



活化过硫酸盐氧化处理难降解废水的技术研究进展

王庆宏¹, 李思雨^{1,2}, 牛 皓³, 王 鑫¹, 詹亚力¹, 陈春茂¹

(1. 中国石油大学(北京), 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102249; 2. 中化石油浙江有限公司, 浙江杭州 310020; 3. 生态环境部环境工程评估中心, 北京 100012)

[摘要] 随着工业规模的扩张, 难降解废水的类型和排放总量逐年递增, 产生的废水具有较高生物毒性, 寻求高效能的难降解废水处理技术成为研究趋势。利用自由基的高氧化能力直接矿化污染物或通过改变分子结构提高污染物的可生化性, 是当前处理难降解废水的主流思路 and 有效途径。过硫酸盐氧化是一种新兴的难降解废水高效处理技术, 活化后会产生以 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主的多种活性自由基。其具有较强的氧化性能, 在多种难降解废水处理实验中得到验证。综述了过硫酸盐氧化技术处理垃圾渗滤液、印染废水、化工废水、含新兴污染物废水等难降解废水的最新研究进展, 对不同活化方式包括物质输入型、能量输入型和物质-能量耦合输入型的过硫酸盐活化反应机制、废水处理效果及技术经济性能进行了探讨, 并对该技术的发展方向和工程应用前景提出展望, 以期对活化过硫酸盐氧化技术的发展和工程应用提供有益参考。

[关键词] 过硫酸盐; 活化; 氧化; 难降解废水

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)08-0008-09

An overview of activated persulphate oxidation processes in treatment of refractory wastewaters

WANG Qinghong¹, LI Siyu^{1,2}, NIU Hao³, WANG Xin¹, ZHAN Yali¹, CHEN Chunmao¹

(1. China University of Petroleum (Beijing), State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Beijing 102249, China; 2. Sinochem Oil Zhejiang Co., Ltd., Hangzhou 310020, China; 3. Appraisal Center for Environment and Engineering, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Beijing 100012, China)

Abstract: With the rapid development of industries, the types and amount of refractory wastewater discharge are increasing, and the wastewater is highly bio-toxicity. It has become a trend to seek high efficiency technologies for treatment of refractory wastewater. Using high oxidation capacity of free radicals to mineralize pollutants directly or to improve the biodegradability of pollutants by changing the molecular structure is the mainstream idea and effective way to treat refractory wastewater. Persulphate oxidation is an emerging technology for efficient treatment of refractory wastewater. It generates a variety of reactive radicals mainly including $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$, which have strong oxidation performance and have been verified in the treatment of refractory wastewater experiments. The latest research progresses of persulphate oxidation for the treatment of refractory wastewater such as landfill leachates, dyeing wastewater, chemical wastewater, and wastewater containing pharmaceuticals and personal care products were reviewed. The reaction mechanisms, wastewater treatment efficiencies and techno-economic performance of various activation method including substance-input, energy-input and coupled substance-energy-input activated persulphate oxidation were discussed. The development direction and engineering application prospects of the technology were also presented, with a view to provide useful references for the development and engineering application of activated persulphate oxidation technology.

Key words: persulphate; activation; oxidation; refractory wastewater

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(21776307); 中国石油大学(北京)科研基金(2462018BJB001)

随着中国经济的高速发展及工业规模的扩张,工业废水排放量居高不下,年处理量达392亿立方米^[1],大量难降解、有毒有害的新兴污染物不断涌现。为保障水环境生态安全,急需使用高效的废水处理技术^[2]。高级氧化技术(AOPs)以自由基为主要活性物种,能够高效矿化难降解污染物或通过调变分子结构改善可生化性,在难降解废水处理领域表现出很好的应用前景。废水深度处理倾向于利用具有更高氧化电位的氧化介质,如 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (标准氧化电位分别高达2.8、2.6 eV)。常用的过硫酸盐包括过二硫酸盐(PS)、过一硫酸盐(PMS),水溶性好、常温下稳定性高、价格低廉。活化后过硫酸盐可以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 和 $\text{O}_3^{\cdot-}$ 等多种活性物种,进一步提高对目标污染物的降解效率。其中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 因半衰期长(4 s)、对pH敏感性较低^[3],在合适条件下其氧化能力接近甚至超过 $\cdot\text{OH}$,引起研究者的广泛关注。

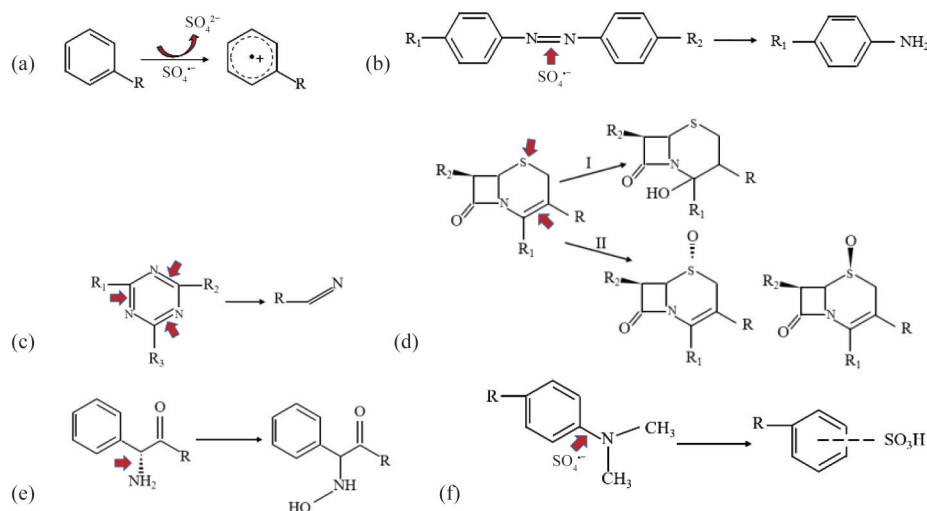
活化过硫酸盐的关键步骤是O—O键断裂生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,总体上可将活化方式分为3种类型:(1)能量输入型,如利用热、超声(US)、微波(MW)、紫外光(UV)等进行活化;(2)物质输入型,如利用酸碱、均

相/非均相催化剂、臭氧(O_3)、Fenton试剂等活化;(3)能量-物质耦合输入型,如紫外-臭氧(UV- O_3)、热-催化剂、微波-催化剂、热-碱等复合活化方式。活化过硫酸盐氧化方法对多种难降解废水表现出良好的处理效果。笔者综述了过硫酸盐氧化技术处理垃圾渗滤液、印染废水、化工废水、含药物和个人护理品污染物(PPCPs)废水的研究进展,并进行成本估算,以为活化过硫酸盐氧化技术的发展和工程应用提供有益参考。

1 活化过硫酸盐氧化机制

在不同活化方式下,过硫酸盐可产生不同类型的活性物种,以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为主,其中起关键作用的为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化机制与 $\cdot\text{OH}$ 类似,主要利用 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与有机物之间的电子转移^[4],夺取饱和烃、醚、醇上的氢原子或向不饱和化合物提供电子,发生加成、取代等反应使化学键断裂^[5],将大分子难降解化合物直接矿化为 CO_2 和 H_2O ,或转化为易被微生物利用的小分子有机物。

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化过程的主要反应位点及发生的特定反应如图1所示。



(a) 离子化;(b) 不饱和键断裂;(c) 不饱和键的氢加成;(d) 不饱和键羟基加成(I)、杂原子氧的加成(II);(e) 羟基取代;(f) 磺化反应

图1 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化反应位点及特定反应

Fig. 1 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ oxidation reaction sites and specific reactions

由图1(a)可见, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与带苯环的有机物反应时优先进行电子转移使有机物分子离子化,随后发生羟基化、去甲基化、N-脱烷基化反应^[6-8]。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应位点主要为不饱和键和杂原子(S、N、O、Cl等)。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进攻不

饱和键时发生断裂、加成等化学反应。图1(b)中,活性黄RY145含有一 $\text{N}=\text{N}-$ 及 $\text{C}=\text{C}$ 共轭体系, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进攻双键使 $\text{N}=\text{N}-$ 键断裂发生氢加成反应,大分子裂解为2个小分子。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进攻三嗪环发生 $\text{C}=\text{N}$ 键的断

裂[见图1(c)]^[9]。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化头孢氨苄的主要反应位点为二氢噻嗪环的双键,发生羟基化加成反应[见图1(d) I];S原子和苯环侧链的伯胺也是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解头孢氨苄的反应位点[见图1(d) II、图1(e)],在杂原子上发生氧的加成和羟基取代反应^[10]。由图1(f)可见,pH对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化机制影响较大,酸性条件下可能发生磺化反应^[11]。

2 过硫酸盐对难降解废水的处理

2.1 垃圾渗滤液

垃圾渗滤液性质复杂、污染物组成多变,其中COD、氨氮、重金属和盐含量高,处理难度大。而过硫酸盐对垃圾渗滤液中高浓度的COD和氨氮有较强的氧化性能,活化方式以热量/能量输入为主。

Yang DENG等^[12]用热/PS体系处理垃圾渗滤液(COD 1 254 mg/L、氨氮 2 000 mg/L、 Cl^- 1 270 mg/L),在50℃、PS浓度为157 mmol/L、pH为4、PS全部分解的条件下,可去除90%以上的COD和全部氨氮;酸性条件有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成及其对COD和氨氮的氧化,高浓度 Cl^- 会促进氨氮的去除,主要与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化 Cl^- 生成 Cl_2 有关^[13]。MW活化方式能显著提高过硫酸盐的氧化效率^[14]。B. K. TRIPATHY等^[15]采用单独PS体系(投加量10 g/L)氧化垃圾渗滤液(COD 1 550 mg/L、 Cl^- 1 751 mg/L),反应60 min仅能去除15.3%的COD;采用MW/PS体系时,10 min即可去除30% COD;高浓度的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应,不利于COD的降解。将热/PS体系升级为热/US/PS体系处理垃圾渗滤液(TOC 1 432 mg/L)时,相同温度(70℃)及PS投加量(8.75 mmol/L)下,反应时间由3.0 h降至2.46 h,TOC去除率由67.58%升至75.88%,高强度US的空化效应还能促进污染物的热降解和挥发性有机物的去除^[16-17]。热/US/PS体系对高浓度垃圾渗滤液(COD 7 800 mg/L、氨氮 4 400 mg/L)的COD和氨氮去除率分别为66.1%、24.8%,碱性条件下游离氨的溢出能促进氨氮的去除^[18]。Feng JIANG等^[19]采用UV/PMS体系深度处理垃圾焚烧渗滤液(COD 390 mg/L),在PMS质量浓度为10 g/L、pH为8.96条件下,反应1 h内可降解70.6%的COD,且急性生物毒性显著降低;随着pH的升高,体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 浓度增加;由于存在高浓度 Ca^{2+} ,处理过程形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀会影响光活化效果。

采用基于热量/能量输入的活化方式时其能耗和成本较高。而通过催化剂活化过硫酸盐,是降低能耗和成本的有效方式。T. T. ASHA等^[20]利用 Fe^{2+} /PS体系

处理垃圾渗滤液(COD 2 544 mg/L、 Cl^- 3 mg/L),PS质量浓度为1 g/L、 Fe^{2+} 浓度为4.2 mmol/L、pH为3时,反应2.5 h可去除78%的COD;但随着pH的升高 Fe^{2+} 溶解性降低,活化过硫酸盐的性能下降,COD去除率随之降低。李志军^[21]采用负载Fe活性炭/PS体系处理高浓度垃圾渗滤液(COD 9 163 mg/L),在pH为3、 Fe^{2+} 质量浓度为127 mg/L、PS浓度为0.5 mmol/L的条件下,反应30 min可降解87.8%的COD,其效果优于 Fe^{2+} /PS体系(COD去除率66%);活性炭上Fe的缓慢释放会促进PS的均相催化活化。

与其他强氧化剂耦合并与能量输入相结合,是提升过硫酸盐氧化效果的有益尝试。李才华等^[22]用 O_3 /PS体系深度处理垃圾渗滤液(COD 500 mg/L、BOD 70 mg/L),在 O_3 质量浓度为19.8 g/m³、PS浓度为2.1 mmol/L条件下,反应20 min可去除40%的COD,可生化性提高近3倍;相比于单独 O_3 氧化处理,臭氧利用率提高了38%;该体系中同时存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,自由基对整体氧化反应的贡献度为26.9%。R. POBLETE等^[23]用 $\text{UV}_{\text{solar}}/\text{O}_3$ /PS体系处理高浓度垃圾渗滤液(COD 9 172 mg/L、色度 17 500~16 800 PCU),在PS浓度为1.04 mmol/L、40℃下,反应3 h时色度和COD的去除率分别达到69.3%、26.7%,较 $\text{UV}_{\text{solar}}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的去除率高出31.2%、10.2%。原因在于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 半衰期长,能更充分接触污染物并进行去除。

对于不同浓度的垃圾渗滤液,各活化过硫酸盐体系均表现出较好的处理性能,在降解COD的同时去除氨氮,且具有改善可生化性的潜力。但活化过硫酸盐氧化需要投加高剂量的过硫酸盐、较高的热量/能量以及较低的pH,且很难将垃圾渗滤液直接处理达标,处理后水体含盐量有明显增加,pH需调节以继续处理。

2.2 印染废水

印染废水的特征污染物多为含显色和极性基团的芳烃和杂环化合物。此类废水色度高、毒性强、可生化性差,污染物性质稳定,难以处理^[24-26],多采用臭氧(催化)氧化法、电化学氧化法等进行降解。近年来,利用活化过硫酸盐氧化处理印染废水取得较多研究成果^[27-28]。

G. ANTOINE等^[11]采用热/PS体系处理亚甲基蓝(MB)溶液,在60℃、MB浓度为62.4 μmol/L、PS浓度为

10 mmol/L、pH 为 7 的条件下,反应 1 h MB 可完全降解; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化后形成高浓度的 SO_4^{2-} ,碱性条件下抑制 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应,不利于 MB 降解。N. N. PATIL 等^[9]用热/PS 体系降解活性黄 RY145, RY145 质量浓度为 50 mg/L、PS 浓度为 2.2 mmol/L、70 °C 时,反应 50 min 可降解 90% 的 RY145;在相同条件下 MW/PS 体系升温更快,活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的性能更强,2 min 即可降解 81.8% 的 RY145。采用 UV/PS 体系降解偶氮染料(AY-17)时,在 pH 为 3、AY-17 浓度为 0.02 mmol/L、PS 浓度为 15 mmol/L 的条件下反应 1.5 h 可完全降解 AY-17;少量 Cl^- 、 Br^- 存在时降解速率增加,在最优条件下反应 1 h 即可降解 98% 的 AY-17;卤素离子可使 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 向选择性更强的卤素自由基转化,进而影响目标污染物的降解过程,该过程还会生成含卤素的中间产物^[29]。杨晴等^[30]应用 US/PS 体系降解甲基橙(MO), MO 质量浓度为 40 mg/L、PS 浓度为 3 mmol/L、反应 1 h 可降解 87.38% 的 MO,高于单独使用 PS 的降解率(52.22%)。

通过催化剂活化或结合能量输入可以明显提升过硫酸盐的氧化效果。用天然钒钛磁铁矿(VTM)/PS 体系降解甲基橙(MO)时,在 MO 为 50 mg/L、VTM 为 4 g/L、PS 为 16 mmol/L 的条件下,常温反应 2 h 即可降解 98.73% 的 MO;VTM 可释放大量的 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,但过量的 Fe^{2+} 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应,与 MO 形成竞争,不利于 MO 的降解^[31]。S. Y. OH 等^[32]采用热/ Fe^{2+} (Fe^0)/PS 体系降解纺织浆剂聚乙烯醇(PVA), PVA 质量浓度为 50 mg/L、PS 质量浓度为 250 mg/L、 Fe^{2+} 浓度为 0.92 mmol/L(Fe^0 为 0.92 mmol/L)、反应温度为 20 °C 时,反应 2 h 可降解 70% 的 PVA;温度升至 60 °C 后 0.5 h 即可完全降解 PVA。王丽娟等^[33]采用石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)/PS 体系降解 MB,反应条件为:MB 质量浓度 10 mg/L、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量浓度 0.8 g/L、PS 质量浓度 0.5 g/L、pH=5,可见光照下反应 60 min MB 降解率达到 90.67%;反应过程除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用,还存在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子空穴(h^+)和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对 MB 的氧化作用。UV/(CuO/ZSM-5)/PS 体系降解苯胺时,在 pH 为 3、苯胺质量浓度为 5 mg/L、CuO/ZSM-5 质量浓度为 1.5 g/L、PS 质量浓度为 1.0 g/L 的条件下,反应 80 min 苯胺降解率为 97.7%;该复合体系的降解效果优于 UV/PS 体系,原因在于除 UV 和 CuO 活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 外,UV 辐射 CuO 会产生 e^- 和 h^+ ,可与苯胺直接反应^[34]。C. H. WENG 等^[35]研究了 US/ Fe^0 /PS 体系对染料 DR23 的降解效果,结果表明,

DR23 浓度为 0.1 mmol/L、PS 浓度为 0.5 mmol/L、 Fe^0 质量浓度为 0.5 g/L、US 功率密度为 106 W/m²、25 °C 时,反应 15 min 可完全降解 DR23;相比于 Fe^0 /PS 体系,US 的空化效应有助于 $\cdot\text{OH}$ 的形成及 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ,促进 DR23 的降解。

关于活化过硫酸盐氧化实际印染废水的实验研究是工程可行性的有益尝试。王瀛洲^[36]采用 UV/PS 体系处理印染废水生化处理出水(COD 为 71.5 mg/L),当体系 pH 为 3、PS 为 6 mmol/L、UV 强度为 160 J/cm²时,反应 2 h COD 去除率为 88.8%;而最优条件下 Fe^{2+} /PS 体系对 COD 的去除率仅为 47.2%,能量输入能加速 O—O 键断裂产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。许志至等^[37]考察了 Fenton/PS 体系对印染废水的降解效果,在废水 COD 为 488 mg/L、pH 为 7、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 2.5 g/L、PS 为 2.3 g/L、 H_2O_2 为 1.77 g/L 的条件下,反应 1.5 h 能去除 91.62% 的 COD,达到纺织印染行业废水的排放限值要求;pH 对 Fenton/PS 体系的影响不大,去除率均在 80% 以上; Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加顺序对 COD 处理效果有影响,先投加 Fe^{2+} 后投加 H_2O_2 有利于 H_2O_2 分解,从而提高 COD 去除率。Lei ZHENG 等^[38]采用热/PS-石灰软化联合工艺对印染废水反渗透浓缩液(COD 117 mg/L、 Cl^- 650 mg/L、 CO_3^{2-} 1 520 mg/L)进行处理,当 PS 质量浓度为 1 g/L、pH 为 5、75 °C 时,反应 6 h 才能去除 81% 的 COD;过量 PS 会生成高浓度 SO_4^{2-} 抑制活化反应,水中含盐量(如 Cl^- 、 CO_3^{2-})过高也会与 COD 竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,不利于 COD 降解。

活化过硫酸盐氧化处理模拟印染废水的研究主要通过开发合适的催化剂和探索不同能量输入方式,提高对难降解染料的氧化效果。但氧化效果评价多采用污染物的降解率,缺乏对矿化率的评价,对水质因素影响的探索也不够全面。应用于真实印染废水处理时,应进一步探索 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等无机阴离子对过硫酸盐活化过程、氧化过程的影响规律。

2.3 化工废水

化工废水种类繁多、成分复杂、污染物浓度高、可生化性较差,且有毒有害物质多,多为环境优先污染物^[39]。有机化工废水的高效处理和难降解有机物的深度去除一直是研究的热点。

利用模拟化工废水探索活化过硫酸盐氧化效能和机理的报道较多,以热活化及改进的氧化体系为主。刘国强等^[40]用热/PS 体系处理 2-氯苯酚废水,2-氯苯

酚浓度为 100 mmol/L、PS 浓度为 3 mmol/L、65 °C 下反应 0.5 h 可降解 90% 的 2-氯苯酚, 温度为 50 °C 时降解率仅有 30%; 温度升高能提升 PS 的分解速率以及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 2-氯苯酚的反应速率。温度对 US/PS 体系矿化电解液中的二硝基甲苯(DNTs)也具有积极影响, 在 45 °C、US 强度为 170 W/cm²、TOC 为 450 mg/L、PS 质量分数为 2.5%、pH 为 3 的条件下, 反应 6 h TOC 去除率可达 90%, 而 25 °C 时的去除率不足 70%^[41]。Zhihui HUANG 等^[42]研究了热/碱/PS 体系对 2-甲氧基苯酚(MOP)废水的处理效果, 当温度为 80 °C、MOP 质量浓度为 200 mg/L、PS 质量浓度为 1.2 g/L、pH 为 12 时, 20 min 内可降解 93.8% 的 MOP, 而温度为 25 °C 时只能降解 34.9% 的 MOP。碱性条件会促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 进而强化对 MOP 的降解, 但在氧化反应后期非选择性的 $\cdot\text{OH}$ 会与中间产物反应; 另外, 溶液 pH 降低会减弱碱的活化作用, 最终降低甚至导致降解 MOP 反应停止。Mi ZHANG 等^[43]用热/($\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$)/PS 体系处理对硝基苯酚(PNP)废水, 发现在中低温(25、50 °C)条件下金属离子会促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生, 高温时(90 °C) Fe^{2+} 会竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 不利于 PNP 的降解。为克服金属离子均相催化的弊端, 探索非均相催化剂的应用变得非常重要。热/Fe 改性沸石/PS 体系能够快速降解 MOP, 在 80 °C、MOP 质量浓度为 200 mg/L、PS 质量浓度为 1.2 g/L、沸石质量浓度为 1 g/L、不调节 pH 的条件下, 10 min 即可降解 95% 的 MOP; 改性沸石通过缓慢释放 Fe^{2+} , 消耗较少的活化剂就能达到较好的降解效果^[44]。张昊楠等^[45]考察了 pH 为 4、苯酚为 50 mg/L、PS 为 16 mmol/L、CuO/ZSM-5 质量浓度为 1 g/L、20 °C 条件下, 热/(CuO/ZSM-5)/PS 体系对苯酚废水的氧化效果, 反应 1.5 h 可降解约 80% 苯酚, 70 °C 时降解率提高至 95%; 酸性条件下催化剂会析出 Cu^{2+} 共同活化 PS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 促进苯酚的氧化。Limin HU 等^[46]采用 MW/ Fe_3O_4 /PS 体系处理 PNP 废水, 当 PNP 质量浓度为 20 mg/L、 Fe_3O_4 质量浓度为 2.5 g/L、PS 浓度为 2.16 mmol/L、80 °C 时, 反应 28 min 可降解 94.2% 的 PNP; 酸性条件会促进 PNP 质子化, 有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 PNP 的降解; 而碱性条件下 PNP 发生去质子化, 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 形成静电斥力, 不利于其降解。

活化过硫酸盐氧化处理高浓度炼化废水的可行性已在实验室得到验证。S. JORFI 等^[47]采用热/PS 体系处理高浓度石油化工废水(COD 1 410 mg/L, TOC 842 mg/L), 在 70 °C、pH 为 5、PS 质量浓度为 4 g/L 的条件下反应 3 h, COD 和 TOC 的去除率分别

达到 94.3%、82.8%; 酸性条件有利于 COD 的降解, 但 pH 为 9 时也存在一定碱活化作用, COD 去除率仍能达到 62%。应用热/ Fe^0 /PS 体系处理炼油废碱渣(TOC 2 090 mg/L)时, 在 80 °C、 Fe^0 为 35.86 mmol/L、PS 为 179.3 mmol/L 的条件下反应 12 h, TOC 去除率达到 97.2%; 与热/ Fe^{2+} /PS 体系相比, Fe^0 能通过缓慢形成 Fe^{2+} 而持续活化 PS, 同等条件下提高 TOC 的去除率^[48]。 Fe^0 与催化剂载体协同活化过硫酸盐也被开发出来。以氧化还原石墨烯负载纳米 Fe^0 催化剂(nZVI-rGO)为例, 采用热/(nZVI-rGO)/PS 体系处理高浓度炼油废水(COD 1 250 mg/L、B/C 为 0.22)时, 在 70 °C、 nZVI-rGO 质量浓度为 1.25 g/L、pH 为 5.46、PS 为 4.28 mmol/L 的条件下, 反应 50 min 可去除 72.4% 的 COD, B/C 升至 0.4; 该体系中除 Fe^0 和热对 PS 的活化, 石墨烯表面的 $\text{C}=\text{O}$ 、 COOH 、 CO-H 官能团也会促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成^[49]。

活化过硫酸盐氧化技术对高、低浓度的化工废水均有较好的处理性能, 热与 Fe 基催化剂协同活化过硫酸盐氧化是提升性能的主流思路, 但存在反应时间过长、过硫酸盐投加量过大, 处理后水体含盐量高、 Fe^{2+} 需后处理及 pH 需调节等不足, 限制其在化工废水处理中的应用。

2.4 含 PPCPs 废水

药物和个人护理品(PPCPs)的极性强、挥发性低, 易溶于水^[50], 可随生物链不断积累, 对生态系统和人体健康构成潜在危害^[51-52]。采用活化过硫酸盐氧化 PPCPs 逐渐成为当前的研究热点。

在过硫酸盐氧化处理含 PPCPs 废水方面, 研究者对活化方式进行了大量有益探索。李婷婷^[53]采用热/PS 体系降解甲硝唑(MNZ), 在 60 °C、PS 为 20 mmol/L、MNZ 为 100 mg/L、不调节 pH 的条件下, 10 h 内 TOC 去除率达到 97.2%, 但会生成副产物 NH_4^+ ; 投加的 PS 与 MNZ 的物质的量比达 34:1, PS 最终利用率仅有 26.6%。Yujiao SUN 等^[54]研究了热/PS 体系对对氯二甲酚(PCMX)的降解情况, PS 浓度为 75 mmol/L、TOC 质量浓度为 155 mg/L、50 °C 下反应 7 h, TOC 去除率为 90%, 急性毒性降低 20%。A. GHAUCH 等^[55]采用热/PS 体系降解布洛芬(ibu), PS 浓度为 1.0 mmol/L、ibu 浓度为 20.36 $\mu\text{mol/L}$ 、60 °C 下反应 1 h, 可降解 75% 的 ibu; 体系 pH 为 7 时 PS 利用率较高, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同发挥氧化作用, 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 贡献率较高。朱思瑞等^[56]在

70 °C、PS 为 4.38 mmol/L、BPA 质量浓度为 20 mg/L 的条件下,研究热/PS 体系对双酚 A(BPA)的降解效果,反应 1 h 时 BPA 降解率达到 98.38%,而 50 °C 时降解率仅为 19.21%。J. M. MONTEAGUDO 等^[57]利用 US/PS 体系降解双氯酚酸(DCF),当 DCF 为 5 mg/L、PS 为 120 mg/L、US 功率密度为 4.5 W/cm²、pH 为 3、70 °C 时,DCF 的降解速率为 30 °C 时的 7 倍,反应 4 h 能去除 70% 的 TOC;酸性条件下 DCF 以分子态存在,并向空化效应产生的气泡处聚集,增大了与 SO₄^{·-}的碰撞几率。Yuqiong GAO 等^[58]研究了 UV/PS 体系对磺胺甲氧嘧(SMP)的降解,当 SMP 为 0.025 mmol/L、PS 为 1 mmol/L、pH 为 7 时,反应 10 min 可降解 90.8% 的 SMP。宋喆^[59]用 UV/PS 体系降解苯妥英钠(DPH),在 DPH 为 20 μmol/L、PS 为 0.5 mmol/L、pH 为 7 的条件下反应 0.5 h,94.7% 的 DPH 被降解;该体系能显著降低生物毒性,并能抑制后续氯化消毒过程生成含氮副产物。康蓓蓓等^[60]采用 UV/PS 体系降解磺胺甲噁啉(SMI),PS 浓度为 10 mmol/L、SMI 浓度为 20 mg/L、体系 pH 为 9 时,反应 2 h 可降解 91.32% 的 SMI;水中存在 HCO₃⁻和高浓度 NO₃⁻时会与 SO₄^{·-}反应生成较弱氧化性的 CO₃^{·-}、·HCO₃和·NO₃、·NO₂,不利于 SMI 的降解。

单一能量输入活化普遍存在能量损耗大、氧化反应时间长等问题,过渡金属催化活化可以大大减少能量损耗。吴俊峰^[61]用 Fe²⁺/PS 体系降解对乙酰氨基酚(ACT),pH 为 3、ACT 浓度为 0.05 mmol/L、PS 浓度为 0.8 mmol/L、Fe²⁺浓度为 1 mmol/L、反应时间为 0.5 h 时,ACT 降解率为 70%;反应开始 3 min 有超过 40% 的 PS 和 90% 的 Fe²⁺被消耗,剩余 10% Fe²⁺随后被消耗,形成先快后慢 2 个阶段。Wentao SHANG 等^[62]用 Fe²⁺/PS 体系降解泛影酸盐(DTZ),在 25 °C、pH 为 3、DTZ 为 5 mg/L、PS 为 10 mmol/L、Fe²⁺为 1 mmol/L 的实验条件下反应 2 h,DTZ 降解率为 69%;碱性条件下 Fe²⁺水解形成 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃,不利于 SO₄^{·-}的生成。刘晓艳等^[63]在 pH 为 3, ACT、PS、Fe²⁺、H₂O₂ 浓度分别为 25、125、50、250 μmol/L 的条件下考察 Fenton/PS 体系对 ACT 的降解效果,反应 0.5 h 时 95% 的 ACT 被降解;随着 pH 的增加 Fe²⁺溶解性降低,pH 为 9 时仅能降解 9% 的 ACT。Ailin LI 等^[64]用 Fe⁰/PS 体系分别降解卡马西平(CBZ)、扑热息痛(ACP)和磺胺甲恶唑(SMX),在 Fe⁰为 0.2 g/L、PS 为 1 mmol/L、CBZ、ACP、SMX 浓度均为 2 μmol/L、pH 为 7 的条件下,反应 20 min 后 CBZ、

ACP、SMX 的去除率分别为 50%、96%、93%;酸性条件有助于 Fe²⁺释放及 SO₄^{·-}的形成,降解效率提高;随着 pH 的增加,Fe⁰表面形成 Fe₂O₃ 或 Fe(OH)₃ 薄膜,阻碍 Fe⁰氧化为 Fe²⁺;体系中存在 O₂^{·-},可与酚类化合物反应,使得 ACP 去除率更高。陈天民等^[65]利用 Co₃O₄ 负载生物炭(Co-OB)活化 PMS 降解阿特拉津(ATZ),在 Co-OB 质量浓度为 0.025 g/L、PMS 浓度为 0.2 mmol/L、ATZ 浓度为 0.02 mmol/L 及室温条件下反应 10 min,ATZ 去除率可达 86.3%;Co-OB 的比表面积远大于 Co₃O₄,具有更多的活性位点活化 PMS,除 SO₄^{·-}和·OH 的氧化作用外,Co-OB 的吸附作用也对 ATZ 的去除有贡献。

PPCPs 的降解难度相对较大,尽管活化过硫酸盐氧化技术能获得理想的降解率或矿化率,但反应时间过长、过硫酸盐投加量过大的问题仍然存在,且处理后水体中的硫酸根毒性不容忽视。

3 技术成本估算

在诸多过硫酸盐氧化技术中,热/PS 体系最为成熟。以热/PS 体系为例,对其处理不同类型废水的成本进行估算,以评估未来工程实施的潜力。由于缺乏实际应用,成本估算主要基于实验室研究层面。总成本由能源成本(电费)和化学成本(药剂)费用构成,排除各种设备、过程控制、分析取样和劳动力等成本。选择 2 类典型废水,对热/PS 体系处理 1 g COD(TOC)所需成本进行估算,如表 1 所示。

表 1 热活化过硫酸盐降解不同污染物的成本估算

Table 1 Cost estimates of degradation of different pollutants by thermally activated persulfate

项目	温度/°C	过硫酸盐 投加量/ (mmol·L ⁻¹)	费用/元	耗电量/ kW·h	去除的单位 COD(TOC)费 用/(元·g ⁻¹)
垃圾渗滤液 COD 1 254 mg/L ^[11]	50	157	0.04	0.19	9.75
石化废水 COD 1 410 mg/L ^[46]	70	16.8	0.02	7.92	7.18

注:1 g 纯水升温 1 °C 所需电量为 5.28×10⁻⁴ kW·h;过硫酸盐按 0.051 元/g 计;再生过程忽略加热系统与环境(绝缘)之间的能量交换;热活化过硫酸盐的电费按 5.28×10⁻⁴ kW·h/(g·°C)×加热液体质量×(温度-室温)×0.6 元/(kW·h)计算^[66];总成本为化学费用+能源费用。

由表 1 可见,在热活化过硫酸盐降解的总成本中,能源占比可达 86%~99%,氧化剂成本反而较低。如能利用废热进行活化,相对于其他高级氧化技术,活化过硫酸盐的工程应用将具有竞争力。

4 结论与展望

(1)随着活化过硫酸盐技术体系的升级优化,产生自由基等活性物种的强度提升,强化了对多种类型难降解污染物的分解与矿化能力。

(2)活化过硫酸盐适合作为高浓度难降解废水的预处理技术,不仅可削减COD、氨氮等污染负荷,对可生化性也有一定调控能力,有利于后续生化处理达标。

(3)对于印染废水、含PPCPs等难降解低浓度废水的深度处理,活化过硫酸盐能够实现较高的降解率和矿化率,但能耗消耗过高,工程应用面临高成本瓶颈。

(4)不能忽视活化过硫酸盐技术对水体性质的负面影响(含盐量、生物毒性等),应根据受纳水体的可接受度慎重选择使用。

(5)鉴于活化过硫酸盐技术工程应用的成本瓶颈主要为能量消耗,用于工业废水处理领域时建议进行系统设计,尽量利用工业装置余热或废热,以提升工程应用潜力。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 第二次全国污染源普查公报[R/OL]. [2020-06-09]. <https://www.mee.gov.cn/xxgk2018>.
- [2] 王斌, 邓述波, 黄俊, 等. 我国新兴污染物环境风险评价与控制研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1129-1136.
WANG Bin, DENG Shubo, HUANG Jun, et al. Environmental risk assessment and control of emerging contaminants in China[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(7): 1129-1136.
- [3] 韩东晖. 基于有机酸络合铁离子活化过硫酸盐技术氧化降解有机污染物的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
HAN Donghui. Study on the persulfate oxidation of organic contaminants activated by organic acid chelated iron ions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [4] 罗双, 叶田田, 苏荣葵. 污水中苯环类污染物的高级氧化研究-电子转移反应的理论计算[C]//有色金属资源清洁利用与节能减排研讨会. 昆明: 中国有色金属学会, 2016: 159-165.
- [5] WANG Chiwei, LIANG Chenju. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 472-478.
- [6] KHAN S, HE Xuexiang, KHAN J A, et al. Kinetics and mechanism of sulfate radical-and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 318: 135-142.
- [7] 潘晓雪. 两种紫外防晒剂和类二噁英在过硫酸盐和光体系中的反应机理研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
PAN Xiaoxue. Study on mechanisms of two kinds of UV sunscreen and dioxin-like organic compounds in persulfate and visible light systems[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [8] 樊艳. 硫酸根自由基的高级氧化降解典型含氮杂环有机污染物的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
FAN Yan. Degradation of nitrogen-containing heterocycle compounds by sulfate radical based advanced oxidation[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017.
- [9] PATIL N N, SHUKLA S R. Degradation of reactive yellow 145 dye by persulfate using microwave and conventional heating[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 7: 314-327.
- [10] QIAN Yajie, XUE Gang, CHEN Jiabin, et al. Oxidation of cefalexin by thermally activated persulfate: Kinetics, products, and antibacterial activity change[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354: 153-160.
- [11] GHAUCH A, TUQAN A M, KIBBI N, et al. Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 213: 259-271.
- [12] DENG Yang, EZYSKE C M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate[J]. Water Research, 2011, 45(18): 6189-6194.
- [13] CHEN Cuibai, FENG Huan, DENG Yang. re-evaluation of sulfate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate[J]. Water Research, 2019, 153: 100-107.
- [14] 赵文莉, 王广智, 弋凡, 等. 过硫酸盐活化技术的研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 53-56.
ZHAO Wenli, WANG Guangzhi, YI Fan, et al. Research progress on persulfate activation technology[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(7): 53-56.
- [15] TRIPATHY B K, KUMAR M. Sequential coagulation/flocculation and microwave-persulfate processes for landfill leachate treatment: Assessment of bio-toxicity, effect of pretreatment and cost-analysis[J]. Waste Management, 2019, 85: 18-29.
- [16] YANG Qi, ZHONG Yu, ZHONG Hua, et al. A novel pretreatment process of mature landfill leachate with ultrasonic activated persulfate: Optimization using integrated Taguchi method and response surface methodology[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 98: 268-275.
- [17] TRIPATHY B K, RAMESH G, DEBNATH A, et al. Mature landfill leachate treatment using sonolytic-persulfate/hydrogen peroxide oxidation: Optimization of process parameters[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 54: 210-219.
- [18] 付冬彬, 陈盈盈, 王广生, 等. 超声联合热活化过硫酸盐处理垃圾渗滤液[J]. 水处理技术, 2019, 45(12): 125-128.
FU Dongbin, CHEN Yingying, WANG Guangsheng, et al. Treatment of landfill leachate by ultrasonic and thermal activated persulfate[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(12): 125-128.

- [19] JIANG Feng, QIU Bin, SUN Dezhi. Advanced degradation of refractory pollutants in incineration leachate by UV/Peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 338-346.
- [20] ASHA T T, GANDHIMATHI R, RAMESH S T, et al. Treatment of stabilized leachate by ferrous-activated persulfate oxidative system[J]. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 2017, 21(2): 04016012.
- [21] 李志军. 负载 Fe(II) 颗粒性活性炭活化过硫酸盐处理老龄垃圾渗滤液的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
LI Zhijun. Granular activated carbon supported iron as A heterogeneous persulfate catalyst for the pretreatment of mature landfill leachate[D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [22] 李才华, 姜枫, 邹秋爽, 等. 臭氧-过硫酸盐工艺深度处理垃圾焚烧渗滤液[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2233-2240.
LI Caihua, JIANG Feng, ZOU Qiushuang, et al. Advanced treatment of incineration leachate by ozone-persulfate process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(4): 2233-2240.
- [23] POBLETE R, OLLER I, MALDONADO M I, et al. Improved landfill leachate quality using ozone, UV solar radiation, hydrogen peroxide, persulfate and adsorption processes[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 232: 45-51.
- [24] 丁绍兰, 李郑坤, 王睿. 染料废水处理技术综述[J]. 水资源保护, 2010, 26(3): 73-78.
DING Shaolan, LI Zhengkun, WANG Rui. Summary of treatment of dyestuff wastewater[J]. Water Resources Protection, 2010, 26(3): 73-78.
- [25] 何华玲, 于志财, 魏玉娟. 改性膨润土在纺织印染行业的应用与展望[J]. 印染助剂, 2009, 26(8): 7-10.
HE Hualing, YU Zhicai, WEI Yujuan. Application and prospect of modified bentonite in textile, dyeing and printing industry[J]. Textile Auxiliaries, 2009, 26(8): 7-10.
- [26] 文淦斌, 黄瑞敏, 黄春梅, 等. Fenton/BAF 组合工艺处理全棉机织布印染废水研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 16-19.
WEN Ganbin, HUANG Ruimin, HUANG Chunmei, et al. Fenton oxidation/BAF process for advanced treatment of wastewater from dyeing and finishing of cotton woven fabrics[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(3): 16-19.
- [27] 陆洪宇, 马文成, 张梁, 等. 臭氧催化氧化工艺深度处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 2873-2876.
LU Hongyu, MA Wencheng, ZHANG Liang, et al. Advanced treatment of dyeing wastewater using catalytic ozonation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(8): 2873-2876.
- [28] 李大鹏. 电化学氧化处理印染废水的过程和特性[J]. 中国给水排水, 2002, 18(5): 6-9.
LI Dapeng. Process and characteristics of electrochemical oxidation for treatment of dyeing wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2002, 18(5): 6-9.
- [29] PENG Wenya, FU Yu, WANG Lingli, et al. Effects of exogenic chloride on oxidative degradation of chlorinated azo dye by UV-activated peroxodisulfate[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(8): 2544-2550.
- [30] 杨晴, 孙昕, 李鹏飞, 等. 超声活化过硫酸盐降解甲基橙的影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(8): 2715-2721.
YANG Qing, SUN Xin, LI Pengfei, et al. Influencing factors of methyl orange degradation by ultrasound activated persulfate[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(8): 2715-2721.
- [31] ZHANG Wei, TANG Gang, YAN Jingwei, et al. The decolorization of methyl orange by persulfate activated with natural vanadium-titanium magnetite[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 144886.
- [32] OH S Y, KIM H W, PARK J M, et al. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 346-351.
- [33] 王丽娟, 王莹, 李晓宁, 等. 石墨相氮化碳活化过二硫酸盐降解亚甲基蓝的研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(3): 75-79.
WANG Lijuan, WANG Ying, LI Xiaoning, et al. Graphitic carbon nitride(g-C₃N₄) activated perdisulfate (PDS) for the degradation of methylene blue (MB)[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(3): 75-79.
- [34] 唐海, 李洋, 汤同欢, 等. CuO/UV/过硫酸盐体系深度降解印染废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(19): 89-94.
TANG Hai, LI Yang, TANG Tonghuan, et al. Advanced degradation of dyeing wastewater by CuO/UV/persulfate system[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(19): 89-94.
- [35] WENG C H, TSAI K L. Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with FeO aggregate for the decolorization of C. I. Direct Red 23[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29: 11-18.
- [36] 王瀛洲. UV 活化过硫酸盐处理印染废水的实验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.
WANG Yingzhou. The study on the treatment of printing and dyeing wastewater by the UV catalyzed persulfate[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2019.
- [37] 许志至, 徐岗, 蒋素英, 等. 过硫酸钠与双氧水催化降解印染废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(5): 32-35.
XU Zhizhi, XU Gang, JIANG Suying, et al. Study on the catalytic degradation of dyeing wastewater by sodium persulfate and hydrogen peroxide[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(5): 32-35.
- [38] ZHENG Lei, WANG Xiaojun, WANG Xingzhi. Reuse of reverse osmosis concentrate in textile and dyeing industry by combined process of persulfate oxidation and lime-soda softening[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 108: 525-533.
- [39] GESTO M, TINTOS A, RODRÍGUEZ-ILLAMOLA A, et al. Effects of naphthalene, beta-naphthoflavone and benzo(a)pyrene on the diurnal and nocturnal indoleamine metabolism and melatonin content in the pineal organ of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* [J]. Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands), 2009, 92(1): 1-8.
- [40] 刘国强, 王斌楠, 廖云燕, 等. 热活化过硫酸盐降解水中的 2-氯苯酚[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1396-1403.
LIU Guoqiang, WANG Binnan, LIAO Yunyan, et al. Degradation

- of *o*-chlorophenol by heat activated persulfate [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(8): 1396-1403.
- [41] CHEN W S, HUANG Chipin. Mineralization of dinitrotoluenes in aqueous solution by sono-activated persulfate enhanced with electrolytes [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 51: 129-137.
- [42] HUANG Zhihui, JI Zhiyong, ZHAO Yingying, et al. Treatment of wastewater containing 2-methoxyphenol by persulfate with thermal and alkali synergistic activation: Kinetics and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122411.
- [43] ZHANG Mi, CHEN Xiaoqing, ZHOU He, et al. Degradation of *p*-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 39-47.
- [44] HUANG Zhihui, JI Zhiyong, ZHAO Yingying, et al. Efficient degradation of 2-methoxyphenol using heterogeneous-homogeneous synergistic activated persulfate with modified clinoptilolite+heat [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125863.
- [45] 张昊楠, 唐海, 沙俊鹏, 等. 热辅助 CuO/ZSM-5 活化过硫酸盐降解苯酚废水研究 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3): 186-189.
- ZHANG Haonan, TANG Hai, SHA Junpeng, et al. Research on degradation of phenol wastewater used CuO/ZSM-5 activated persulfate assisted by thermo process [J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(3): 186-189.
- [46] HU Limin, WANG Peng, ZHANG Guangshan, et al. Enhanced persulfate oxidation of organic pollutants and removal of total organic carbons using natural magnetite and microwave irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123140.
- [47] JORFIS S, POURFADAKARI S, AHMADI M, et al. Thermally activated persulfate treatment and mineralization of a recalcitrant high TDS petrochemical wastewater [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2017, 19(2): 72-77.
- [48] OH S Y, SHIN D S. Degradation of spent caustic by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(1): 145-152.
- [49] RAHMANI A, SALARI M, TARI K, et al. Enhanced degradation of furfural by heat-activated persulfate/nZVI-rGO oxidation system: Degradation pathway and improving the biodegradability of oil refinery wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104468.
- [50] 陈平. 非金属改性 TiO₂ 复合材料的制备及其光催化降解典型 PPCPs 的机制研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
- CHEN Ping. Preparation of nonmetal-doped TiO₂ composites and study on the photocatalytic mechanism by the degradation of typical PPCPs [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017.
- [51] LI Lu, ZHAO Xiaoli, LIU Dan, et al. Occurrence and ecological risk assessment of PPCPs in typical inflow rivers of Taihu Lake, China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 285: 112176.
- [52] SUN Yu, LU Guanghua, LI Jin, et al. Multimedia distribution and trophic transfer of PPCPs in the middle and lower reaches of the Yarlung Zangbo River [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116408.
- [53] 李婷婷. 热活化过硫酸盐体系降解甲硝唑的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- LI Tingting. Study on degradation of metronidazole by thermally activated persulfate system [D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [54] SUN Yujiao, ZHAO Juanjuan, ZHANG Botao, et al. Oxidative degradation of chloroxylenol in aqueous solution by thermally activated persulfate: Kinetics, mechanisms and toxicities [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 553-563.
- [55] GHAUCH A, TUQAN A M, KIBBI N. Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: A kinetics study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 483-492.
- [56] 朱思瑞, 高乃云, 鲁仙, 等. 热激活过硫酸盐氧化降解水中双酚 A [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 188-194.
- ZHU Sirui, GAO Naiyun, LU Xian, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by thermally activated sulfate oxidation [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(1): 188-194.
- [57] 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.
- [58] GAO Yuqiong, GAO Naiyun, CHU Wenhai, et al. UV-activated persulfate oxidation of sulfamethoxypyridazine: Kinetics, degradation pathways and impact on DBP formation during subsequent chlorination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 706-715.
- [59] 宋喆. 紫外及紫外/过硫酸盐降解水中苯妥英钠的对比研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- SONG Zhe. Comparative degradation of phenytoin sodium in aqueous solution by ultraviolet and ultraviolet/persulfate [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [60] 康蓓蓓, 冉全, 潘丽丽, 等. 紫外光活化过硫酸盐降解磺胺甲噁唑 [J]. *山东化工*, 2018, 47(2): 27-29.
- KANG Beibei, RAN Quan, PAN Lili, et al. UV-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2018, 47(2): 27-29.
- [61] 吴俊峰. Fe²⁺/过硫酸盐降解对乙酰氨基酚的效果及动力学模型研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- WU Junfeng. Effect and kinetic model study on the degradation of acetaminophen using Fe²⁺/persulfate process [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [62] SHANG Wentao, DONG Zijun, LI Mu, et al. Degradation of diatrizoate in water by Fe(II)-activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1333-1344.
- [63] 刘晓艳, 刘莲, 吴俊峰, 等. Fenton/过硫酸盐降解水中的 4-乙酰氨基酚 [J]. *工业水处理*, 2018, 38(10): 25-28.
- LIU Xiaoyan, LIU Lian, WU Junfeng, et al. Degradation of acetaminophen in water by Fenton/persulfate system [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(10): 25-28.

(下转第 26 页)