

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.06.007

# 过硫酸盐高级氧化在膜法组合工艺中的研究进展

郑璐<sup>1</sup>, 成小翔<sup>1</sup>, 谷统翰<sup>2</sup>, 李沛洁<sup>1</sup>, 罗从伟<sup>1</sup>, 武道吉<sup>1</sup>

(1. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 2. 青岛市市政工程设计研究院有限责任公司, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 膜分离技术在水处理领域实现了规模化和工业化应用,为进一步提升净化效率,基于过硫酸盐的高级氧化技术与膜工艺的组合受到了越来越多的关注。基于此,分析了过硫酸盐高级氧化技术的作用原理及特点,综述了不同活化方式[紫外、Fe(II)、非均相金属氧化物、碳基材料及热活化]下过硫酸盐氧化在膜法组合工艺中的研究进展,系统阐述了过硫酸盐氧化与膜工艺的协同作用机制,最后对过硫酸盐高级氧化技术在膜法组合工艺中的发展与应用进行了总结和展望。

**关键词:** 膜法组合工艺; 过硫酸盐; 高级氧化

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)06-0033-05

## Research Progress of Persulfate-based Advanced Oxidation in Membrane Combination Processes

ZHENG Lu<sup>1</sup>, CHENG Xiao-xiang<sup>1</sup>, GU Tong-han<sup>2</sup>, LI Pei-jie<sup>1</sup>, LUO Cong-wei<sup>1</sup>,  
WU Dao-ji<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Qingdao Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Membrane separation process has realized the scale and industrial application in the field of water treatment. To further improve water purification efficiency, more and more attention has been paid to the persulfate-based advanced oxidation process (SR-AOP) integrated with membrane filtration. For this reason, the paper analyzed the mechanism and characteristics of SR-AOP. The research progress of SR-AOP/membrane combination process under various activation methods e.g. UV, Fe(II), heterogeneous metal oxide, carbon-based material and thermal activation was reviewed. In addition, the synergistic mechanism of SR-AOP and membrane technology was systematically elaborated. Finally, the development and application prospects of SR-AOP in membrane combination process were illustrated.

**Key words:** membrane combination processes; persulfate; advanced oxidation

为进一步提升膜法水处理净化效率,将混凝、吸附、氧化等预处理手段与膜分离技术相结合,构

建膜法组合净水工艺是当前的研究热点。作为高级氧化技术体系重要的组成部分,过硫酸盐氧化是

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51908334); 中国博士后科学基金特别资助项目(2020T130383)

通信作者: 成小翔 E-mail: cxx19890823@163.com

一种高效的氧化手段,该技术通过紫外、热、超声、过渡金属、碳纳米材料等方式对过硫酸盐进行活化,从而产生氧化性较强的硫酸盐自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ),实现对水中污染物的降解或转化,有效提升膜法水处理净化效率、缓解膜污染。因此,基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术在膜法组合工艺中的应用受到了越来越多的关注。

## 1 过硫酸盐高级氧化技术

与传统的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )高级氧化技术相比,基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的过硫酸盐高级氧化近年来受到了越来越多的关注。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是一种强氧化自由基,具有较高的氧化还原电位,相比 $\cdot\text{OH}$ 具有更长的半衰期,能够有选择地氧化水中的有机污染物。过硫酸盐高级氧化技术以过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PS)为氧化剂,二者在结构上相似,均存在 $\text{O}-\text{O}$ 键,在室温下较稳定且反应速率较慢,对有机污染物的降解能力有限。但过硫酸盐被激活时, $\text{O}-\text{O}$ 键断裂会产生氧化还原能力较强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,大大提高了氧化降解有机污染物的能力。过硫酸盐活化方式较多,包括紫外(UV)、金属离子、非均相金属氧化物、碳基材料、热、超声等<sup>[1-2]</sup>。值得注意的是,过硫酸盐高级氧化技术已广泛应用于水中微量污染物的降解与转化,近年来逐渐在膜法组合净水工艺中得到了推广与应用。

## 2 过硫酸盐高级氧化用于膜法组合工艺

### 2.1 紫外/过硫酸盐

紫外线可以提供高能量使过硫酸盐中的 $\text{O}-\text{O}$ 键断裂,从而活化过硫酸盐产生活性自由基,UV/过硫酸盐氧化在膜污染缓解方面受到了学者们的广泛关注。Wang等<sup>[3]</sup>采用UV/PS氧化缓解天然有机物(NOM)引起的膜污染,研究表明,有机物种类显著影响UV/PS的膜污染缓解效果。UV/PS氧化能显著缓解腐殖酸、海藻酸钠和腐殖酸-海藻酸钠-牛血清蛋白混合液造成的膜污染,但在较低PS投加量( $10\text{ mg/L}$ )下加重了牛血清蛋白引起的膜污染,这可能是因为UV/PS氧化促进了牛血清蛋白分子间的团聚,从而堵塞膜孔。在处理天然地表水<sup>[4]</sup>、含藻水<sup>[5]</sup>等实际水体时,UV/PS氧化在膜法组合工艺中也得到了一定的研究与应用。Tian等<sup>[4]</sup>利用UV/PS预氧化缓解地表水中NOM引起的超滤膜污染,研究表明,UV/PS预处理显著降低了水中大分子化合物的

比例,增加了亲水性组分,降低了NOM对膜的黏附性,显著延缓了NOM造成的不可逆污染。Wan等<sup>[5]</sup>的研究表明,UV/PS对藻源膜污染的缓解效果显著优于UV/Cl和UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ,且增大氧化剂投加量缓解效果得到进一步提升。总体来说,UV是一种较为高效的过硫酸盐活化方式,UV/PS氧化能有效缓解有机物引起的膜污染,且提高PS和UV剂量有助于强化污染控制效果<sup>[3-5]</sup>。但随着PS和UV剂量的增加,UV/PS氧化的操作成本也随之增大,因此在实际应用中有必要针对特定水体进行UV/PS投加剂量的优化研究。

### 2.2 $\text{Fe}(\text{II})$ /过硫酸盐

与紫外线相比,采用过渡金属离子活化操作简便、成本较低,其中亚铁离子 $\text{Fe}(\text{II})$ 具有较高的活性、相对低廉的价格和环境友好的特性,在活化过硫酸盐体系中应用广泛。笔者课题组在之前的研究<sup>[6-7]</sup>中采用 $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS作为超滤膜前处理手段,充分发挥体系中氧化和混凝的双重作用,显著提升了工艺净水效能,对典型微污染物阿特拉津的去除率由10%以下提升至98.2%。与臭氧氧化相比,NOM引起的不可逆膜污染得到更加有效的缓解,且出水中NOM含量更低,出水水质得到显著提升;与单独混凝相比, $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS在降低DOC、 $\text{UV}_{254}$ 和荧光组分强度等方面表现出更优的性能。反应机理<sup>[6]</sup>如图1所示,原位生成的 $\text{Fe}(\text{III})$ 通过混凝作用有效降低了原水负荷,从而有利于膜污染缓解,同时体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的氧化能力,能强化混凝效果、提升水中微量污染物的去除率。

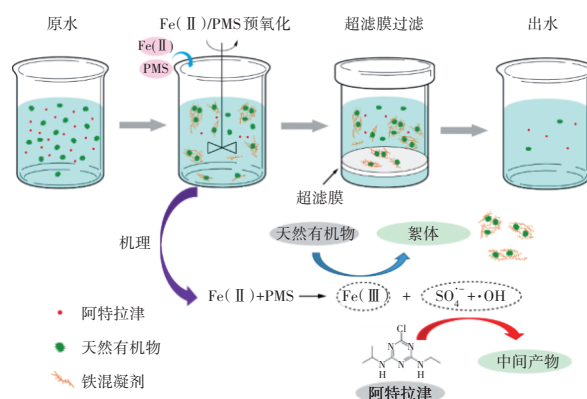


图1  $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS对膜污染的缓解机理

Fig.1 Mitigation mechanism of  $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS on membrane pollution

Fe(II)/过硫酸盐与膜组合工艺在含藻水处理中也得到了应用,Liu等<sup>[8]</sup>对比研究了Fe(II)/PS和臭氧原位氧化对藻源膜污染缓解和藻类代谢产物截留的影响。结果表明,在氧化和混凝的共同作用下,Fe(II)/PS氧化更加有效地降低了膜污染阻力,延缓藻细胞和有机物造成的膜污染,而臭氧氧化会在一定程度上导致细胞内有机物的释放,同时生成小分子有机物,从而加重膜污染。在膜法组合工艺去除地表水中的锰、磷等污染物方面,Fe(II)/过硫酸盐也得到了一定的研究与应用。Du等<sup>[9]</sup>利用电化学和Fe(II)协同活化PMS,结合陶瓷膜过滤构建组合净水工艺,研究表明,PMS活化过程中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ , $\text{Mn}^{2+}$ 被氧化形成锰氧化物,进一步被陶瓷膜截留去除。自由基氧化还能强化混凝,提升除磷效果。此外,通过形成粒径较大的絮凝体,组合工艺对膜通量提升和污染缓解也具有一定的促进作用。需要注意的是,Fe(II)/PS氧化应用于中性水体时,由于Fe(III)转化Fe(II)的速率缓慢,从而导致体系的氧化效率明显降低,且过量铁絮体在膜表面逐渐积累存在加重污染的可能。

### 2.3 非均相金属氧化物/过硫酸盐

多种非均相金属氧化物已被证实能够有效活化过硫酸盐,包括氧化锰、氧化铜、氧化铁、氧化钴等。与紫外、热等活化方式相比,非均相金属氧化物具有能耗低、活性高、便于放大等优点,非均相金属氧化物/过硫酸盐氧化在膜法组合工艺中的应用也逐渐增多。笔者课题组<sup>[10]</sup>利用不同种类的金属氧化物对PMS进行活化,对比研究了不同体系对膜污染的缓解效果,发现单独PMS氧化对不可逆污染的缓解能力相对有限,而在金属氧化物存在的情况下,膜污染得到不同程度的缓解,这主要是因为水中的大分子有机物可分解为低分子质量物质,从而穿透膜孔,减少了污染物在膜表面的积聚,延缓了滤饼层的形成,延长了膜的有效过滤时间。研究结果表明,几种金属氧化物对PMS的催化活性及膜污染缓解效果排序为 $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{MnO}_2$ 。近年来,将非均相金属氧化物与膜材料相结合,制备新型催化膜成为当前的研究热点。Luo等<sup>[11]</sup>制备了一种具有多层纳米结构的自支撑 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{CuO}$ 催化膜,表现出优异的PMS活化性能,对染料具有优异的去除效果,在0.23 s内对亚甲基蓝的去除率高达99%以上。Wang等<sup>[12]</sup>制备了新型柔性Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜,并将其

应用于PMS催化降解有机污染物,发现PMS活化机理以非自由路径为主,而不是传统的自由基反应,即以Pt为转移介质,将电子从 $\pi-\pi$ 芳环转移到PMS,有效降解了双酚A。值得注意的是,钴系催化剂被认为是最高效的PMS活化剂之一,但水中过量的 $\text{Co}^{2+}$ 对人类是有毒有害的,非均相钴基催化剂处于固相状态,可以降低 $\text{Co}^{2+}$ 的溶解。Wang等<sup>[13]</sup>制备了一种 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维膜,能有效活化PMS降解水中的有机污染物,其中,钴以Al—O—Co的形式均匀分布于纤维中,因而对PMS具有良好的催化活性,有助于污染物的降解。

陶瓷膜具有稳定性好、抗氧化性强等特点,更适合与氧化工艺相结合。Zhao等<sup>[14]</sup>在陶瓷膜表面负载 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、CuO和 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,研究了PMS氧化对改性膜的清洗效果及机理,发现PMS对改性膜的清洗效率显著高于未改性陶瓷膜,这主要是因为金属氧化物促进了非自由基氧化过程。Wu等<sup>[15]</sup>采用简单的一步球磨法制备了 $\text{MnO}_2$ 改性催化陶瓷膜, $\text{MnO}_2$ 纳米粒子在膜孔内和膜表面均匀分布,从而为PMS活化生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 提供了足够的活性位点,提高了膜催化效率,促进了水中污染物的分解。尽管过硫酸盐活化效果显著,但金属离子的释放仍会给水环境带来负面影响。制备稳定高效的金属基非均相材料,以及提升催化剂颗粒间的传质效率,仍是需要进一步解决的难题。

### 2.4 碳基材料/过硫酸盐

相比于传统的金属基催化剂,非金属纳米碳材料在保持较高催化活性的同时,能够避免金属离子的释放,对水环境造成的影响更小,近年来在吸附和催化氧化领域备受关注。不同于传统的活化过硫酸盐体系以自由基氧化反应为主,碳材料活化过硫酸盐体系中存在非自由基氧化过程。例如,在碳纳米管(CNT)活化过硫酸盐体系中既有自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ )的氧化作用,又存在非自由基氧化过程(单线态氧 $^1\text{O}_2$ 和PMS-CNT)<sup>[16]</sup>。活性炭具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积,是水处理领域应用最为广泛的碳基材料,主要应用于吸附水中的污染物。除吸附作用外,活性炭表面的众多含氧官能团是电子转移的活性中心,可促进过硫酸盐分解产生氧化能力较强的自由基。基于此,笔者课题组之前的研究<sup>[17]</sup>中利用粉末活性炭(PAC)/PMS体系缓解NOM引起的膜污染,发现PAC和PMS对不同NOM



组分的去除具有明显的协同作用,解决了单独PAC吸附易加重膜污染的问题。除活性炭之外,纳米碳材料(如碳纳米管、纳米碳纤维、石墨烯等)还具有比表面积大、化学和热稳定性高、易于功能化改性的特点,在活化过硫酸盐领域也受到了越来越多的关注。值得注意的是,碳基材料对过硫酸盐的活化机理较为复杂,目前的研究结论尚未统一,关于其对膜工艺的影响还有待于进一步探索。

## 2.5 热/过硫酸盐

与其他活化方式相比,热活化过硫酸盐具有自己独特的优势,它可以通过提高温度从而提升氧化反应速率、缩短反应时间,也可以将工业废热利用起来,实现资源回收利用。热活化过硫酸盐在膜法组合工艺中也得到了一定应用,Guo等<sup>[18]</sup>研究了热活化PS作为超滤预处理对地表水中NOM的去除和

膜污染缓解情况,结果表明,在80℃、PS浓度为0.8 mmol/L条件下,60 min内NOM被有效降解,UV<sub>254</sub>和DOC分别降低71%和52%。氧化反应后,腐殖质类比蛋白类物质更容易降解,同时,腐殖质结构的破坏可能会阻碍其与高价阳离子结合,降低高价阳离子在膜表面沉积的可能性,从而减少膜污染。因此,热活化PS预处理能有效缓解膜污染,且随着温度的升高,膜通量按比例增加。综上可知,热活化PS在地表水预处理中,由于NOM浓度和结构的变化,膜污染可以明显减轻。目前,由于热活化存在加热装置复杂、操作维修困难、耗热量大等缺点,使得处理费用非常高,因此,利用热活化过硫酸盐在膜法组合工艺中的研究还相对较少。

对以上几种应用于膜法水处理中的典型过硫酸盐高级氧化技术进行归纳总结,结果如表1所示。

表1 典型过硫酸盐高级氧化技术的对比

Tab.1 Comparison of typical persulfate-based advanced oxidation processes

活化方式	原理	优势	存在问题	应用
UV	$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{UV} 2SO_4^{\cdot-}$	高效、不需要添加化学药剂、无二次污染	成本随UV和PS剂量的增加而增大	用于天然有机物、天然地表水和含藻水等的处理
Fe(II)	$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-}$	操作简单、活性较高、成本低廉、对环境友好	存在铁泥污染问题	用于天然地表水和含藻水等的处理,以及水中锰、磷、微量污染物的去除
非均相金属氧化物	$M^n + S_2O_8^{2-} \rightarrow M^{n+1} + SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-}$	能耗低、活性高、便于放大	金属离子的释放会对水环境产生负面影响	用于制备新型非均相金属氧化物催化膜,提高污染物去除效果
碳基材料	$e^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-}$	比表面积大、催化效率较高、对水环境影响较小	碳基材料分离困难	用于制备新型碳基膜材料,吸附与催化氧化协同去除污染物
热	$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\text{热}} 2SO_4^{\cdot-}$	可利用工业废热实现资源回收利用	加热装置复杂、操作维修困难、费用较高	用于膜污染缓解,但目前应用相对较少

## 3 结论与展望

过硫酸盐高级氧化技术在膜法组合工艺中得到了一定的研究与应用,对膜净水效能提升和膜污染缓解起到了较好的效果。过硫酸盐高级氧化与膜组合工艺还具有很大的发展空间,今后还应在以下几个方面进行深入研究:①活化过硫酸盐反应体系较为复杂,不同活化方式下的反应机理、过硫酸盐高级氧化与膜之间的协同作用机制还有待进一步研究;②针对特定的目标水体,对组合工艺中过硫酸盐的活化方式、工艺参数有待进一步优选;③应用于实际水体时,组合工艺的处理效果及成本消耗仍有待进一步研究。

## 参考文献:

- [1] 傅晓艳,赵委托,杜江坤,等. 稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐降解罗丹明B[J]. 中国给水排水,2020,36(11):57-62.  
FU Xiaoyan, ZHAO Weituo, DU Jiangkun, et al. Degradation of Rhodamine B by nano-scale zero-valent iron activated persulfate [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(11): 57-62(in Chinese).
- [2] 张昊楠,唐海,秦宝雨,等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GAC活化过硫酸盐处理络合铜废水的研究[J]. 中国给水排水,2017,33(9): 80-84.  
ZHANG Haonan, TANG Hai, QIN Baoyu, et al. Treatment of copper complexes enriched wastewater

- using  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GAC}$  activation persulfate[J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(9): 80–84(in Chinese).
- [3] WANG Z P, WAN Y, XIE P C, *et al.* Ultraviolet/persulfate (UV/PS) pretreatment of typical natural organic matter (NOM): variation of characteristics and control of membrane fouling[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 136–147.
- [4] TIAN J Y, WU C W, YU H R, *et al.* Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water[J]. *Water Research*, 2018, 132: 190–199.
- [5] WAN Y, XIE P C, WANG Z P, *et al.* Comparative study on the pretreatment of algae-laden water by UV/persulfate, UV/chlorine, and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ : variation of characteristics and alleviation of ultrafiltration membrane fouling[J]. *Water Research*, 2019, 158: 213–226.
- [6] CHENG X X, LIANG H, DING A, *et al.* Ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation as a pretreatment for ceramic ultrafiltration membrane: control of natural organic matter fouling and degradation of atrazine[J]. *Water Research*, 2017, 113: 32–41.
- [7] CHENG X X, LIANG H, DING A, *et al.* Application of  $\text{Fe}(\text{II})$ /peroxymonosulfate for improving ultrafiltration membrane performance in surface water treatment: comparison with coagulation and ozonation[J]. *Water Research*, 2017, 124: 298–307.
- [8] LIU B, QU F S, YU H R, *et al.* Membrane fouling and rejection of organics during algae-laden water treatment using ultrafiltration: a comparison between in situ pretreatment with  $\text{Fe}(\text{II})$ /persulfate and ozone[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(2): 765–774.
- [9] DU X, ZHANG K M, XIE B H, *et al.* Peroxymonosulfate-assisted electro-oxidation/coagulation coupled with ceramic membrane for manganese and phosphorus removal in surface water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 334–343.
- [10] CHENG X X, LI P J, LIU W C, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by metal oxide nanoparticles for mitigating organic membrane fouling in surface water treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 246: 116935.
- [11] LUO X S, LIANG H, QU F S, *et al.* Free-standing hierarchical  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{CuO}$  membrane for catalytic filtration degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 237–247.
- [12] WANG Y, HUI S H, ZHAN S H, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by novel  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes via a nonradical mechanism for efficient degradation of electron-rich aromatic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122563.
- [13] WANG Y, ZHAO S, FAN W C, *et al.* The synthesis of novel  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  nanofibrous membranes with efficient activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation[J]. *Environmental Science(Nano)*, 2018, 5(8): 1933–1942.
- [14] ZHAO Q, LU D W, JIANG H C, *et al.* Peroxymonosulfate-based cleaning technology for metal oxide-coated ceramic ultrafiltration membrane polluted by alcian blue 8GX dye: radical and non-radical oxidation cleaning mechanism[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 210–217.
- [15] WU H, XU X Y, SHI L, *et al.* Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2019, 167: 115110.
- [16] GUAN C, JIANG J, LUO C, *et al.* Oxidation of bromophenols by carbon nanotube activated peroxymonosulfate (PMS) and formation of brominated products: comparison to peroxydisulfate (PDS)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 40–50.
- [17] CHENG X X, LI P J, ZHOU W W, *et al.* Effect of peroxymonosulfate oxidation activated by powdered activated carbon for mitigating ultrafiltration membrane fouling caused by different natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 812–823.
- [18] GUO Y Q, LIANG H, BAI L M, *et al.* Application of heat-activated peroxydisulfate pre-oxidation for degrading contaminants and mitigating ultrafiltration membrane fouling in the natural surface water treatment[J]. *Water Research*, 2020, 179(3/4): 115905.

作者简介:郑璐(1996–),女,山东威海人,硕士研究生,研究方向为膜法水处理技术。

E-mail:zl961226@126.com

收稿日期:2020-11-20

修回日期:2020-12-17

(编辑:丁彩娟)