

# 过氧化钙强化过硫酸钠修复有机污染土壤

钱赵秋

上海建工环境科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v7i7.2153

**[摘要]** 历年来,我国经济的高速发展以及城市化进程加快,促进了城市化布局和经济产业结构优化升级,从而导致了大批工业企业的搬迁、转产或者关停的有机物污染场地<sup>[1]</sup>,这些场地重新规划为居民住宅和商办用地,遗留的污染对未来居民健康带来严重的危害与风险,场地中存在的潜在高风险有机污染物严重威胁人体健康和环境安全,已经成为目前社会急需解决的土壤环境问题。当前我国土壤污染日益严重,尤其是有机物污染土壤。本文主要就有机污染土壤氧化修复、过氧化钙强化过硫酸钠修复的机理以及应用展望分析。

**[关键词]** 有机物污染; 过氧化钙; 强化氧化作用

中图分类号: X131 文献标识码: A

organic contaminated soil by calcium peroxide enhanced sodium persulfate

Zhaoqiu Qian

Shanghai Construction Environmental Technology Co.,LTD

**[Abstract]** Over the years, China's rapid economic development and accelerated urbanization process, as well as the optimization and upgrading of urbanization layout and economic and industrial structure, have led to the relocation, production conversion or closure of a large number of organic pollution sites of industrial enterprises<sup>[1]</sup>. These sites or many of them have been re-planned for residential and commercial land, and the pollution left over from the sites has brought serious hazards and risks to the health of future residents. Potential high risk organic pollutants in the site seriously threaten human health and environmental safety, and have become a soil environmental problem urgently needed to be solved. At present, soil pollution is becoming more and more serious in our country, especially the soil polluted by organic matter. In this paper, the mechanism and application prospect of oxidation remediation of organic contaminated soil and calcium peroxide enhanced sodium persulfate remediation were analyzed.

**[Key words]** Organic pollution; Calcium peroxide; Enhanced oxidation

含有机污染的场地的修复技术中,化学氧化修复技术因具有工期短、效果快、成本较低等优点<sup>[2,3]</sup>成为现如今研究热门。目前市场上常用于有机污染土壤修复的化学氧化剂芬顿试剂、高锰酸钾、过硫酸钠、过氧化钙等,在强酸性条件下,芬顿试剂会短时间内产生大量OH并释放巨大的热量容易造成施工事故,而在较中性的环境下又会发生歧化反应,聚集大量氧气堵塞注药井周围的细孔<sup>[4]</sup>。高锰酸钾药剂的颜色具有辨识度且比较突出,肉眼上看很容易引起地下水的水质问题,与此同时,进入到水体中会发生化学反应,同时生成沉淀物造成堵塞,以及可能会影响原始土壤的疏通畅通。过硫酸盐作为一种很高效的化学氧化药剂,但是降解有机污染物的同时会产生硫酸盐,可能造成二次环境污染,且在土壤中残留高浓度的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,增加额外的修复费用<sup>[5,6]</sup>。

过氧化钙是一种既有释氧性亦有氧化性的药剂,与芬顿试剂、高锰酸钾、过硫酸钠等强氧化剂相比,过氧化钙能够适应土壤的pH值范围广、本身及其产物无毒、半衰期较短,以及原材料成本低廉、易获取、对环境基本无损害,被认为是一种很适合于污染土壤修复的氧化药剂<sup>[7]</sup>。关于过氧化钙能够在实际修复施工过程中能广泛被应用推广,为此,本文就过硫酸钠氧化作用机理、过氧化钙氧化作用机理、过氧化钙强化过硫酸钠修复有机污染土壤方面的作用机理,展望了其研究方向,以期能够为过硫酸钠药剂修复有机污染土壤贡献一些技术方面的贡献与参考。

## 1 过硫酸钠修复有机污染土壤机理

目前现有高级氧化修复技术是通过反应产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )对有机污染物进行降解,但是羟基自由基实际存在时间

较短,少于1微秒造成利用率较低、只作用于部分特定的有机物等限<sup>[8]</sup>。过硫酸盐氧化进行催化氧化是目前工程实施过程中的常用的一种氧化技术,过硫酸盐( $S_2O_8^{2-}$ )或过一硫酸盐( $HSO_5^-$ )本身自有的双氧键(-O-O-)在外催化作用下通过自由基链式反应生成的 $SO_4^{\cdot-}$ 具有更强氧化活性的,可以氧化大部分的有机污染物甚至彻底氧化成 $CO_2$ 和 $H_2O$ ,且存在时间较长(4s)、pH值适用范围较广和不挥发等特点<sup>[9-10]</sup>。硫酸根离子与有机物发生化学反应的过程跟羟基离子类似,大抵上分为三种方式,一是反应的摄取,二是化学反应的加成,三是化学反应的转移。

硫酸根离子可以与大部分有机污染物发生反应,其中包括含C=C双键或者具有苯环的有机物、脂肪烃和芳烃类有机物等,但是较难氧化像正构烷烃、多环芳烃、饱和烃和卤代烃链烷烃等有机物<sup>[11-12]</sup>。但是经活化过的过硫酸盐能与前面提到的的烃类之间较难产生化学反应与其中的有机污染物。研究发现,土壤中存在的 $Cl^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 等这些无机离子可能与有机污染物竞争 $SO_4^{\cdot-}$ ,从而降低土壤修复效果<sup>[13-14]</sup>,3种无机阴离子共同存在时,其间交互作用显著,抑制的显著性大小依次 $Cl^- > CO_3^{2-} > HCO_3^-$ <sup>[15]</sup>。

## 2 过氧化钙修复有机污染土壤机理

$CaO_2$ 目前是作为一种较新的富有多种功能的带有氧化性质的无机材料,常温下颜色为白色,粉末状或者颗粒状居多,无味、无毒,较难溶于水,但是在遇到水可以持续释放氢气,反应成氢氧化钙,常温下较稳定,若加热到两百多度状态,开始产生氢气和氧化钙。

$CaO_2$ 是一种相比过氧化氢( $H_2O_2$ )更有优势的 $H_2O_2$ 来源,被认为是固态 $H_2O_2$ <sup>[16]</sup>,投入到土壤环境中与水发生反应缓慢地释放出分子氧和 $H_2O_2$ <sup>[17]</sup>,最大产生量约为 $0.47gH_2O_2/gCaO_2$ : $CaO_2+2H_2O=Ca(OH)_2+H_2O_2$ ;  $2CaO_2+2H_2O=2Ca(OH)_2+O_2$

当土壤被有机污染物污染后,土壤中的酸碱度出现酸性的状态时, $CaO_2$ 不仅可以调节土壤的酸碱度,而且这个过程没有毒性物质产生。 $CaO_2$ 的难溶于水中,这样就可以在水中持续的释放 $H_2O_2$ 来起到催化的氧化反应,不过常规情况下也能调节酸碱度,控制土壤中的 $H_2O_2$ 的发生以及发生速度,其中当土壤中的酸碱度低于8.0时,过氧化钙在土壤中释放 $H_2O_2$ 的速度会相对较快,可能造成 $H_2O_2$ 的拥堵现象,来不及消耗,并发生自身的内耗;当酸碱度高于8.0时, $CaO_2$ 释放的 $H_2O_2$ 会相对较少。因此可以在实际过程中通过控制酸碱度大小控制氧化剂的消耗。

有机污染土壤修复时,投加过氧化钙促进化学氧化的作用,主要分为三类,一是化学反应氧化作用,二是物理作用,三是土壤中微生物的降解。

(1) 化学反应氧化作用:过氧化钙在修复有机污染土壤的时候好处是可以不用一直添加氧化剂,通过遇到水的作用持续释放出 $H_2O_2$ 可以对土壤中的铁矿物等物质,与之产生化学反应从而产生自由基( $\cdot OH$ )或( $O_2^{\cdot-}$ ),依靠这些自由基分解掉土壤中的有机污染物。自由基一般都具有很强的氧化能力,其氧化能力仅次于 $F_2$ ,氧化反应产生的电位可以达到2.8V,它的化学氧

化分解直接分解成小分子生物。

(2) 物理包裹:利用过氧化钙投入土壤时,遇水反应产生的氢氧化钙物质,该物质具有吸附作用从而达到吸附污染物,不断地吸附后将污染物包裹住,这样就降低了污染物在土壤中的迁移性以及污染物的对外的毒性,这样也就能达到预计的修复效果。

(3) 微生物的生物降解:在常温状态下,过氧化钙较为稳定,遇水难溶,在此状态下,它可以一直在土壤中释放分子氧,土壤中的微生物能依靠此分子氧作为能源,同时将土壤中的污染物作为碳源,通过微生物的作用将有机污染物进行消耗分解。

## 3 过氧化钙强化过硫酸钠修复有机污染土壤

过氧化钙在土壤中最活跃的酸碱度为8的时候,随着修复施工的进行,时的土壤的酸碱度出现变化,若土壤中的酸碱度偏高的情况,会使得土壤中的分子氧加剧释放,会导致分子氧的浪费。因此,在一些土壤首先呈现偏碱性的污染土壤中,单一的使用过氧化钙作为化学氧化药剂的效果有限。最近也有相关的一些研究表明,当过氧化钙与过硫酸钠一起联合投入到污染土壤中,首先,过氧化钙作为一种激活剂促进过硫酸钠,互相促进形成多种自由基( $SO_4^{\cdot-}$ ,  $\cdot OH$ ),该组合极大的提高了这一体系的联合氧化作用。其次,过氧化钙遇到水会产生 $H_2O_2$ ,该物质具备直接氧化性质,直接分解土壤中有有机污染物,并和土壤中的重金属离子催化反应产生更多自由基,直接促进有机物的分解。

过氧化钙主要有三大修复机理,分别是化学氧化、物理作用和生物促进。一是化学氧化,在使用过程中遇水触发其释放过氧化氢,在中性条件下与土壤中的矿物质催化反应,生成羟基自由基,从而可以强化有机物的分解,羟基自由基具有较强的氧化性,氧化还原点位较高,能够通过苯环作用加成或者其他结构上形成强烈的活性的化合物,羟基自由基具有较强的电子能,能够使有机物中的氢原子,生成游离状离子,使得有机物被进一步分解,羟基自由基抢夺有机物本身的电子,使得自身被还原为羟基自由基。二是物理作用,过氧化钙在使用时候,遇水会产生氢氧化钙,会吸附其中的污染物,通过不断地释放吸附有机物,最后使得土壤中的污染物的迁移性降低、以及毒性降低。三是生物促进,过氧化钙的溶解性较差,在土壤中能够长时间作用,产生分子氧,能够作为土壤中微生物的能源,以目标污染物为碳源,进行分解。

Abraham等人的研究发现当土壤中酸碱度为8时,过氧化钙能促进芬顿化学氧化降解土壤中总石油烃污染物。吴昊等人的研究发现,当过氧化钙/过硫酸钠的用量(质量比)为1/5时,养护反应达到七天及以后,土壤中的有机污染物总石油烃去除比率达到67.4%,该过程不需要添加额外的激活剂,反应后土壤通常都会保持在中性左右,此种施工方法目前在国外已经出现,将过硫酸盐与过氧化钙按照一定的比例作用于土壤与地下水的药剂,只是目前国内还没有展开大规模的工程应用。

## 4 结语

过氧化钙溶于水产 $H_2O_2$ ,并在中性的环境条件下,利用土壤中的自由离子,与之反应产生更多且多样化的自由基,以此使得土壤中的有机污染物被去除分解,像高锰酸盐、过硫酸盐等这些强氧化药剂,本身产品就极具危险且不易运输保存,但是过氧化钙就比较温和,能够大面积推广使用,对土壤本身的破坏性也小,产品本身也比较干净不会对土壤造成二次污染。此外,过氧化钙可以为土壤中的微生物提供能源,侧面进一步加强有机污染土壤的修复治理工作,通过土壤中的微生物反应。目前,随着多种类多领域的协同发展,纳米改性材料技术也适用于土壤治理,较之前的过氧化钙生产过程中,不仅颗粒大,且在修复过程中溶解于水效果也不好等这些不利问题,均得到有效改良,因此在未来有机污染土壤修复治理过程中,使用过氧化钙作为氧化药剂也是一种较好的选择,但是迄今为止市场上的工程案例还较少,将之运用于工程还需继续努力。

#### [基金项目]

基于迁移调控的过氧化钙原位修复石油烃效能及强化机制研究(21YF1432500)。

#### [参考文献]

- [1]叶茂,杨兴伦,魏海江,等.持久性有机污染场地土壤淋洗法修复研究进展[J].土壤学报,2012,49(4):803-814.
- [2]苗竹,魏丽,吕正勇,等.原位化学氧化技术在有机污染场地的应用[C].中国环境科学学会学术年会,2015.
- [3]龙安华,雷洋,张晖.活化过硫酸盐原位化学氧化修复有机污染土壤和地下水[J].化学进展,2014,(5):898-908.
- [4]晏井春.含铁化合物活化过硫酸盐及其在有机污染物修复中的应用[D].武汉:华中科技大学,2012.
- [5]杨世迎,陈友媛,胥慧真,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2009,20(9):1433-1438.
- [6]吴昊,孙丽娜,王辉,等.活化过硫酸钠原位修复石油类污染土壤研究进展[J].环境化学,2015,34(11):2085-2095.
- [7]李永涛,赖连珏,岳东.无机阴离子对热活化过硫酸盐体

系中降解MDEA模拟废水的影响[J].环境工程学报,2018,12(3):788-795.

[8]LUO L,LIN S,HUANG H L, et al.Relationships between aging of PAHs and soil properties[J].Environmental pollution, 2012,170:177-182.

[9]陈晓庆.热激发过硫酸盐降解土壤中对硝基苯酚的研究[D].武汉:华中科技大学,2015.

[10]李社锋,王文坦,邵雁,等.活化过硫酸盐高级氧化技术的研究进展及工程应用[J].环境工程,2016,34(9):171-174.

[11]刘红梅,褚华强,陈家斌,等.过硫酸盐在地下水和土壤修复中的应用[J].现代化工,2015,35(4):42-46.

[12]QIAN Y,ZHOU X,ZHANG Y,etal.Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal[J].Chemosphere,2013,91(5):717-723.

[13]张静,周雪飞,钱雅洁.过氧化钙在环境修复应用中的研究进展[J].环境化学,2014,33(2):321-326.

[14]GOI A,VIISIMAA M, TRAPIDO M, et al. Polychlorinated biphenyls- containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides[J].Chemosphere,2011,82(8):1196-1201.

[15]CHEVALIER L. Feasibility of Calcium Peroxide as an Oxygen Releasing Compound in Treatment Walls [J].International Journal of Environment & Waste Management,2008,(3):245-256.

[16]NORTHUP A, CASSIDY D. Calcium peroxide ( $CaO_2$ ) for use in modified Fenton chemistry[J].Journal of Hazardous Materials,2008,152(3):1164-1170.

[17]吴昊,孙丽娜,王辉,等. $CaO_2/Fe_2+$ 活化过硫酸钠对石油类污染土壤的修复效果[J].环境化学,2016,35(4):623-628.

#### 作者简介:

钱赵秋(1992--),男,汉族,江苏靖江人,工程师,硕士研究生,研究方向:污染场地土壤与地下水修复技术研究。