



余热余碱活化过硫酸盐处理精制棉黑液

冉春秋, 葛 辉, 赵 钰, 张 倩, 冯志静

(大连民族大学环境与资源学院, 辽宁大连 116600)

[摘要] 精制棉黑液(简称黑液)是棉短绒在加碱高温蒸煮生产精制棉过程中产生的高 COD、高色度、可生化性差的黑褐色废水, 对其进行有效处理是精制棉废水达标排放的关键。本研究充分利用黑液中的余热、余碱活化过硫酸盐($K_2S_2O_8$)产生强氧化性的过硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)和羟基自由基(HO^{\cdot})去除黑液中的 COD 和色度。结果表明: 当黑液的温度为 70 °C、pH=11.0 时, 1 L 黑液中添加 50 mL 2 mmol/L 的 $K_2S_2O_8$, 黑液中 COD、色度、果胶的去除率达到最大, 分别为 94.6%、96.5% 和 96.3%。自由基猝灭实验结果表明, $SO_4^{\cdot-}$ 和 HO^{\cdot} 对 COD 去除率的贡献值分别为 40.6% 和 59.4%, 说明 $K_2S_2O_8$ 活化产生的 HO^{\cdot} 的氧化分解作用大于 $SO_4^{\cdot-}$ 。初步的研究表明, 利用黑液的余热余碱活化过硫酸盐可实现黑液中 COD 和色度的高效、低成本去除。

[关键词] 精制棉黑液; 过硫酸盐; 高级氧化; 有机污染物; 色度

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0106-08

Treatment of refined cotton black liquor by waste heat and waste alkali activated potassium persulfate

RAN Chunqiu, GE Hui, ZHAO Yu, ZHANG Qian, FENG Zhijing

(College of Environment and Resource, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: Refined cotton black liquor(referred to as black liquor)refers to the steaming and cooking black liquor produced during the alkaline steaming and cooking process of cotton linters. Because of high COD, high chroma, and poor biodegradability, effective treatment of black liquor was key factor for refined cotton wastewater standard discharge. In present work, potassium persulfate was activated by waste heat and waste alkali in the black liquor to form sulfate radical($SO_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radical(HO^{\cdot}), which were strong oxidant and capable of effectively removing COD and chroma. The results showed that when the condition followed temperature 70 °C, pH 11.0, and $K_2S_2O_8$ dosage 50 mL with the concentration of 2 mmol/L for the 1 L black liquor, the maximum removal rates for COD, chroma and pectin from black liquor were 94.6%, 96.5%, and 96.3%, respectively. Free radical quenching experiments confirmed that the role of $SO_4^{\cdot-}$ and HO^{\cdot} contributed to the COD removal were 40.6% and 59.4%, respectively, which showed that the effect of pollutants removal by HO^{\cdot} was stronger than that of $SO_4^{\cdot-}$ for activated potassium persulfate. This primary study results approved that using the waste heat and alkali of black liquor to activate persulfate could achieve efficient and low-cost removal of COD and chromaticity from black liquor.

Key words: refined cotton black liquor; persulfate; advanced oxidation processes; organic pollutants; chroma

精制棉(棉浆粕)是以棉短绒为原料经过加碱高温蒸煮精制而成的一种高纯度纤维素产品,用于制造纤维素酯类、硝化纤维素(硝化棉)和醋酸纤维素,被广泛用于食品、医药、日化、塑料、电子、造纸、冶金、航空航天等众多领域,被誉为“特种工业味精”,

具有较好的市场前景^[1]。我国是精制棉生产和使用大国,据统计国内外对精制棉的总需求量大约为 30 万 t,但国外对精制棉的需求总量约在 1 万 t 左右,其余绝大部分被中国场所消耗。精制棉黑液就是棉短绒在加碱高温蒸煮过程中产生的蒸煮黑液混合浆

[基金项目] 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0172)

料洗涤废水后形成的大量黑褐色废水,也称为蒸煮黑液(简称黑液),每吨产品约可以产生 70 t 黑液。黑液虽仅占精制棉废水总量的 32%,但其有机污染物含量(COD 高达 5×10^4 mg/L 以上,色度 4 000~5 000 倍左右)占了精制棉废水总有机污染物排放量的 90%。因黑液中含有大量棉超短绒、单宁、果胶、油脂、蜡质、木糖、固形物和游离碱等,可生化性差,属于难处理的高浓度有机废水。对黑液的有效处理是精制棉废水达标排放的关键,一直是精制棉生产中急需解决的环境污染问题^[1-2]。目前,印染废水或造纸黑液的处理工艺被广泛用于精制棉废水的实际处理中^[3]。研究人员分别采用锅炉渣和粉煤灰预处理法、活性焦吸附预处理法、酸析预处理法、酸析-活性炭纤维吸附预处理法、酸析-混凝-微电解预处理法等对黑液进行了预处理研究^[4-8],如采用酸析-混凝-微电解的组合工艺预处理精制棉黑液,COD 和 BOD₅ 的最高去除率分别为 65% 和 62%^[6]。但这些处理技术工艺复杂、成本较高,且目前大多还处在研究阶段。

近年来,高级氧化法在处理高浓度有机废水方面得到广泛关注。高级氧化技术是通过光、电、磁和声等物理化学过程产生大量活性极强的自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H 原子等),再通过这些强氧化性的自由基与有机物发生加成、取代等反应,使难降解有机物氧化分解为 CO_2 和 H_2O ^[9-12] 而得以去除。现用于污水处理的高级氧化技术主要有 Fenton 法、超声氧化法、 O_3 法、超临界水氧化法、光催化氧化法、催化湿式氧化法和过硫酸盐氧化法等^[13-16]。其中,过硫酸盐(PS)或过氧单硫酸盐(PMS)是一种不对称的强氧化剂,能够被活化产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$, $E_0=1.9\sim 2.7$ V)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_0=2.5\sim 3.1$ V)。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 较 $\text{HO}\cdot$ 有更高的氧化还原电位,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存活期($3 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ s)比 $\text{HO}\cdot$ 的存活期(2×10^{-8} s)要长,更有利于与污染物接触,实现有机污染物的高效去除^[14-15,17]。

已有研究表明,PS(PMS)可以通过加热、碱性条件、过渡金属、碳材料、紫外光照等活化产生高活性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$,且 PS(PMS)有良好的水溶性,在室温下能够稳定存在且成本低,在理想条件下能氧化分解绝大多数有机物^[14-15]。目前,已有将 PS(PMS)成功用于处理含吡啶有机废水、垃圾渗滤液、染料废

水以及水中三氯生等的研究报道^[18-20]。对现有精制棉加工企业废水处理成本的调研和核算发现,黑液虽仅占精制棉废水总量的 32%,但黑液的处理成本约占整个精制棉废水处理成本的 2/3 以上。另外,在精制棉生产过程中,棉短绒加碱浸泡蒸煮后,从蒸球排出的废水与洗浆废水混合后的黑液温度超过 70 °C, pH 超过了 14.0。因此,能否利用黑液中的余热、余碱活化 PS(PMS)氧化分解黑液中的大分子有机污染物,实现黑液中难降解有机污染物的高效去除,是非常值得研究的环境科学问题。

本研究以黑液中的余热、余碱活化过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)去除黑液中的 COD 和色度,首先分析了残留 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 COD 测定的影响,然后考察了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量、搅拌时间、温度、pH 等因素对黑液中 COD 和色度去除效果的影响,并以黑液中特征污染物果胶为例分析了大分子有机污染物的去除效果,最后对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 在去除 COD 中的贡献进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验用精制棉黑液的制备

棉短绒取自新疆维吾尔自治区五家渠市。用分析天平准确称取分析纯氢氧化钠 30 g 置于烧杯中,加入适量水使其溶解,然后将溶液转移至 1 L 容量瓶中,定容,得到质量浓度为 30 g/L 的氢氧化钠溶液。准确称取 15 g 棉短绒置于容量为 1 L 的锥形瓶中,加入 800 mL 配制好的氢氧化钠溶液,浸泡 3 h。然后按照精制棉的生产工艺,将浸泡着棉短绒的锥形瓶置于高压釜内,于 120 °C 蒸煮 2 h,得到本研究所需的精制棉蒸煮黑液,COD 约为 2 000 mg/L,色度约为 1 500 倍。

1.2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理精制棉黑液实验

分别向装有 1 L 黑液的锥形瓶中加入 50 mL 一定浓度的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (分析纯)溶液,并调节溶液温度、pH 等参数,然后将锥形瓶置于圆周振荡器上,以 200 r/min 振荡反应一定时间。静置,冷却到室温后,取上层清液进行分析测试。

1.3 废水水质分析方法

采用重铬酸钾微波消解快速测定法测定黑液中的 COD 含量,采用稀释倍数法测定黑液色度^[21],采用硫酸-吡啶分光光度法测定黑液中特征有机污染物果胶的含量^[22]。

1.4 $K_2S_2O_8$ 含量的测定

采用分光光度法间接测定水溶液中 $K_2S_2O_8$ 的浓度^[23]。首先向 50 mL 比色管中加入 0.2 g Na_2CO_3 和 4 g KI, 然后加入含有不同浓度 $K_2S_2O_8$ 的水样, 定容。充分混匀后, 在暗处放置 30 min, 然后在 352 nm 特定波长下测定吸光度, 从而间接换算得到 $K_2S_2O_8$ 的浓度^[(23-24)]。

1.5 $K_2S_2O_8$ 对 COD 测定的干扰及消除

黑液中残留的 $K_2S_2O_8$ 含有的过氧键(—O—O—)具有较强氧化性, 但当遇到氧化性更强的 $K_2Cr_2O_7$ 时其表现为还原性。因而, 采用 $K_2Cr_2O_7$ 法测定 COD 时, 残余的 $K_2S_2O_8$ 就可能被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化, 使得测得的 COD 值偏大, 从而影响结果的准确性。因此, 本实验就残余的 $K_2S_2O_8$ 对 COD 测定的影响按照参考文献[24]提供的方法进行了校正。在室温 20 °C、pH 为 7.0 时, COD 为 0~200 mg/L 的低量程组选用 4.903 2 g/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液, COD 为 0~2 000 mg/L 的高量程组选用 49.032 g/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液。低量程组是在 (440±20) nm 波长处测定溶液中残余的 $Cr_2O_7^{2-}$ 和生成的 Cr^{3+} 的总吸光度, 高量程组是在 (600±20) nm 波长处测定溶液中 Cr^{3+} 的吸光度, 从而计算出水样中的 COD。本研究分别在波长 420 nm 和 610 nm 处进行吸光度测量。

2 结果与讨论

2.1 残留 $K_2S_2O_8$ 对 COD 测定的干扰消除

$K_2S_2O_8$ 含量与 COD 的关系如图 1 所示。

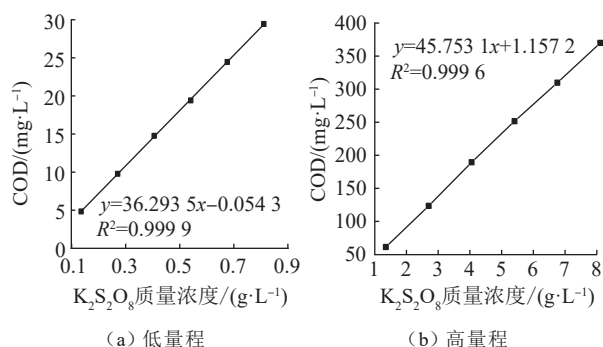


图 1 $K_2S_2O_8$ 含量与 COD 的关系

Fig. 1 Relationship between $K_2S_2O_8$ and COD measurement

由图 1 可见, 溶液样品中 $K_2S_2O_8$ 质量浓度与 COD 的确存在一定的线性关系, 无论是低量程组还是高量程组, 两者的线性关系均比较好。通过线性拟合, 对

于低量程组, $y = 36.2935x - 0.0543$, $R^2 = 0.9999$; 对于高量程组, $y = 45.7531x + 1.1572$, $R^2 = 0.9996$ 。其中, y 代表 COD 值, x 代表 $K_2S_2O_8$ 质量浓度, R 为相关系数。已有研究发现, 在实际水系和对照水系中, $S_2O_8^{2-}$ 的测定值和实际加入值几乎没有变化, 说明在水样中 $K_2S_2O_8$ 未被活化时基本不发生反应^[24]。因此, 本研究黑液样品体系的 COD, 均已按照上述线性方程扣除了残留 $S_2O_8^{2-}$ 对 COD 测定的干扰。

2.2 $K_2S_2O_8$ 浓度对处理效果的影响

在温度为 20 °C, pH=7.0 的条件下, 考察了 $K_2S_2O_8$ 浓度对处理效果的影响, 结果如图 2、图 3 所示。

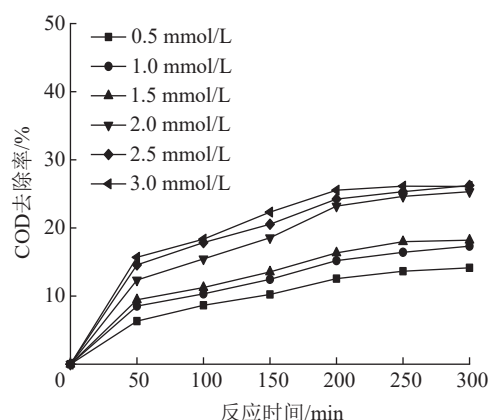


图 2 $K_2S_2O_8$ 浓度对 COD 去除的影响

Fig. 2 Effects of concentration of $K_2S_2O_8$ on COD removal

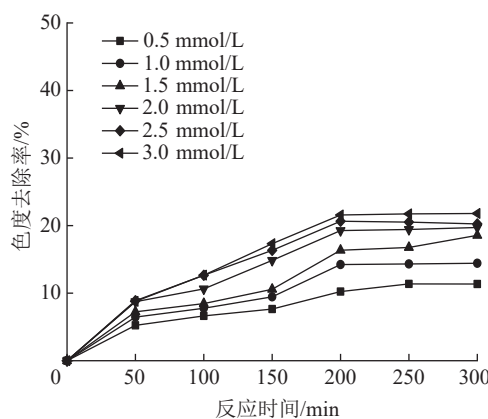


图 3 $K_2S_2O_8$ 浓度对色度去除的影响

Fig. 3 Effects of concentration of $K_2S_2O_8$ on chroma removal

实验结果表明, 随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加, COD 和色度去除率明显增加。当 $K_2S_2O_8$ 浓度为 3.0 mmol/L, 反应 250 min 时, COD 去除率达到最大值, 为 26.1%; 色度去除率为 21.7%, 仅略低于反应 300 min 时的 21.8%; 当 $K_2S_2O_8$ 浓度分别为 2.0、2.5、3.0 mmol/L 时,

COD去除率的差异较小,处理300 min后,COD去除率分别为25.3%、26.2%和26.1%,色度去除率分别为17.9%、20.3%和21.8%。综合考虑,确定添加 $K_2S_2O_8$ 的浓度为2.0 mmol/L。后续均以 $K_2S_2O_8$ 浓度为2.0 mmol/L进行实验。

2.3 不同温度下活化 $K_2S_2O_8$ 对处理效果的影响

PS能够被热、碱、紫外线和过渡金属等激活产生强氧化性的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 。另外据调研发现,蒸煮的废水从球笼排出与洗浆废水混合后的温度超过70℃。因此,考察了pH=7.0,温度分别为20、30、40、50、60、70、80℃时的处理效果,结果如图4、图5所示。

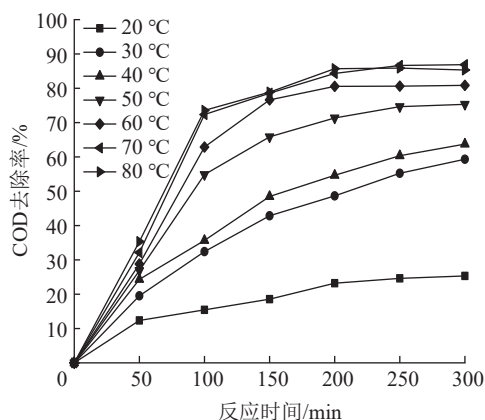


图4 活化温度对COD去除的影响

Fig. 4 Effects of activation temperature on COD removal

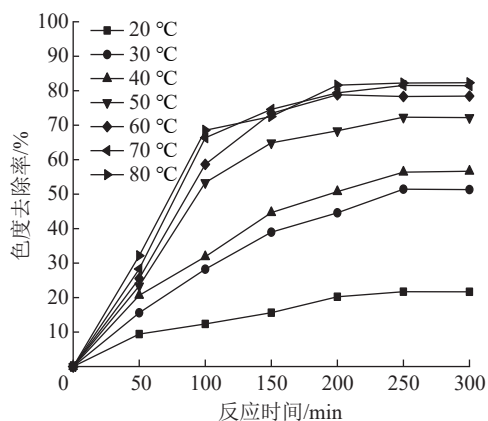


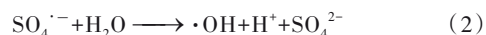
图5 活化温度对色度去除的影响

Fig. 5 Effects of activation temperature on chroma removal

实验结果表明,随着温度的升高,COD和色度去除率增加。当温度为70℃,处理200 min和300 min后,COD和色度去除率分别为84.3%、79.4%和86.9%、81.5%;当温度为80℃,处理200 min和300 min后,COD和色度去除率分别为85.7%、81.6%

和85.3%、82.3%。考虑到精制棉生产过程中黑液的实际温度以及处理效果,确定活化 $K_2S_2O_8$ 的温度为70℃。

研究表明,PS中的O—O键能约为140~213.3 kJ/mol,只有温度>50℃时,O—O键才能有效断裂产生 $SO_4^{\cdot-}$ 〔式(1)〕^[14];同时,在热活化下, $SO_4^{\cdot-}$ 很快转化成 $HO\cdot$ 〔式(2)〕^[14,25]。PS单独存在时产生 $SO_4^{\cdot-}$ 的速度十分缓慢,此时式(2)反应速率常数 $< 2 \times 10^{-3} s^{-1}$ ^[14,26],而提高温度能显著加快式(2)反应速率激活其快速产生强氧化性的 $HO\cdot$ ^[14]。这说明热活化能明显加速PS生成 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$,从而加快有机物的氧化分解。



2.4 不同pH下活化 $K_2S_2O_8$ 对处理效果的影响

在精制棉生产过程中,棉短绒需经过浓碱液浸泡后再进行高温蒸煮,因此黑液中残留大量余碱,pH超过了14.0。碱性条件有利于活化PS产生强氧化性的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 。因此,研究了温度为20℃时,不同pH对处理效果的影响,结果如图6、图7所示。

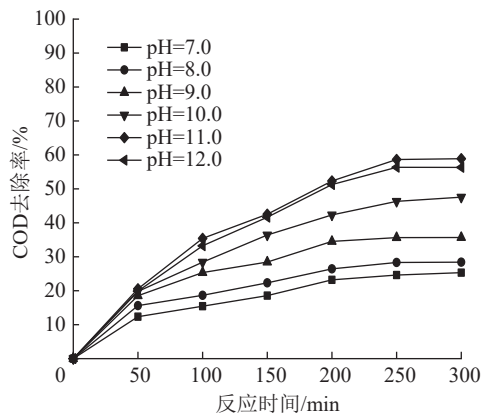


图6 不同pH对COD去除的影响

Fig. 6 Effects of different pH on COD removal

实验结果表明,当pH=11.0、反应300 min时,COD和色度去除率均达到最大,分别为58.9%和61.7%,因此确定pH=11.0作为活化 $K_2S_2O_8$ 的最佳pH。

在碱性条件下,亲核基团进攻O—O键产生 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $O_2^{\cdot-}$ 〔式(3)、式(4)〕。 $O_2^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 可因溶液pH变化进行相互转化:在酸性条件下, $O_2^{\cdot-}$ 与 H^+ 反应生成 $HO\cdot$;在碱性条件下, $HO\cdot$ 容易分解产生

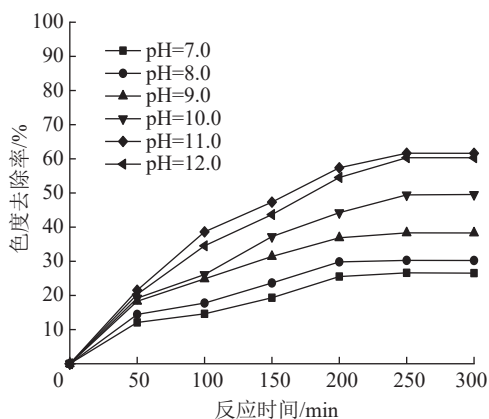
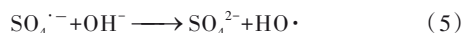
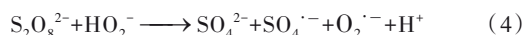
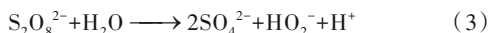


图7 不同pH对色度去除的影响

Fig. 7 Effects of different pH on chroma removal

$O_2^{\cdot-}$ 。同时,碱性条件下, $SO_4^{\cdot-}$ 能进一步转化成 $HO\cdot$ [式(5)]^[14,27]。这说明在碱性条件下,PS容易分解产生 $SO_4^{\cdot-}$, $SO_4^{\cdot-}$ 能再进一步转化成 $HO\cdot$ 。章晋门等在采用过硫酸盐氧化处理含萘磺酸废水的研究中发现,当溶液pH维持在12左右时,1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸的降解率能达到82.8%,远高于中性条件下42.5%的去除率^[28],这表明在碱性条件下PS分解产生 $SO_4^{\cdot-}$ 是降解有机物的关键一步^[29]。



2.5 热碱协同活化 $K_2S_2O_8$ 对处理效果的影响

通过分别研究热活化和碱活化 $K_2S_2O_8$ 对处理效果的影响,获得了最佳的活化温度和活化pH。在实际黑液中由于同时有余热和余碱,因此进一步研究了在最佳活化温度和最佳活化pH条件下,热碱协同活化 $K_2S_2O_8$ 对处理效果的影响,结果如图8、图9所示。

由图8可知,当温度为70℃,pH为11.0时,处理100 min,COD去除率最高,达到94.6%,明显高于单独热活化或者碱活化作用时的COD去除率;同样,由图9可知,处理150 min时,色度去除率达到96.5%,处理200 min时,色度去除率达到最大值96.6%,这也明显高于单独热活化和碱活化时的色度去除率,这说明热碱协同活化有利于黑液中COD和色度的去除。

Zhihui HUANG等^[30]研究发现,热碱协同活化PS能显著加快有机物2-甲氧基酚(MOP)的降解,当

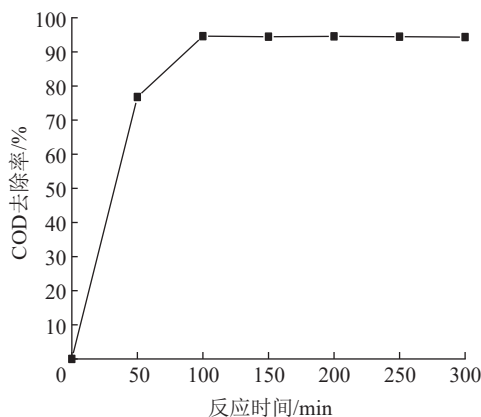


图8 热碱协同活化对COD去除的影响

Fig. 8 Effects of synergistical thermal and alkaline activation on COD removal

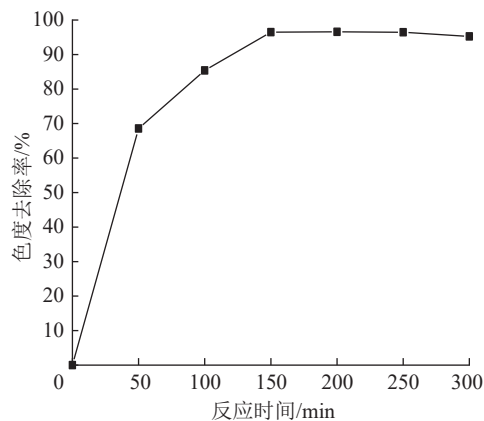


图9 热碱协同活化对色度去除的影响

Fig. 9 Effects of synergistical thermal and alkaline activation on chroma removal

温度为80℃、pH=12时,20 min内MOP能够快速降解93.8%,均明显高于热、碱单独活化PS时对MOP的降解率。已有研究表明:温度和pH对 $SO_4^{\cdot-}$ 转化成 $HO\cdot$ 具有重要影响,当pH<7时,PS活化产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 起主导作用,当pH=9时,PS活化能同时产生 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$,当pH=12时,PS活化产生的 $HO\cdot$ 起主导作用^[14]。

2.6 热碱协同活化 $K_2S_2O_8$ 对黑液中特征污染物果胶的去除效果

一般棉短绒中纤维素的质量分数在90%以上,此外还含有超过1%的果胶。为了分析 $K_2S_2O_8$ 对黑液中高分子有机污染物的分解去除情况,以黑液中果胶为目标污染物,在最佳活化温度和最佳活化pH条件下,考察了热碱协同活化 $K_2S_2O_8$ 对黑液中特征

污染物果胶的去除效果,结果如图10所示。

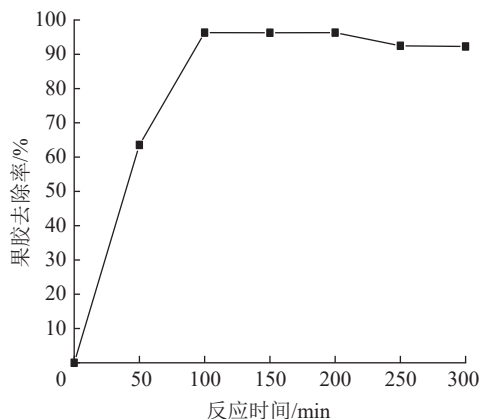


图10 热碱协同活化对黑液中果胶去除的影响

Fig. 10 Effects of synergistical thermal and alkaline activation on pectin removal from black liquor

由图10可见,当温度为70℃,pH=11.0,添加50 mL 2.0 mmol/L的 $K_2S_2O_8$ 100 min后,黑液中果胶的去除率达到最大值96.3%,可见热碱活化 $K_2S_2O_8$ 对黑液中的大分子有机污染物分解去除效果明显。

2.7 自由基 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 氧化分解作用识别

$K_2S_2O_8$ 是一种不对称的强氧化剂,能够被活化产生 $HO\cdot$ 和 $SO_4^{\cdot-}$ 。理论上 $SO_4^{\cdot-}$ 较 $HO\cdot$ 有更高的氧化还原电位,且 $SO_4^{\cdot-}$ 的存活期比 $HO\cdot$ 的存活期要长,因此 $SO_4^{\cdot-}$ 较 $HO\cdot$ 更有利于有机污染物的高效去除^[14-15]。但由于实际废水的组分非常复杂,且共存着很多未知干扰离子,因此会对 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 的氧化效率和贡献产生各种影响^[31]。因此,本研究分别以乙醇作为 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 的共同猝灭剂、叔丁醇作为 $HO\cdot$ 的单独猝灭剂^[32-33],深入分析了热碱活化 $K_2S_2O_8$ 产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 在去除黑液中COD的作用。按照 $K_2S_2O_8$ 活化产生 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 的比例,分别向200 mL的待处理溶液中添加15 mL 4 mol/L的乙醇溶液和叔丁醇溶液(保证添加的乙醇和叔丁醇是过量的,能够足够猝灭 $K_2S_2O_8$ 活化产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$)。在温度为70℃,pH=11.0,反应时间为300 min的条件下进行实验,结果如图11所示。

由图11可见,对于没有添加猝灭剂的情况,COD去除率为96.5%;添加了猝灭剂乙醇后,COD去除率仅为13.5%;添加了猝灭剂叔丁醇后,COD去除率为33.7%。实验结果表明,热碱协同活化 $K_2S_2O_8$ 处理黑液时, $SO_4^{\cdot-}$ 对COD去除率的贡献值约为

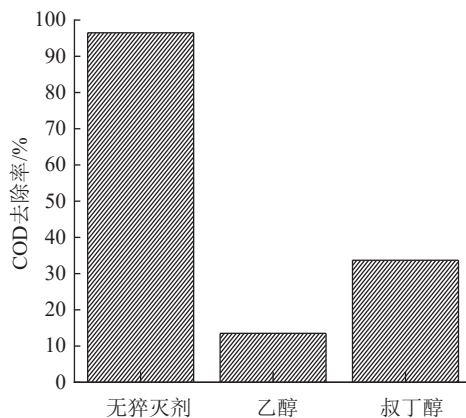


图11 自由基 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $HO\cdot$ 在去除COD过程中的作用识别

Fig. 11 The recognition of COD removal by sulfate radical and hydroxyl radical

40.6%, $HO\cdot$ 对COD去除率的贡献值约为59.4%。虽然 $SO_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位和存活期均明显高于 $HO\cdot$,但在本实验条件下,在对污染物的去除过程中, $HO\cdot$ 较 $SO_4^{\cdot-}$ 的贡献要大^[23,34-36]。

3 结论

(1)对于COD为0~200 mg/L的低量程组和COD为0~2 000 mg/L的高量程组,溶液样品中 $K_2S_2O_8$ 含量与COD均存在较好的线性关系。对于低量程组, $y=36.293\ 5x-0.054\ 3$, $R^2=0.999\ 9$;对于高量程组, $y=45.753\ 1x+1.157\ 2$, $R^2=0.999\ 6$ 。其中, y 代表COD值, x 代表 $K_2S_2O_8$ 质量浓度, R 为相关系数。本研究黑液样品体系的COD,均已按照上述线性方程扣除了残留 $S_2O_8^{2-}$ 对COD测定的干扰。

(2)当黑液温度为70℃,pH=11.0时,1 L黑液中添加50 mL 2 mmol/L的 $K_2S_2O_8$,COD、色度、果胶的去除率分别可达到94.6%、96.5%和96.3%。初步的研究表明,利用黑液的余热余碱活化过硫酸盐,可实现黑液COD和色度的高效、低成本去除。

(3)自由基猝灭实验结果表明,在本实验条件下, $SO_4^{\cdot-}$ 对COD去除率的贡献值约为40.6%, $HO\cdot$ 对COD去除率的贡献值约为59.4%, $HO\cdot$ 的氧化分解作用大于 $SO_4^{\cdot-}$ 。

参考文献

- [1] 杨宗栋.精制棉废水中 COD_{Cr} 和色度治理方案的优化——以江苏如东某精制棉企业为例[D].南京:南京农业大学,2010.
YANG Zongdong. Selection and optimization of control technics in COD_{Cr} and colority of the refined cotton wastewater treatment pro-

- cess in a refined cotton enterprise in rudong, Jiangsu Province [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2010.
- [2] 张美怡, 冉春秋, 于湘永, 等. 粉煤灰处理精制棉黑液及微观结构分析[J]. 环境工程, 2018, 36(3): 54-58.
- ZHANG Meiyi, RAN Chunqiu, YU Xiangyong, et al. Treatment of refined cotton black liquor by acid modified fly ash and its micro-structure analysis [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(3): 54-58.
- [3] 乔淇, 何强, 冉春秋. 精制棉废水处理技术进展研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(12): 109-112.
- QIAO Qi, HE Qiang, RAN Chunqiu. Review on treatment technologies for refined cotton wastewater [J]. Environmental Science Management, 2014, 39(12): 109-112.
- [4] 于钰, 叶正芳, 赵泉林. 酸析法预处理精制棉黑液研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2011, 43(s1): 208-212.
- YU Yu, YE Zhengfang, ZHAO Quanlin. Study on the pretreatment of black liquor produced from refined cotton production by acidification [J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2011, 43(suppl.1): 208-212.
- [5] 赵旭, 赵泉林, 孟庆, 等. 酸析-活性炭纤维吸附预处理精制棉黑液[J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 1017-1023.
- ZHAO Xu, ZHAO Quanlin, MENG Qing, et al. Pretreatment of black liquor from refined cotton production by acidification and adsorption using activated carbon fiber [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(3): 1017-1023.
- [6] 于钰, 叶正芳, 赵泉林. 酸析-混凝-微电解组合工艺预处理精制棉黑液研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2011, 47(6): 1116-1120.
- YU Yu, YE Zhengfang, ZHAO Quanlin. Research on the pretreatment of black liquor produced from refined cotton production by acidification-coagulation-micro-electrolysis [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2011, 47(6): 1116-1120.
- [7] 王庆, 丁原红, 任洪强, 等. 棉浆废水色度的预处理试验研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(5): 27-30.
- WANG Qing, DING Yuanhong, REN Hongqiang, et al. Research on the pretreatment of chroma in the wastewater of cotton pulp [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(5): 27-30.
- [8] 王铮, 张静萱, 李润青, 等. 超声-光化学氧化法处理精制棉废水[J]. 火炸药学报, 2013, 36(2): 76-81.
- WANG Zheng, ZHANG Jingxuan, LI Runqing, et al. Treatment of wastewater from refined cotton production by using US+UV/H₂O₂ process [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2013, 36(2): 76-81.
- [9] 赵霞, ISMOILOV B, 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, 44(4): 7-10.
- ZHAO Xia, ISMOILOV B, LI Yabin, et al. Research status and new progress of advanced oxidation technology for wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(4): 7-10.
- [10] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44: 2577-2641.
- [11] KOMTCHOU S, DIRANY A, DROGUI P, et al. Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes [J]. Water Research, 2017, 125: 91-103.
- [12] SIRÉS I, BRILLAS E, OTURAN M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review [J]. Environmental Science Pollutant Research, 2014, 21: 8336-8367.
- [13] 谷得明, 郭昌胜, 冯启言, 等. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术及其在环境治理中的应用[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2489-2508.
- GU Deming, GUO Changsheng, FENG Qiyang, et al. Sulfate radical-based advanced oxidation processes and its application in environmental remediation [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2489-2508.
- [14] WANG Jianlong, WANG Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.
- [15] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 41-62.
- [16] POZA-NOGUEIRAS V, ROSALES E, PAZOS M, et al. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts. A review [J]. Chemosphere, 2018, 201: 399-416.
- [17] 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.
- [18] 吴丹, 苏冰琴, 宋秀兰, 等. 紫外光激活过硫酸盐处理含吡啶有机废水的研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(12): 31-34.
- WU Dan, SU Bingqin, SONG Xiulan, et al. Research on the treatment of organic wastewater containing pyridine by ultraviolet light-activated persulfate process [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(12): 31-34.
- [19] 李娜, 李小明, 杨麒, 等. 微波/活性炭强化过硫酸盐氧化处理垃圾渗滤液研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 91-96.
- LI Na, LI Xiaoming, YANG Qi, et al. Landfill leachate treatment by microwave-enhanced persulfate oxidation process using activated carbon as catalyst [J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 91-96.
- [20] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生[J]. 环境科学, 2018, 39(4): 1661-1667.
- JIANG Mengdi, ZHANG Qingyue, JI Yuefei, et al. Degradation of triclosan by heat activated persulfate oxidation [J]. Environmental Science, 2018, 39(4): 1661-1667.
- [21] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版. 北京: 中国

- 环境科学出版社, 2002: 89-91.
- State Environmental Protection Administration of China. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater [M]. Fourth edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 89-91.
- [22] 庞荣丽, 张巧莲, 郭琳琳, 等. 水果及其制品中果胶含量的比色法测定条件优化[J]. 果树学报, 2012, 28(2): 302-305.
- PANG Rongli, ZHANG Qiaolian, GUO Linlin, et al. Study on the colorimetry determination conditions of pectin in fruits and derived products [J]. Journal of Fruit Science, 2012, 28 (2) : 302-305.
- [23] ZHAO Dan, LIAO Xiaoyong, YAN Xiulan, et al. Effect and mechanism of PS activated by different methods for PAHs removal in soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254/255: 228-235.
- [24] 曾晓岚, 黄永周, 张玉, 等. 过硫酸盐对有机废水 COD_{Cr} 测定的干扰及消除[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(12): 79-86.
- ZENG Xiaolan, HUANG Yongzhou, ZHANG Yu, et al. Elimination of persulfate interference in determination of COD_{Cr} in organic wastewater [J]. Journal of Chongqing University, 2017, 40 (12) : 79-86.
- [25] WEI Zongsu, VILLAMENA F A, WEAVERS L K. Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of PS: An in-situ EPR spin trapping study [J]. Environmental Science Technology, 2017, 51: 3410-3417.
- [26] YANG S Y, WANG P, YANG X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat UV and anions with common oxidants: PS, PMS and hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 552-558.
- [27] YANG Y, PIGNATELLO J J, MA J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 2344-2351.
- [28] 章晋门, 卢钧, 刘晓琛, 等. 过硫酸盐氧化处理含萘磺酸废水[J]. 环境科学, 2020, 41(9): 4133-4140.
- ZHANG Jinmen, LU Jun, LIU Xiaochen, et al. Treatment of wastewater containing naphthalene sulfonic acid by persulfate oxidation [J]. Environmental Science, 2020, 41(9): 4133-4140.
- [29] LIANG Chenju, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated PS [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48: 472-475.
- [30] 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: 122-411.
- [31] LIANG Chenju, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [32] WANG Jiejie, DING Yalei, TONG Shaoping. Fe-Ag/GAC catalytic persulfate to degrade acid red 73 [J]. Separation & Purification Technology, 2017, 184: 365-373.
- [33] JI Fei, LI Chaolin, WEI Xiyu, et al. Efficient performance of porous Fe_2O_3 in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decolorization of rhodamine B [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 434-440.
- [34] CHENG Min, ZENG Guangming, HUANG Danlian, et al. Efficient degradation of sulfamethazine in simulated and real wastewater at slightly basic pH values using Co-SAM-SCS/ H_2O_2 , Fenton-like system [J]. Water Research, 2018, 138: 7-18.
- [35] 徐西蒙, 宗绍燕, 刘丹. 钢渣碱活化过硫酸盐降解双酚 A [J]. 中国环境科学, 2019, 39(7): 2889-2895.
- XU Ximeng, ZONG Shaoyan, LIU Dan, et al. Bisphenol A degradation by base-activated persulfate using steel slag [J]. China Environmental Science, 2019, 39(7): 2889-2895.
- [36] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, LATORRE J, et al. Application of activated persulfate for removal of intermediates from antipyrine wastewater degradation refractory towards hydroxyl radical [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 306: 228-235.
- [作者简介] 冉春秋(1976—), 博士, 副教授。电话: 13591389940, E-mail: rancq@dlnu.edu.cn。
- [收稿日期] 2021-12-09(修改稿)