

摘要

自抗生素被发现以来，人类对抗生素的使用越来越广泛。由此引发的各种水资源污染问题也逐渐严重。应对水资源抗生素污染有各种各样的手段，如化学降解、物理吸附和生物降解等，其中化学降解在工业上应用日益广泛。该文主要介绍了化学降解中的活化过硫酸盐法，较于 Fenton 降解法，活化过硫酸盐法是一种新型的更有效化学降解方式，它的基本思想是：采取多种活化技术，将反应活性较低过硫酸盐和过二硫酸盐转化为硫酸根自由基，利用硫酸根自由基的强氧化性对抗生素分解矿化，使之成为无毒或毒性较小的小分子化合物，比较了不同催化剂活化过硫酸盐法的降解效率，为催化剂的选用提供合理建议。

关键词：过硫酸盐；磺胺类抗生素；喹诺酮类抗生素；头孢类抗生素

Abstract

Since the discovery of antibiotics, human use of antibiotics has become more and more widespread. All kinds of water resources pollution problems caused by this are becoming serious. There are various ways to deal with antibiotic pollution in water resources, such as chemical degradation, physical adsorption and biodegradation, among which chemical degradation is increasingly widely used in industry. This paper mainly introduces the activated persulfate process in chemical degradation. Compared with Fenton degradation process, activated persulfate process is a new and more effective chemical degradation method. Its basic idea is as follows: A variety of activation techniques were used to convert persulfate and perdisulfate with low reactivity into sulfate free radicals. The strong oxidation of sulfate free radicals was used to decompose and mineralize antibiotics, making them into non-toxic or less toxic small molecular compounds. The degradation efficiency of activated persulfate by different catalysts was compared, which provided reasonable suggestions for the selection of catalysts.

Key words: Persulfate; Sulfonamides antibiotics; Quinolones antibiotics; Cephalosporin antibiotics

目录

摘要	1
Abstract	3
1 引言	5
2 过硫酸盐氧化法	5
2.1 过渡金属离子活化过一硫酸盐	6
2.1.1 钴离子活化过一硫酸盐	6
2.1.2 铁离子活化过一硫酸盐	7
2.2 紫外光活化过一硫酸盐	8
2.3 半导体光催化活化过一硫酸盐	8
2.4 碳材料活化过二硫酸盐	9
3 常见抗生素的去除研究	9
3.1 磺胺类抗生素	9
3.1.1 磺胺类抗生素简介	9
3.1.2 降解磺胺甲恶唑 (SMZ) 过硫酸盐法催化技术对比 ..	10
3.1.3 催化剂性能比较	10
3.2 喹诺酮类抗生素	11
3.2.1 喹诺酮类抗生素简介	11
3.2.2 降解环丙沙星 (CIP) 过硫酸盐法催化技术对比	11
3.2.3 催化剂性能比较	12
3.3 头孢类抗生素	12
3.3.1 头孢类抗生素简介	12
3.3.2 降解头孢氨苄 (CFX) 过硫酸盐法催化技术对比	13
3.2.3 催化剂性能比较	13
4 结论与展望	14
5 参考文献	15

1 引言

水对于人类的健康至关重要，我国存在着严重的水资源污染问题，河流水污染主要由于部分企业的乱排乱放，湖泊水污染主要为富营养化，此外，我国地下水污染的问题也相当严重，超过 50%的地下水资源被污染；农村饮用水问题也比较严重，有研究表明，农村饮用水近半数达不到水质要求^[1]。

1940 年后，抗生素由于种种原因得到了大量关注并因此而急速发展，不同国家都针对不同的菌种进行了大量的研究，生产了大量的抗生素，如今我国也成为了抗生素生产大国，由于抗生素污染给环境和人民健康带来了风险，我国开始对抗生素污染的废水等处理进行了大量的研究，并取得了显著的进展，但由于成分复杂，化学需氧量高等原因处理困难，工业上采用物理化学法、生物法、高级氧化法以及它们的联合处理法来降解抗生素废水。抗生素属于生物难降解物质^[2]，可长期存在于生态环境中，对生态环境和我们的生产生活的危害有：1.微生物的耐药性加强；2.影响我们的人类健康；3.危害水生生物的繁殖和成长；4.影响植物的生长。

过硫酸盐氧化法属于高级氧化法，通过多种不同的活性方式，包括过渡金属离子、紫外线、超声波、光催化和非金属催化，我们能够将过硫酸盐转变为具有较强的氧化性的硫酸根自由基，这种新颖而又高效的处理技术正受到越来越多人的关注。

2 活化过硫酸盐氧化法

高级氧化技术（AOPs），以产生具有强氧化能力的自由基为特点，通过多种不同的反应方式和催化剂的作用下，使难降解的大分子有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质，根据其自由基种类的不同，可分为活化过硫酸盐氧化法和 Fenton 氧化法。

Fenton 法早在十九世纪九十年代就被发现。Fenton 氧化法原理是氧化剂 H_2O_2 在亚铁离子 Fe^{2+} 存在时会快速活化，产生羟基自由基。羟基自由基凭借着其较高的氧化还原电位可以氧化大部分的有机物，同时亚铁离子 Fe^{2+} 活化 H_2O_2 产生的铁离子

Fe^{3+} 可以再次反应生成 Fe^{2+} 。传统 Fenton 氧化可以在常温下发生，生成羟基自由基快，反应迅速，由于羟基自由基的标准电位足够高，使其可以处理绝大部分有机物；其次 Fenton 的反应所需材料较为常见，原材料成本低。这些优点使 Fenton 法在废水处理中得到了广泛应用。同时 Fenton 法也存在着需要较低 pH 环境下进行，亚铁离子和 H_2O_2 的浓度和比例对处理结果影响大的缺点。过硫酸盐（PS）降解法由于其产生的硫酸根自由基的标准还原电位高于羟基自由基，且硫酸根自由基的半衰期更长，可以加长在水中与污染物的反应持续时间，更加高效的分解矿化水中的有机污染物。

并且过硫酸盐降解法的 pH 范围更广，反应适应性好于多 pH 更敏感的 Fenton 法，因此过硫酸盐降解法相比于 Fenton 法，具有更好的环境适应性，更高效的反应，更加稳定。

活化过硫酸盐氧化法是一种新兴且高效的处理技术，过硫酸盐在多种活化方式下可以生成有强氧化性的硫酸根自由基，活化方式如过渡金属离子活化、紫外光活化、超声波活化、半导体光催化活化、非金属活化。活化过硫酸盐氧化法具有原料性质稳定，固体状氧化剂易于储存、运输的优点，但存在降解反应后的硫酸根产生过多、中间产物过多等缺点。

常见的过硫酸盐有过一硫酸盐（PMS）和过二硫酸(PDS)。其中 PMS 分子是非对称的，其过氧键的键长为 1.497 埃^[3]。由于 PMS 和水接触会迅速分解为氧气和硫酸盐，因此工业上并不存在 PMS 单剂，通常工业上是将 PMS 与硫酸氢钾、硫酸钾结合制成复合盐 Oxone。Oxone 分子量为 614.76，易溶于水，常温下呈白色粉末固体，其有效成分为 KHSO_5 ，相比于 PMS 单剂，其更加稳定，易于安全储存，在避光、干燥的条件下有效期长达两年^[4]，PMS 活化产生硫酸根自由基的氧化还原电位达到 2.5-3.1V^[5]，PMS 活化的方式也是多种多样，其活化方式主要有过渡金属离子活化 PMS、紫外光活化 PMS、半导体光催化活化 PMS 等。

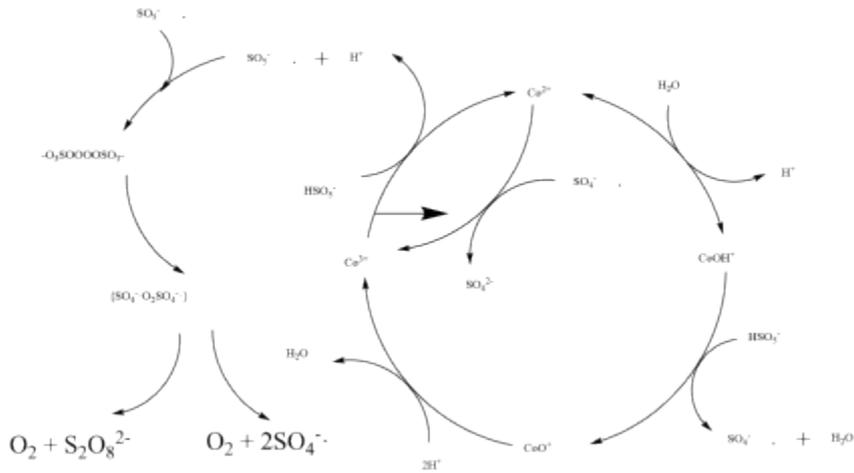
PDS 分子是对称结构，其过氧键键长为 1.460 埃。由于键长较 PMS 短，所需的解离能更低，更容易活化分解。同时 PDS 稳定性高，易溶于水，更适合在水中使用。由于 PDS 更具备光敏性，也适合于光催化。PDS 的活化方式也是多种多样的，其大体上和 PMS 的活化方式比较类似，同时碳催化剂因其高表面积和丰富的催化部分的特点在活化过二硫酸盐有不同的研究价值。

2.1 过渡金属离子活化过一硫酸盐（PMS）

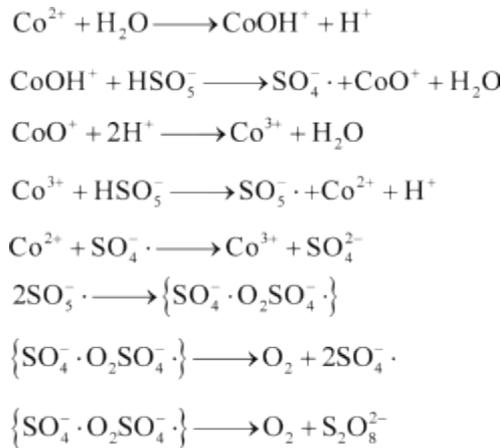
随着科学家们对过渡金属离子活化 PMS 的研究越来越多，这种方法具有不受光源、热源等外部能源的影响，而且在室温条件下也能够迅速完成，受到越来越多的重视。

2.1.1 钴离子活化过一硫酸盐（PMS）

通过二价钴离子 (Co^{2+}) 等过渡金属离子可以活化过一硫酸盐产生硫酸根自由基, 其产生机理如下图所示:



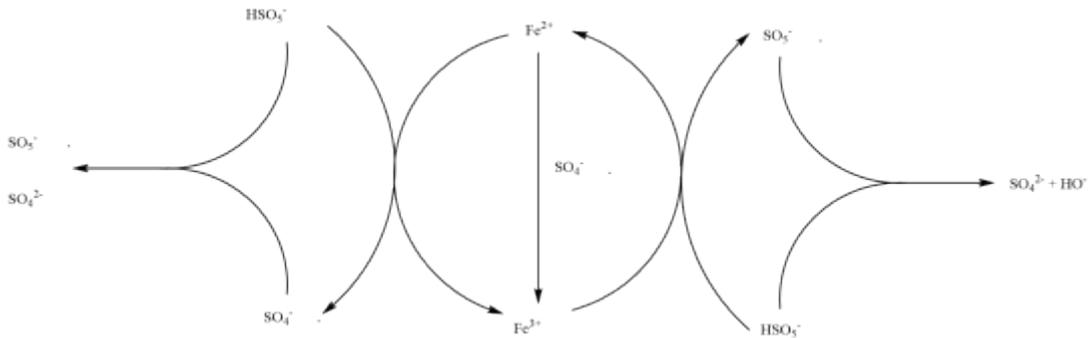
通过一个链式反应，PMS 被二价钴离子催化，产生硫酸根自由基，随后二价钴离子被氧化成三价钴离子，而这些三价钴离子又会被 PMS 还原回原来的二价钴离子，从而形成一个完整的催化循环，最终使得 PMS 完全活化分解。经过精心设计，这种体系能够通过使用极少量的二价钴离子来获得出色的结果。该体系反应式^[6]如下：



2.1.2 铁离子活化过一硫酸盐（PMS）

由于钴元素产生废水成分复杂，其仍存在较大隐患。近年来，随着铁元素的储量增加、环境友好性提高、易于分离性增强，以及可以通过磁场快速分离等优势，

人们对铁系氧化物催化活化 PMS 的研究也取得了长足的进步。其反应机理如下图所示：

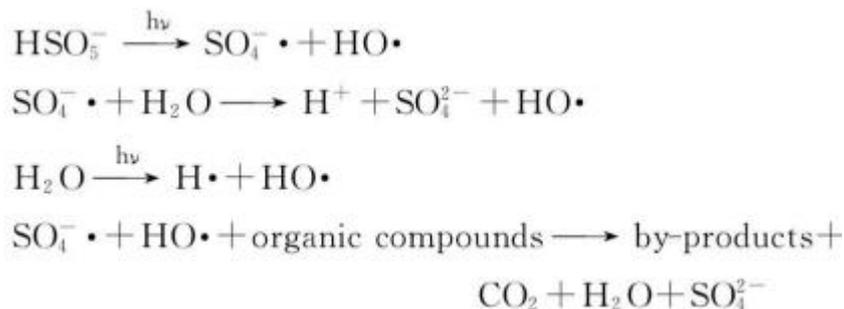


首先二价铁离子和 PMS 反应生成三价铁离子和硫酸根自由基，而 PMS 的过硫酸根离子又能使三价铁离子得到电子形成二价铁离子，从而形成一个循环，可以不断地产生硫酸根自由基和羟基自由基。强氧化能力的羟基自由基或硫酸根自由基使难降解的大分子有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质。

2.2 紫外光活化过一硫酸盐（PMS）

由于紫外线辐射强的光谱特性，它的辐照强度介于 300~1200kJ/Einstein 之间，因此，紫外线被广泛应用于活化多种氧化物，如过氧化氢、氧化亚铁、氧化钛。近期，研究人员通过使用紫外线来激发 PMS，释放出大量的硫酸根自由基和羟基自由基。

通过紫外线的作用，PMS 可以被大幅度地改变，特别是当它们暴露于 254nm 波长时，大部分的有效能量就被聚焦于此。这种改变的原因是，当氧原子被暴露于紫外线的作用时，它们的原子轨道就会被激发，从而导致氧原子的振动，最终形成硫酸根自由基和羟基自由基，反应式如下：



2.3 半导体光催化活化过一硫酸盐 (PMS)

PMS 作为一种氧化剂，在光催化的过程中可以作为电子受体参与到反应中：过硫酸氢根离子接受一个电子可以生成硫酸根自由基和羟基自由基；过硫酸氢根离子还可以和空穴作用生成过硫酸根自由基，再由此生成硫酸根自由基^[7]。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/435142133334011134>