

过硫酸盐在 污染环境修复中的应用

GUOLIUSUANYAN ZAI
WURAN HUANJING XIUFU ZHONGDE YINGYONG

主 编：吴 昊
副主编：孙丽娜

中国环境出版社

过硫酸盐在污染环境修复中的应用

主 编：吴 昊

副主编：孙丽娜

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

过硫酸盐在污染环境修复中的应用/吴昊主编. —北京:
中国环境出版社, 2018.1

ISBN 978-7-5111-3435-6

I. ①过… II. ①吴… III. ①含氧酸—硫酸盐—
应用—环境污染—污染防治—研究 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 304070 号

出 版 人 武德凯
责任编辑 孙 莉
责任校对 尹 芳
封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中献拓方科技发展有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2018 年 1 月第 1 版
印 次 2018 年 1 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 13.5
字 数 240 千字
定 价 45.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

编委会

主 编：吴 昊

副 主 编：孙丽娜

参编人员：王 辉 王晓旭 张 超 郑学昊

吕良禾 蔺 昕 罗 庆 杜丽娜

前 言

随着近三十多年的发展，我国的经济建设取得了令世人瞩目的成就。但是，经济的高速发展，大量有机和重金属污染物进入环境使得水体和土壤遭受污染。根据环境保护部发布的《中国环境质量公告》(2016)，到2015年上半年为止，全国地表水监测的956个国家控制断面(点位)中，符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的Ⅳ类、Ⅴ类占25.6%；劣Ⅴ类占10.3%。《全国土壤污染状况调查公报》显示，全国土壤环境状况总体不容乐观，部分地区土壤污染较重，耕地土壤环境质量堪忧，工矿业废弃地土壤环境问题突出。工矿业、农业等人为活动以及土壤环境背景值高是造成土壤污染或超标的主要原因。全国土壤总的超标率为16.1%，其中轻微、轻度、中度和重度污染点位比例分别为11.2%、2.3%、1.5%和1.1%，污染类型有无机型、有机型以及复合型。

水和土壤是人类赖以生存和发展的物质基础，而日趋严重的污染逐渐成为当前制约经济和社会发展的瓶颈，因此水和土壤环境的修复处理技术也日益成为人们关注的热点问题。污染环境的治理一般可以分为物理法、生物法和化学法，物理法只能将污染物暂时转移，无法从根本上对污染物进行去除；生物法的处理周期较长且较难处理高浓度、高毒性的有机/重金属污染物；综合技术可行性和经济因素，化学法尤其是高级氧化技术是一种合适的选择。

过硫酸盐高级氧化技术可应用于污染水体和土壤环境的修复，近年来，国外在此领域有较快地发展并已有较多的工程应用。而我国应用较晚且目前多处于实验室研究阶段。近年来，关于过硫酸盐的活化方法、与有机污染物（重金属）反应机理等得到了越来越多的关注。

本书在作者博士论文“大连某 TPH 污染场地原位强化过硫酸钠修复技术研究”的基础上，结合博士后工作内容“典型 PAHs/OCPs 复合污染土壤过硫酸盐修复及环境风险研究”编写而成，编著过程中参阅了大量国内外相关文献和书籍。研究工作得到了国家水体污染控制与治理科技重大专项“辽河保护区水生态建设综合示范（2012ZX07202—004）”的大力支持，在此表示感谢。

本书主要由沈阳大学环境学院吴昊、孙丽娜等共同完成。全书由吴昊负责统稿和定稿，孙丽娜、王辉、王晓旭、罗庆、张超、蔺昕、杜丽娜、郑学昊、吕良禾等参与了书稿的写作、整理和文字校对等工作。

感谢沈阳大学区域污染环境生态修复教育部重点实验室全体老师对本书出版的大力支持，感谢中国环境出版社孙莉编辑在本书出版过程中付出的辛勤工作。尽管我们精心编写，但由于作者水平有限，时间仓促，本书可能存在许多疏漏，不足之处在所难免，敬请同行和读者批评指正，作者 E-mail: zhu13mao@163.com。

编 者

2018 年 1 月于沈阳

目 录

1 绪 论	1
1.1 过一硫酸盐 (PMS)	2
1.2 过二硫酸盐 (PS)	3
参考文献	5
2 过硫酸盐化学	7
2.1 过硫酸盐与污染物的反应原理	8
2.1.1 硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)	8
2.1.2 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)	12
2.1.3 二氧化碳自由基 ($\text{CO}_2^{\cdot-}$)	14
2.1.4 超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)	15
2.1.5 重金属	16
2.2 过硫酸盐反应动力学	16
2.2.1 过硫酸盐分解动力学	16
2.2.2 过硫酸盐反应动力学和建模方法	18
2.3 过硫酸盐的检测方法	18
2.4 自由基的检测方法	22
2.4.1 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的检测方法	22
2.4.2 $\cdot\text{OH}$ 的检测方法	30
2.4.3 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的检测方法	33
参考文献	34

3 过硫酸盐活化方法.....	41
3.1 过一硫酸盐活化方法.....	42
3.1.1 金属活化.....	43
3.1.2 无机阴离子.....	46
3.1.3 热活化.....	47
3.1.4 活性炭活化.....	47
3.1.5 电化学活化.....	48
3.1.6 紫外光活化.....	48
3.1.7 碱活化.....	49
3.1.8 微波活化.....	49
3.2 过二硫酸盐活化方法.....	49
3.2.1 热活化.....	50
3.2.2 碱活化.....	54
3.2.3 铁活化.....	58
3.2.4 其他金属活化.....	71
3.2.5 有机物活化.....	72
3.2.6 外加能量活化.....	74
3.2.7 活性炭活化.....	76
3.2.8 氧化剂的联用.....	78
参考文献.....	79
4 过硫酸盐处理污染物.....	91
4.1 过硫酸盐能够处理的污染物.....	92
4.1.1 卤代烷.....	93
4.1.2 卤代芳香族物质.....	94
4.1.3 石油类.....	95
4.1.4 胺类.....	102
4.1.5 硝基化合物.....	102
4.1.6 农药.....	103

4.1.7	氰酸盐.....	104
4.1.8	重金属.....	105
4.1.9	藻毒素.....	106
4.1.10	表面活性剂.....	106
4.1.11	药物及个人护理品.....	107
4.1.12	染料.....	110
4.1.13	酚类.....	111
4.1.14	全氟羧酸及全氟磺酸类化合物.....	112
4.2	影响过硫酸盐修复效果因素.....	112
4.2.1	碳酸根和碳酸氢根离子.....	113
4.2.2	氯离子.....	114
4.2.3	天然有机质.....	116
4.2.4	天然矿物.....	117
4.2.5	水/土壤环境性质.....	118
4.3	过硫酸盐修复对环境的影响.....	118
4.3.1	对微生物的影响.....	118
4.3.2	对金属移动性的影响.....	120
4.3.3	对 NAPL 的影响.....	121
4.3.4	对污染物吸附的影响.....	121
4.3.5	二次污染物.....	122
	参考文献.....	124
5	过硫酸盐在污染环境修复过程中的应用.....	133
5.1	过硫酸盐在水体修复中的应用.....	134
5.1.1	污染水体修复模拟.....	134
5.1.2	水体修复工程案例.....	134
5.2	过硫酸盐在场地修复中的应用.....	136
5.2.1	污染场地土壤修复模拟.....	137
5.2.2	过硫酸盐在地下环境中的传输.....	137

5.2.3 场地修复工程案例	140
5.3 污染场地过硫酸盐修复模拟实例	142
5.3.1 大连某 TPH 污染场地调查与表征	143
5.3.2 大连某 TPH 污染场地修复模拟	168
5.3.3 原位化学氧化修复工程技术方案	193
参考文献	203
6 展望	205

1

绪 论

为了更好地将过硫酸盐（Persulfate）应用到环境修复中，需要深入了解过硫酸盐的物理、化学性质与污染物的反应机理等。过硫酸盐与有机污染物的反应体系非常复杂，包括自由基链式反应（自由基引发、增殖、终止等）、污染物的氧化还原、过硫酸盐的直接氧化和分解、还原性物质对自由基的猝灭和非目标污染物的影响等。

1.1 过一硫酸盐（PMS）

过硫酸盐包括过一硫酸盐 PMS（Peroxymonosulfate, HSO_5^- ）和过二硫酸盐 PS（Persulfate, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ），一般情况下是指过二硫酸盐。常见的过硫酸盐有过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵（见表 1.1）。考虑到溶解性和反应产物的友好性，环境修复中一般采用过硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）。因此，本书中除特别说明，过二硫酸盐特指过硫酸钠（用 PS 表示）。

HSO_5^- 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在结构上与 H_2O_2 类似，都含有—O—O—键。 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 HSO_5^- 结构中的—O—O—键长分别为 0.146 0 nm、0.149 7 nm 和 0.145 3 nm（Flanagan J, et al., 1984）。 H_2O_2 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的—O—O—键能分别为 213.3 kJ/mol、140 kJ/mol（Kolthoff I M, et al., 1951; Walter Reints, et al., 2000）。 HSO_5^- 结构中的—O—O—键能未见文献报道，推测介于 H_2O_2 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 之间。常温下，过硫酸盐和 PMS 都非常稳定，要使键断裂产生自由基，需要外加能量或催化剂。

表 1.1 过硫酸盐的物理特性

类别	过硫酸钠	过硫酸钾	过硫酸铵	过一硫酸氢钾复合盐
分子式	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
分子量	238.1	270.3	228.2	614.7
物质状态	结晶粉状	结晶粉状	结晶粉状	粉状固体
颜色	白色	白色	灰白色	白色
溶解度（20℃）/（g/L）	550	50	582	250

PMS 由于只是一个 H 被取代，具有不对称结构（见图 1.1）。由于 SO_3 的吸电子作用，—O—O—键变长，键能降低，使 PMS 中的—O—O—键中电子云向 SO_3

一侧的氧原子偏移, 使 H 一侧的氧原子带部分正电荷 (Erben, et al., 2004)。

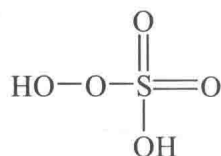


图 1.1 过一硫酸结构

由于 HSO_5^- 在水中电离产生 H^+ , 导致其水溶液酸性较强; 活化反应过后, 溶液的酸性进一步增强。



1.2 过二硫酸盐 (PS)

过二硫酸 (Persulfuric acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 由法国化学家 Marcelin Berthelot 于 1878 年发现 (Kolthoff I M, et al., 1951), 过二硫酸由硫酸盐电解产生。PS 是过二硫酸与金属反应所得, 过二硫酸结构如图 1.2 所示。

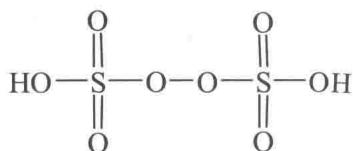
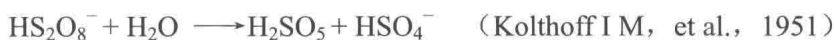
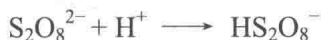


图 1.2 过二硫酸结构

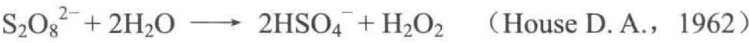
弱酸条件下 ($3 < \text{pH} < 7$), 过硫酸盐生成过氧单硫酸 (Peroxymonosulfuric acid, 卡罗酸, H_2SO_5):



H_2SO_5 继续水解生成 H_2O_2 :

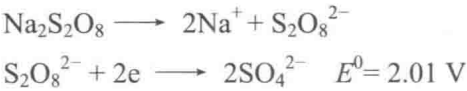


综合为:

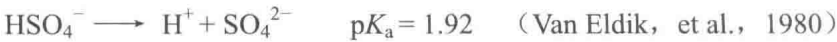
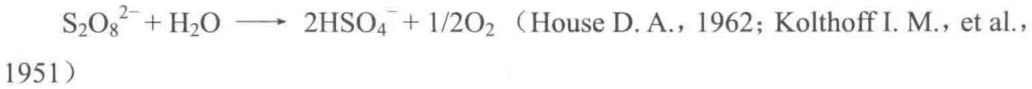


PS 溶解性较强，活化速度比过氧化氢（H₂O₂）缓慢，可以与污染物更好地接触，未活化的 PS 在环境中的存在时间较长，因此，基于活化水溶液呈中性、价格相对低廉的过硫酸盐产生自由基的高级氧化技术在环境修复中的应用更为广泛。过硫酸盐活化后产生的强氧化性的自由基可以攻击有机污染物的 C—C、C—H、C—N、C—S 和 C—P 键等。

环境修复中常用 PS 作为氧化剂，未活化 PS 反应如下：



PS 水解：



过硫酸盐因其具有较好的稳定性、水溶性、强氧化性等可以弥补其他氧化剂在环境修复中的不足。过硫酸盐分解可生成硫酸根自由基(SO₄^{·-}, E⁰=2.6 V)(House D A, 1962; Berlin A A, 1986)，SO₄^{·-}中有一对孤对电子，其氧化能力超过了过硫酸盐本身。SO₄^{·-}可以与水反应生成氧化性更强的羟基自由基(·OH, E⁰=2.8 V)(Peyton G R, 1993)。SO₄^{·-}的半衰期较长(4s, 40℃)，可以更充分地 与污染物接触以降解。过硫酸盐反应体系能够产生多种氧化剂及还原性物质，因此使其能够降解大多数有机污染物。过硫酸盐与土壤有机质的结合能力较弱。



下面介绍一些常用氧化剂的标准氢电极电位（见表 1.2）。

表 1.2 常用氧化剂的标准氢电极电位 NHE（Chen Ju Liang, et al., 2003）

氧化剂	E^0	氧化剂	E^0
F ₂	3.06	HO ₂ [·]	1.65
·OH	2.70	HClO ₄	1.63
SO ₄ ^{·-}	2.60	ClO ₂	1.57
O	2.42	HClO	1.49
Fe ₂ O ₄ ²⁻	2.20	Cl ₂	1.36

氧化剂	E^0	氧化剂	E^0
O_3	2.07	$Cr_2O_7^{2-}$	1.33
$S_2O_8^{2-}$	2.01	O_2	1.23
HSO_5^-	1.82	MnO_2	1.23
H_2O_2	1.70	Br_2	1.10
MnO_4^-	1.68	I_2	0.54

参考文献

- [1] Berlin, A. A. (1986). Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds. Kinet. Catal. (Engl. Transl.); (United States), 27: 1, pt. 1 (1), 34-39.
- [2] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/O\cdot^-$) in aqueous solution. Journal of Physical & Chemical Reference Data, 17 (2), 513-886.
- [3] Chang, P. B. L., Young, T. M. (2000). Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. Water Research, 34 (8), 2233-2240.
- [4] Chen Ju Liang, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley, Kenneth L. Sperry. (2003). Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1, 1, 1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. Soil & Sediment Contamination An International Journal, 12 (2), 207-228.
- [5] Daniel C. Schmelling, Kimberly A. Gray, Prashant V. Kamat. (1998). Radiation-induced reactions of 2, 4, 6-trinitrotoluene in aqueous solution. Environmental Science & Technology, 32 (7), 971-974.
- [6] Erben, Védova, M. F. D., C., O. (2004). O—O bond dissociation enthalpy in perfluoromethyl fluorocarbonyl peroxide, $CF_3OOC(O)F$: a density functional quantum chemical analysis. Anales Des La Asociacion Quimica Argentina, 92 (1), 133-138.
- [7] Flanagan, J., Griffith, W. P., Skapski, A. C. (1984). The active principle of Caro's acid, HSO_5^- : x-ray crystal structure of $KHSO_5 \cdot H_2O$. Journal of the Chemical Society Chemical

Communications, 23 (23), 1574-1575.

- [8] Haag, W. R., Yao, C.C.D.(1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 26 (26), 1005-1013.
- [9] House, D.A. (1962) .Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chemical Reviews*, 62 (3), 185-203.
- [10] Kolthoff, I. M., Medalia, A. I., Raaen, H. P. (1951) . The reaction between ferrous iron and peroxides. iv. reaction with potassium persulfate1a. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (4), 1733-1739.
- [11] P. Neta, V. Madhavan, Haya Zemel, Richard W. Fessenden. (1977) . Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Chemischer Informationsdienst*, 8 (14), 163-164.
- [12] Padmaja, S., Alfassi, Z. B., Neta, P., Huie, R. E. (1993) . Rate constants for reactions of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals in acetonitrile. *International Journal of Chemical Kinetics*, 25 (25), 193-198.
- [13] Peyton, G.R. (1993) . The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chemistry*, 41 (1-3), 91-103.
- [14] Van Eldik, R., Harris, G. M. (1980) . Kinetics and mechanism of the formation, acid catalyzed decomposition , and intramolecular redox reaction of oxygen bonded (sulfito) pentaamminecobalt (III) ions in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 19 (4), 880-886.
- [15] Walter Reints, D. A. P., Hansgert Korth, A., Peter Mulder. (2000) . O—O bond dissociation enthalpy in di (trifluoromethyl) peroxide (CF_3OOCF_3) as determined by very low pressure pyrolysis. density functional theory computations on O—O and O—H bonds in (fluorinated) derivatives. *J. phys.chem.a*, 104 (46), 10713-10720.
- [16] Xiao, R., Ye, T., Wei, Z., Luo, S., Yang, Z., Spinney, R.(2015). Quantitative structure–activity relationship (QSAR) for the oxidation of trace organic contaminants by sulfate radical. *Environmental Science & Technology*, 49 (22), 13394-13402.
- [17] 环境保护部. (2014) .全国土壤污染状况调查公报. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- [18] 环境保护部.(2016). 2015年上半年全国环境质量状况. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201606/t20160602_353138.htm.

2

过硫酸盐化学
