硫酸盐高级氧化技术及其在水处理中的应用/宋秀兰著. —北京：化学工业出版社，2019.8
ISBN 978-7-122-35061-9

I. ①过… II. ①宋… III. ①硫酸盐-氧化-应用-污水处理 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 169112 号

责任编辑：刘兴春 刘兰妹

装帧设计：史利平

责任校对：宋 夏

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 装：三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张13 彩插4 字数230千字 2019年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：85.00 元

版权所有 违者必究

前言

过硫酸盐高级氧化技术是近 10 年来兴起的水处理新技术，其基本原理是过硫酸盐通过热、碱、过渡金属和活性炭等活化产生硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)以降解污染物。过硫酸盐高级氧化技术应用于治理环境污染前景良好，在处理废水中难降解有机污染物和新兴污染物时表现出见效快、周期短、无二次污染等优点，较传统处理方法具有其独特的优势。

本书是笔者多年来在过硫酸盐高级氧化技术处理焦化废水、微污染水和污泥应用的研究成果的整理和提炼，并结合国内外相关领域的新成果，提出了一些新的观点。本书既是对传统工业废水深度处理、微污染水处理和污泥处理的有益补充，又是指导工业废水深度处理、微污染水、污泥处理的可操作性提高的有效途径，可以有效提升工业废水深度处理、微污染水和污泥处理的水平与能力。

本书共分 7 章，第 1 章主要介绍高级氧化技术，第 2 章论述了过硫酸盐高级氧化技术，第 3 章介绍了过硫酸盐高级氧化技术深度处理焦化废水，第 4 章介绍了磁性 Fe_3O_4 激活 PS 同时去除微污染水中的苯酚和磷酸盐，第 5 章介绍了过硫酸盐氧化技术在污泥厌氧发酵产酸技术中的应用，第 6 章介绍了过硫酸盐氧化技术在污泥脱水中的应用，第 7 章对文中主要结果进行总结，并介绍了过硫酸盐氧化技术存在的问题及展望。

本书的完成是在山西省国际科技合作计划项目(201803D421098)、山西省自然科学基金项目(201601D102056)、山西省社会发展科技攻关项目(20140313003-1)资助下完成的，同时，得到了导师李亚新教授的悉心指导，特此表示衷心的感谢！在本书完成之际，笔者诚挚地感谢李圆圆、石杰、华佳、赵青云、刘美琴、毕培、张苗等学生的研究工作，还要感谢任彩文、张雨青等对该书有关资料的收集和整理。

限于著者水平和时间，书中难免有疏漏和不足之处，敬请有关专家和广大读者批评和指正。

著者

2019 年 6 月

第1章	概述	1
1.1	高级氧化技术特点	1
1.2	传统的高级氧化技术	1
1.2.1	Fenton 氧化技术	2
1.2.2	光催化氧化技术	2
1.2.3	臭氧氧化技术	3
1.2.4	电化学氧化技术	3
1.2.5	超声氧化法	4
1.2.6	传统的高级氧化技术在污水处理方面的应用	4
1.3	基于过硫酸盐的高级氧化技术	5
1.3.1	$\cdot\text{SO}_4^-$ 的特点	5
1.3.2	高级氧化技术在废水处理中应用	6
	参考文献	7
第2章	过硫酸盐高级氧化技术	9
2.1	过硫酸盐的性质	9
2.2	过硫酸盐氧化技术原理	10
2.3	过硫酸盐的活化技术及应用	10
2.3.1	热活化	11
2.3.2	光活化	12
2.3.3	碱活化	13

2.3.4	过渡金属及氧化物活化	14
2.3.5	活性炭活化	16
2.3.6	复合活化方式	17
2.3.7	其他活化方法	18
	参考文献	18

第3章 过硫酸盐高级氧化技术深度处理焦化废水 22

3.1	焦化废水的处理现状	22
3.1.1	焦化废水的来源	22
3.1.2	焦化废水特性及危害	22
3.1.3	焦化废水的处理技术	24
3.2	UV 激活 PS 氧化法深度处理焦化废水	28
3.2.1	实验装置	28
3.2.2	光照强度的影响	28
3.2.3	$S_2O_8^{2-}$ 浓度的影响	30
3.2.4	初始 pH 值的影响	32
3.3	粉末活性炭激活 PS 氧化法深度处理焦化废水	32
3.3.1	过硫酸盐的降解	32
3.3.2	活性炭吸附焦化废水生物处理出水	36
3.3.3	活性炭激活 PS 氧化法处理焦化废水生物处理出水	42
3.3.4	响应面法的应用	47
3.3.5	不同体系处理焦化废水生物处理出水的对比	50
3.3.6	活性炭表面性质的表征分析	52
3.3.7	焦化废水生物处理出水处理前后有机物组分分析	53
3.4	颗粒活性炭激活 PMS 氧化法深度处理焦化废水	57
3.4.1	不同影响因素对处理效果的影响	57
3.4.2	PMS 的降解研究	66
3.4.3	GAC 的重复利用研究	68
3.4.4	颗粒活性炭表面性质的表征分析	71
3.4.5	焦化废水生化出水处理前后有机物组分分析	73
3.4.6	GAC 催化 H_2O_2 、PS 和 PMS 氧化法处理焦化废水生化出水的对比	74

3.4.7	GAC 催化 PMS 氧化法处理焦化废水生化出水的动态实验	76
3.5	Fe ²⁺ /PS 氧化法耦合活性炭吸附深度处理焦化废水	80
3.5.1	Fe ²⁺ /PS 体系处理焦化废水生化出水	80
3.5.2	活性炭吸附 Fe ²⁺ /PS 体系出水	85
3.5.3	三维荧光光谱分析	88
	参考文献	89

第4章 磁性Fe₃O₄激活PS同时去除微污染水中的苯酚和磷酸盐 95

4.1	微污染水中的主要污染物及其危害	95
4.1.1	微污染水中的酚类物质及其危害	95
4.1.2	微污染水中磷酸盐及其危害	96
4.2	磁性 Fe ₃ O ₄ 活化过硫酸盐技术	96
4.3	磁性 Fe ₃ O ₄ 激活 PS 氧化法去除苯酚的研究	97
4.3.1	磁性 Fe ₃ O ₄ 的表征	97
4.3.2	磁性 Fe ₃ O ₄ 激活 PS 去除苯酚的影响因素	98
4.4	磷酸盐的去除和可能的反应机理	101
4.5	磁性 Fe ₃ O ₄ 激活 PS 氧化法同时去除苯酚和磷酸盐	104
4.5.1	磷酸盐浓度对苯酚降解的影响	104
4.5.2	腐殖酸和无机阴离子对苯酚和磷酸盐同时去除的影响	105
4.5.3	磁性 Fe ₃ O ₄ 的重复使用性能	109
4.5.4	磁性 Fe ₃ O ₄ 激活 PS 氧化法同时去除苯酚和磷酸盐的 反应机理分析	111
	参考文献	116

第5章 过硫酸盐氧化技术在污泥厌氧发酵产酸技术中的应用 119

5.1	污泥处理概述	119
5.1.1	污泥处理的必要性	119
5.1.2	污泥处理的发展趋势	119
5.1.3	污泥厌氧发酵产酸获取碳源的意义	120
5.2	污泥厌氧发酵产酸技术	120

5.2.1	污泥厌氧发酵产酸机理	120
5.2.2	污泥厌氧发酵产酸的影响因素	123
5.2.3	提高污泥厌氧发酵产酸的方法	127
5.3	污水厂污泥生化产酸势的测定	130
5.3.1	CHCl ₃ 浓度对测定污泥 BAP 的影响	130
5.3.2	接种厌氧污泥对测定污泥 BAP 的影响	131
5.3.3	温度对测定污泥 BAP 的影响	132
5.3.4	初始 pH 值对测定污泥 BAP 的影响	133
5.3.5	最佳条件下测定不同污泥的 BAP 的实验	134
5.4	过硫酸钾对剩余污泥厌氧发酵产酸过程的影响	135
5.4.1	不同浓度的 K ₂ S ₂ O ₈ 对挥发酸产量的影响	135
5.4.2	K ₂ S ₂ O ₈ 对厌氧发酵中 SCFAs 组分的影响	136
5.4.3	K ₂ S ₂ O ₈ 对污泥溶解过程的影响	137
5.4.4	K ₂ S ₂ O ₈ 对溶解性多糖和蛋白质的影响	138
5.4.5	K ₂ S ₂ O ₈ 对厌氧发酵过程中 NH ₄ ⁺ -N 及 PO ₄ ³⁻ -P 释放的影响	139
5.4.6	K ₂ S ₂ O ₈ 对厌氧发酵过程中甲烷产量的影响	140
5.4.7	K ₂ S ₂ O ₈ 对厌氧发酵过程中污泥有机质减少率的影响	141
5.4.8	K ₂ S ₂ O ₈ 对厌氧发酵过程中污泥脱水性能的影响	142
5.5	过硫酸氢钾复合盐协同剩余污泥碱性发酵强化产酸技术	143
5.5.1	PMS 浓度对剩余污泥碱性发酵产酸过程的影响	143
5.5.2	PMS 协同剩余污泥碱性发酵强化产酸的机理研究	148
5.5.3	PMS 协同碱性发酵对剩余污泥脱水性能的影响	154
5.5.4	PMS 协同碱性发酵体系微生物群落分析	155
	参考文献	162

第 6 章 过硫酸盐氧化技术在污泥脱水中的应用

168

6.1	污泥脱水基本原理	168
6.1.1	污泥中水分分布	168
6.1.2	污泥脱水原理及衡量指标	169
6.2	影响污泥脱水的因素	169
6.2.1	污泥胞外聚合物	169

6.2.2	粒径分布	170
6.2.3	Zeta 电位	170
6.2.4	黏度	171
6.2.5	其他影响因素	171
6.3	污泥调理方法	171
6.3.1	物理调理	171
6.3.2	化学调理	172
6.3.3	微生物调理	172
6.3.4	联合调理	172
6.4	Fe ²⁺ 激活 PMS 氧化法对污泥脱水性能的影响	173
6.4.1	Fe ²⁺ /PMS 摩尔比的影响	173
6.4.2	PMS 投加量的影响	174
6.4.3	pH 值的影响	175
6.4.4	Fe ²⁺ 的投加方式的影响	176
6.4.5	温度的影响	176
6.4.6	EPS 的三维荧光光谱分析	177
6.5	Fe ²⁺ 激活 PS 氧化法与 CPAM 联合调理对污泥脱水性能的影响	178
6.5.1	Fe ²⁺ 激活 PS 氧化法对污泥脱水性能的影响	179
6.5.2	Fe ²⁺ 激活 PS 氧化法与 CPAM 联合调理的效果	184
6.5.3	CPAM 投加量对两种方法联合调理污泥的影响	186
6.5.4	两种方法联合作用的机理	186
6.5.5	不同方法调理时电镜观察	188
	参考文献	190

第 7 章 结论及展望

193

7.1	结论	193
7.2	展望	197
7.2.1	存在问题	197
7.2.2	过硫酸盐氧化技术展望	198
	参考文献	199

第 1 章 概 述



1.1 高级氧化技术特点

1987年, Glaze等在Fenton、Wiess等研究的基础上正式提出了高级氧化技术(Advanced Oxidation Process, AOP)的概念^[1]。20世纪90年代, Hoigne较早并系统地提出高级氧化技术,他认为高级氧化法是通过不同途径产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的过程, $\cdot\text{OH}$ 会诱发一系列的自由基链式反应,降解水体中的污染物,直至降解为二氧化碳、水和其他矿物盐^[2]。经过几十年的发展,AOP法已成为一种“绿色技术”,并在污水处理领域得到进一步的推广与应用。

目前,学者普遍认为:AOP法是指在辐射、电、超声、催化剂等反应条件下生成具有强氧化活性的 $\cdot\text{OH}$,可与有机污染物进行系列自由基链反应,并经过一系列的加成、电子转移、断键等反应,从而破坏其结构,使其逐步降解为无害的小分子产物(无机盐、 CO_2 、 H_2O)的一种新技术^[3~5]。

与其他传统方法相比,高级氧化法具有以下特点^[6]:

① 氧化能力强、选择性小,且产生大量具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,它作为反应的中间产物,可诱发后续的链反应;

② 易于操作控制,反应速度快且彻底,如作为生化处理的前处理或深度处理,可降低处理成本。

1.2 传统的高级氧化技术

根据自由基产生的机理以及氧化条件,传统的AOP法可分为Fenton氧

化技术、光催化氧化技术、臭氧氧化技术、电化学氧化技术和超声氧化法等。其中 Fenton 氧化技术是最早研究的高级氧化技术，也是应用最广泛的高级氧化技术。

1.2.1 Fenton 氧化技术

Fenton 法是在酸性条件下， Fe^{2+} 和 H_2O_2 产生高活性的 $\cdot\text{OH}$ ，进而引发和传递一系列链反应，最终降解为 CO_2 和 H_2O 。Fenton 法对废水中的有机物和无机物都具有很强的氧化能力，是目前较成熟、利用率较高的一种废水处理方法。Fenton 法因具有操作简单、反应速度快、设备简单等特点而备受青睐，但有如下几个弊端：a. 反应体系的最佳 pH 值为 2~3；b. $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的反应速率很慢，限制了整个体系的催化效率；c. 反应生成大量的含铁污泥，增加了后续处理难度^[7]。为了减少 H_2O_2 用量，提高 $\cdot\text{OH}$ 的利用率，研究者将光、电、超声、微波等与 Fenton 技术联用，利用声、光、电等途径使 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化有机物，这就是类 Fenton 法^[8]。例如，Zepp 等^[9]将光照条件与 Fenton 反应结合，发现光照条件下反应体系中硝基苯和正辛醇等有机物降解速率提高，因此，人们开始了紫外或光照等条件对 Fenton 试剂影响的研究。类 Fenton 法降解有机物是未来污水领域的发展趋势。

1.2.2 光催化氧化技术

光催化氧化技术是在紫外光的照射下，使相应的光催化剂表面产生电子——空穴对，这种物质能够使得有害物质在光催化剂表面发生氧化反应，从而促进水处理过程的稳定性。

光催化氧化技术由 Fujishima 等^[10]于 1972 年首次发现，研究发现 TiO_2 单晶电极上光辐射能够催化分解水生成氢气。1976 年，Steven 等^[11]在将该技术应用于降解水中的污染物的研究方面取得了突破性进展，为光催化氧化技术在污染物的处理方面的研究奠定了理论基础。光催化氧化法是近几十年来发展起来的一种高级氧化技术，它是将特定光源（如紫外光 UV）与催化剂（ TiO_2 ）联合作用对有机废水进行降解处理的过程，又因其具有反应条件温和、反应设备简单、二次污染小、操作易于控制、催化材料易得、运行成本低、可望用太阳光为反应光源等优点而备受关注^[12]。目前所研究的催化剂多为过渡金属半导体化合物，如 TiO_2 、 ZnO_2 和 WO_3 等。由于 TiO_2 具有

化学稳定性好、耐光腐蚀等优点，使其成为研究最为广泛的催化剂^[12~14]。

1.2.3 臭氧氧化技术

臭氧 (O₃) 是氧的同素异形体，又称三原子氧。三个氧原子呈三角形分布，中心原子与其他两个氧原子距离相等，且存在一个离域 π 键^[13,14]。O₃、Cl₂、H₂O₂ 的氧化还原电位分别为 2.07V、1.36V、1.28V。由此可见臭氧氧化性很强，在水处理中的应用主要是利用其氧化性这一特征。O₃ 的氧化作用使苯环类物质开环转化为不饱和长链状有机物，该类链条式不饱和有机分子破裂，生成臭氧化物；臭氧化物再发生自发性分裂，最终生成羧基化合物、酸和醛，甚至被氧化为 CO₂ 和 H₂O^[15]。

目前 O₃ 被应用于消毒、灭菌和净化环境，可以清除固体废物中、空气中、水中、食物中的细菌和有机污染物。由于在消毒、灭菌过程中 O₃ 还原成为氧和水，不存在任何化学物质残留和二次污染问题。

1.2.4 电化学氧化技术

电化学高级氧化技术 (Electrochemical Advanced Oxidation Process, EAOP) 是一种通过电极反应去除废水中污染物的技术，其主要涉及阳极氧化水生成 ·OH 过程以及直接电子转移 (DET) 过程，如反应式(1-1) 和式(1-2) 所示^[16,17]。



反应式(1-2) 中 P 代表污染物。在不需要添加任何化学试剂的条件下，就可以通过这些电极氧化水直接产生 ·OH 或通过 DET 反应或混合电子转移反应将废水中的污染物有效地去除^[18]。

常见的电化学高级氧化技术包括阳极氧化技术 (AO)、电 Fenton 技术 (EF)，以及光电 Fenton (PEF) 和太阳光电 Fenton (SPEF) 技术，此外还有电化学絮凝、电化学过氧化和超声波电 Fenton 等技术。

研究证明，EAOP 不仅能彻底矿化药物、杀虫剂、偶氮染料及羧酸等难降解有机污染物，还具有反应器较小、可在环境温度和压力下运行、辅助化学品需求较低、无需二次处理、易与其他常规水处理技术组合以及运营成本不太高等优点，具有很大的实际应用前景。

1.2.5 超声氧化法

超声氧化法是指超声波频率在 16kHz~1MHz 范围内时,使液体产生声空化效应,这种空化效应所产生的能量可使 H_2O_2 化学键发生断裂产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解目标污染物。

Richards 和 Loomis^[19]发现超声波可以加快反应的速率,但由于当时的超声技术水平并未引起重视。之后 Lorimer^[20]研究超声氧化降解水中有机污染物引起学者们关注。

超声氧化法具有设备简单、操作容易、适用范围广等优点,但也存在一些能耗大、费用高,且有机物不能降解完全的问题。

目前,随着超声氧化法技术的应用,在超声氧化法技术的基础上出现了超声- O_3 法^[21]、超声 Fenton 法^[22,23]、超声-电 Fenton 法等,其反应机理与紫外光- O_3 法、Fenton 法、电 Fenton 等相类似,加入超声能明显增强 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率,提高氧化效率^[21]。

1.2.6 传统的高级氧化技术在污水处理方面的应用

由于 $\cdot\text{OH}$ 具有氧化能力强、反应速度快等特点,以 $\cdot\text{OH}$ 为代表的高级氧化技术目前被广泛应用于生活污水、煤矿区污水、印染污水、化工厂污水和焦化废水等各种污水处理环节。

Fenton 法对中低浓度、pH 值为 2~4 的酸性污水处理效果比较好。曾旭等^[24]采用 Fenton 法对苏州工业园某厂印染废水进行了深度处理,研究了 pH 值、 H_2O_2 投加量等因素对 COD 去除率的影响,研究表明:随着 pH 值和 H_2O_2 投加量的增加,COD 的去除率先增大后减小。当 pH 值过低或过高时都会影响 $\cdot\text{OH}$ 的产生,增加 H_2O_2 投加量有利于增加 $\cdot\text{OH}$ 的生成效率,但 H_2O_2 过量会将 Fe^{2+} 快速氧化为 Fe^{3+} ,抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生又消耗了 H_2O_2 ,影响处理效果。罗九鹏等^[25]、刘剑玉等^[26]对化工厂废水进行了研究,也得到了类似的结论。

由于能够连续产生 $\cdot\text{OH}$ 、减少污泥量,电 Fenton 侧重于处理含有导电离子、浓度大难降解的化工厂污水和印染污水等。杜鹃山等^[27]采用电 Fenton 法发现在最佳的试验条件下,印染废水中的亚甲基蓝去除率达到 95%以上,尤其是在阴极外加活性炭纤维这种较新型的电 Fenton 组合方式上达到了较好的试验效果。吴月等^[28]以铁板为阳极、不锈钢板为阴极,利

用电 Fenton 法处理了化工厂反渗透浓水, 考察了电流密度, 曝气条件等因素对废水处理效果的影响。研究发现: 曝气可有效强化反应体系内的传质过程, 加快 Fe^{2+} 的扩散过程, 为 H_2O_2 的生成提供氧源, 促进 $\cdot\text{OH}$ 产生, 显著提高有机物去除率, 改善污泥沉降效果。在最佳反应条件下 COD 去除率最大可达 66.7%, 利用该方法处理过的废水能满足北京市《水污染物综合排放标准》(DB 11/307—2013) 中 A 类排放限值。

卢敬霞等^[29]也采用紫外光- O_3 法对含甲醛污水进行处理, 效果提高, 结果表明: O_3 和紫外光在降解甲醛的试验中存在明显的协同促进作用。随着 O_3 浓度增大、紫外光强度增大, 甲醛的降解率增大, 降解效率得到提高。

唐玉斌等^[30]采用超声 Fenton 法对高浓度焦化煤矿区废水进行处理。在室温下采用 500W 超声辐照处理 COD 浓度为 4799mg/L 的焦化废水, 反应 150min, COD 去除率仅有 12%; 而加入 6.0g/L H_2O_2 , 调节废水 pH = 9.17, 反应 40min 后 COD 去除率达 55.6%, 而且反应时间大大缩短。

1.3 基于过硫酸盐的高级氧化技术

传统的高级氧化技术是以活性物质 $\cdot\text{OH}$ 作为氧化剂来去除难降解的污染物, 但该方法存在很大的弊端, 如 $\cdot\text{OH}$ 存在的时间短, 来不及反应就消失, 且易被 CO_3^{2-} 等无机离子淬灭而失活等。近几年, 过硫酸盐高级氧化技术作为代替传统的高级氧化技术发展迅速, 它是以产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 为主要活性氧化物的一种新型的高级氧化技术。过硫酸盐本身具有一定氧化性, 但其氧化能力有限, 它可在光、热、声、过渡金属和活性炭等条件下, 自身分解产生 $\cdot\text{SO}_4^-$, 具有很高的氧化性, 理论上可以降解大多数的有机物。该技术具有反应设备简单, 反应速度快, 剩余污泥少, 适用范围广, 无二次污染等优点, 在含有毒有害及难降解有机物的污水处理中具有广阔的应用前景。

1.3.1 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的特点

$\cdot\text{SO}_4^-$ 是以过硫酸盐为氧化剂的高级氧化反应中产生的中间物种, 它具有强氧化性, 能够使污水中大多数有机物完全氧化降解。

与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的优点如下:

① $\cdot\text{SO}_4^-$ ($E_0 = +2.5 \sim +3.1\text{V/NHE}$ 标准氢电极) 的氧化还原电位高, 比大多数氧化剂的氧化性强。

②二者与有机污染物的反应方式相似，而 $\cdot\text{SO}_4^-$ 有更好的选择性，对有机物的降解更彻底。

③与 $\cdot\text{OH}$ （寿命 $<1\mu\text{s}$ ）相比， $\cdot\text{SO}_4^-$ 寿命长^[31]，半衰期为4s，更稳定；有机污染物与自由基接触的机会大大增加，更有利于反应的进行。

④在氧化降解有机物过程中受溶液酸碱性影响小，传统的高级氧化反应需要强酸环境，而过硫酸盐高级氧化反应在碱性和中性条件下也可达到很高的降解率。

⑤与 $\cdot\text{OH}$ 相比， $\cdot\text{SO}_4^-$ 的产生方式容易，过硫酸盐比 H_2O_2 的活化方式更多。

⑥过硫酸盐及其最终产物硫酸盐对天然土壤微生物的影响最小^[32]。

1.3.2 高级氧化技术在废水处理中应用

近些年来，工业的快速发展导致越来越多的有毒且难降解的废水未经处理达标便排放到河流，如印染、医药、石化废水、焦化废水等，这些废水成分复杂、COD高、含盐量高以及含有有毒有害物质，会使生态环境受到严重破坏。为了解决这一问题，有许多研究引入了过硫酸盐高级氧化技术，其作为一种有效的氧化剂，可以降解水中大多数的有机物，且其效果和成本都存在优势，因此该技术越来越受到重视。

丁凤^[33]利用零价铁催化过硫酸盐降解多偶氮染料，结果表明：零价铁催化过硫酸盐后可以很好地降解多偶氮染料。王鹤^[34]利用生物炭活化过硫酸盐的方法处理偶氮染料，发现加入生物炭活化过硫酸盐的条件下比单独加过硫酸盐降解率高20%，且远大于只加入生物炭的体系。郭洪光等^[35]利用热活化过硫酸盐降解水中氟喹诺酮抗生素，发现该活化方式能有效地氧化降解水中的环丙沙星。

董磐磐等^[36]采用铁炭耦合Fenton氧化法预处理二甲基甲酰胺废水，二甲基甲酰胺的去除率可达70%以上。何士龙等^[37]采用Fenton氧化法预处理可生化性差的石化废水，在HRT为150min时，废水中的硝基苯基本被去除，大大提高了其可生化性， $m_{\text{BOD}_5}/m_{\text{COD}_C}$ 值由最初的0.03升高至0.47。

从以上例子可以看出， $\cdot\text{OH}$ 的高级氧化技术应用于实际废水的较多，而过硫酸盐高级氧化技术的研究多限于单一物质，实际废水的较少。因此，笔者采用UV、 Fe^{2+} 、活性炭、 Fe_3O_4 激活过硫酸盐氧化法对焦化废水深度处理及微污染水和污泥处理进行了探索研究，为过硫酸盐高级氧化技术在实

际废水处理、微污染水和污泥处理中的应用提供技术参数。

参考文献

- [1] 高欣, 宫艳萍, 尹文利, 等. 高级氧化法在污水处理中的应用 [J]. 中国高新技术企业, 2014, (05): 92-93.
- [2] 赵霞, ISMOILOV Bakhrom, 李亚斌, 等. 污水高级氧化技术的研究现状及其新进展 [J]. 水处理技术, 2018, (4): 7-10.
- [3] 运长龙, 赵一聪. 高级氧化技术机理及在污水处理中的应用 [J]. 辽宁化工, 2014, (03): 294-295.
- [4] 聂冬, 金明姬, 董巍巍, 等. 高级氧化法在水处理领域中的应用研究 [J]. 延边大学学报, 2014, (02): 179-185.
- [5] Asaithambi P, Saravanathamizhan R, Matheswaran M. Comparison of treatment and energy efficiency of advanced oxidation processes for the distillery wastewater [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12 (7): 2213-2220.
- [6] 张建刚. 工业废水在循环冷却水系统中的生化、腐蚀与结垢行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [7] 牛建瑞, 李宗泽, 李文亚, 等. Fenton 技术在水处理中的应用研究进展 [J]. 煤炭与化工, 2016, 39 (12): 71-75.
- [8] 包木太, 王娜, 陈庆国, 等. Fenton 法的氧化机理及在废水处理中的应用进展 [J]. 化工进展, 2008, 27 (5): 660-665.
- [9] Zepp R G, Faust B C, Holgne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction [J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26 (2): 313-319.
- [10] Fujishima A, Honda K. Electrochemicalpotolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238 (5338): 38-45.
- [11] Steven N. Frank, Allen J. Bard J. Semiconductor electrodes . 12 . Photo assisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystallineTiO₂ electrodes [J]. J. Am. Chem. Soc. , 1977, 99 (14): 4667-4675.
- [12] 刘发强. 难生化污水处理技术研究进展 [J]. 中外能源, 2009, 14: 98-102.
- [13] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [14] 储金宇. 臭氧技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [15] 李昂, 李燕, 孙少龙. 臭氧氧化技术及其在水处理中的应用 [J]. 中国资源综合利用, 2013, (9): 20-24.
- [16] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/•O-) in aqueous solution [J]. Journal of Physical & Chemical Reference Data, 2009, 17 (2): 513-886.
- [17] 周明华, 吴祖成, 汪大羽. 电化学高级氧化工艺降解有毒难生化有机废水 [J]. 化学反应工程与工艺,

- 2001, (3): 263-271.
- [18] 葛九敢, 何小波, 李国儒, 等. 电化学高级氧化技术及其水处理应用 [J]. 化工时刊, 2015 (7): 40-45.
- [19] Richards W T, Loomis A L. The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey [J]. Journal of the American Chemical Society, 1927, 49 (12): 3086-3100.
- [20] Lorimer J, Mason T, Cuthbert T, et al. Effect of ultrasound on the degradation of aqueous native dextran [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1995, 2 (1): 55-57.
- [21] 李林波, 余泽利. 超声氧化法处理工业废水研究现状 [J]. 湿法冶金, 2017, 36 (5): 360-364.
- [22] 潘云霞, 郑怀礼, 李丹丹, 等. 超声/Fenton 联用技术处理垃圾渗滤液中的有机物 [J]. 环境工程学报, 2008, 2 (4): 445-449.
- [23] 陶长元, 刘作华, 李晓红, 等. 超声波促进 Fenton 法脱色甲基橙溶液的研究 [J]. 环境科学, 2005, 26 (5): 111-114.
- [24] 曾旭, 曾德芳. 芬顿氧化深度处理印染废水的实验研究 [J]. 广州化工, 2018, 46 (1): 92-94, 149.
- [25] 罗九鹏, 韩菲, 姜琦, 等. Fenton-絮凝法预处理化工综合废水的研究 [J]. 工业用水与废水, 2011, 42 (5): 15-19.
- [26] 刘剑玉, 汪晓军. Fenton 化学氧化法深度处理精细化工废水 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32 (5): 141-143.
- [27] 杜鹃山, 车迪, 许彦平, 等. 电芬顿处理亚甲基蓝染料废水研究 [J]. 黑龙江电力, 2010, 32 (1): 9-12.
- [28] 吴月, 孙宇维, 王崇, 等. 曝气及外加 H_2O_2 强化电芬顿法处理石化反渗透浓水 [J]. 化工进展, 2017, 36 (9): 3523-3530.
- [29] 卢敬霞, 张彭义, 何为军. 臭氧光催化降解水中甲醛的研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4 (1): 27-30.
- [30] 唐玉斌, 吕锡武, 陈芳艳, 等. US/Fenton 氧化-混凝法对焦化废水的预处理研究 [J]. 工业水处理, 2006, 26 (6): 17-20.
- [31] Yang S, Chen Y, Xu H, et al. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20 (9): 1433-1438.
- [32] Tsitonaki A, Smets B F, Bjerg P L. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms [J]. Water Research, 2008, 42 (4): 1013-1022.
- [33] 丁凤. 零价铁催化过硫酸盐高级氧化工艺高效降解印染废水 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [34] 王鹤. 生物炭催化过硫酸盐降解偶氮染料废水 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [35] 郭洪光, 高乃云, 张永丽, 等. 热激活过硫酸盐降解水中典型氟喹诺酮抗生素分析 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2015, 47 (02): 191-197.
- [36] 董磐磐, 程爱华, 李杰, 等. 铁炭耦合 Fenton 试剂预处理 DMF 废水的研究 [J]. 工业用水与废水, 2012, 43 (03): 8-11, 27.
- [37] 何士龙, 高迎新, 杨敏, 等. Fenton 氧化法用于低可生化性石化废水预处理的研究 [J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2009, 36 (03): 87-91.