



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101745525 A

(43) 申请公布日 2010.06.23

(21) 申请号 200810305945.9

(22) 申请日 2008.12.04

(71) 申请人 佳木斯大学

地址 154007 黑龙江省佳木斯市学府街 148 号

申请人 张跃华

(72) 发明人 张跃华 罗志文 李佳琳 李丽

许龙 李春丰 张海军 薛春梅

(51) Int. Cl.

B09C 1/00 (2006.01)

B09C 1/10 (2006.01)

C09K 17/14 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

过氧化氢脲用于土壤有机物污染的原位修复

(57) 摘要

一种有机化学物质污染土壤的原位生物处理技术。土壤中的化学污染物在自然条件下自然降解速度非常缓慢,形成对地下水的长期污染源。利用加入过氧化氢脲分解生成氧气和氮源尿素,再辅助以及其他微量元素,可以使深层土壤中的化学有机污染物质降解的速度明显加快。本方法尤其适合于土壤结构复杂、且难于进行移位修复的土层进行原位修复。本方法可以保证原位生物修复过程中微生物生长代谢的最佳条件,强化微生物在土壤中的迁移和营养物质等的传质过程,从而提高原位生物修复过程的效率。本发明在有机物的污染土壤的生物修复领域具有广阔的应用前景。是一种低投资,高效率的处理方法。

1. 过氧化氢脲用于原位降解深层土壤有机物污染物质的方法,是对深层土壤有机物污染土壤的一种原位生物处理方法的改进。添加过氧化氢脲用于降解深层土壤有机物污染,促进微生物生长所需要的氮源和氧气的含量,改进污染物在深层土壤中的生存条件,加快有机污染物的降解。

2. 如 1 中所述的处理方法,添加的过氧化氢脲是一种由尿素,学名脲,同过氧化氢复合而成的化合物,又名过碳酰胺。过氧化氢脲溶于水中,配制成一定浓度水溶液,并混入 P、K 等肥料,通过人工孔洞加入地下污染物存在的深度,以改进土壤中微生物的生活条件。

3. 如 1 中所述的处理方法,土壤中有机污染物主要为:石油烃、芳香烃类、其他杂环类、有机农药、有机溶剂和其他化学异生物质类物质。

4. 如 1 中所述的处理方法,深层土壤定义为距离地表土壤 0.5m 至 50m 的范围。

5. 如 1 中所述的处理方法,改进微生物的生活条件表明使其生长所需的元素比例适合,如 C、N、P 以及微量元素添加强度特征为;土壤中的有机污染物(以 C 为基准)和营养元素氮磷的质量比为, $C : N : P = 100 : (3 \sim 6) : (0.5 \sim 1.2)$

6. 如 1 中所述的处理方法,加入过氧化氢脲由于提高生长、繁殖的微生物,是原土著微生物,如所述的具有石油烃降解能力的细菌为假单胞菌属、诺卡氏菌属、红球菌属、微球菌属、分枝杆菌属、棒状杆菌属或芽孢杆菌属中的一种或几种等属的微生物,也可以是外加的基因工程构建的微生物或混合微生物群。

过氧化氢脲用于土壤有机物污染的原位修复

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程技术领域中的地下土壤修复技术,特别涉及对复杂地下土壤环境下利用过氧化氢脲促进微生物定殖、生长的原位土壤修复技术。

背景技术

[0002] 目前在所有环境污染公害中,土壤污染问题扮演着越来越重要的角色。因为土壤与地下水、有害废弃物、工业废水、农药及各种废弃物的排放时常环环相扣,互为因果。然而由于土壤污染具有隐蔽性、复杂性和滞后性等特点,直到 20 世纪 70 年代美国爆发的 love canal 事件、荷兰鹿特丹附近的 Lekherkerk 事件和密苏里时代海滩事件等与土壤污染有关重大环境事件的频频发生才引起社会重视。由此,美国先后颁布了《资源保护和回收法》(RCRA),《综合环境反应、补偿和责任法》(CERCLA) 以及《超级基金增补和再授权法案》(SARA),来加强土壤污染的控制与管理以及促进污染土地的清洁治理。英国政府则根据受污染土壤情况,制订了“加强管理,积极整治,合理开发”的相应政策。日本于 1986 年提出了《市区土壤污染暂定对策方针》,作为推进土壤污染防治的参考,并对欲实施市区土壤污染防治者提供低息贷款。

[0003] 在工业化历史悠久的欧洲,散漫型中等程度的污染规模已位居全世界之首,而且用现有技术已无法修复(谢学锦,2000)。我国工业化程度和规模虽然不及西欧,但土壤污染的速度远远超过了西欧。2004 年 11 月 10 日在南京举行的“第二届土壤污染与修复国际会议”上,与会专家一致认为目前我国的土壤污染形势非常严峻,开展土壤污染防治工作已经刻不容缓(步雪琳,2004)。以长江三角洲为例,由于工业生产规模和乡镇城市化的快速发展,在这一地区已经测出 16 种多环芳烃类物质,100 多种多氯联苯,还有 10 余种其它毒性更强的持久性有机污染物(陈江,2005)。我国城市土壤重金属污染形势总体也处于不断恶化过程中。更严重的是,土壤中污染物会持续不断的释放,从而对地下水形成长期的污染,尤其在地面用水下渗或地下水水位上升过程中,水的流动性使得污染物从土壤中解吸速度加快,造成地下水的重污染。长期使用被石油污染的地下水会威胁人身健康,或对工业生产造成影响。

[0004] 目前对于石油污染土壤的处理方法有物理化学方法和生物治理两种方法,如采用流化床焚烧,将污染物质异地运输至加工地,用人工高热方法燃烧氧化,使污染物分解为二氧化碳和水。但是由于采用物理化学方法进行治理通常要在污染的地点以外进行,必须把土壤从原来的位置上挖出,因而治理费用非常昂贵。目前国内外专家越来越倾向与采用可以进行原位处理的生物处理技术。污染土壤的生物修复技术可分为原位生物修复和异位生物修复。原位生物修复方法适合大面积污染的治理,具有不需要移动土壤、成本低、操作简单等优点。在原位生物修复过程中通常需要添加具有高效降解有机污染物的微生物制剂。原位修复发生在开放的土壤生态系统中,土壤结构的不均一性、生态系统的复杂性以及气候等环境因素的不可控性往往造成添加的微生物制剂生长代谢情况差,降解活性受到土著微生物的抑制,导致修复效率降低周期延长,甚至导致失败。而土著微生物由于生长、繁

殖缓慢,对土壤的修复差强人意。因此,开发能够促进微生物在土壤中的生长代谢的助剂以及开发相关工程强化措施是推广应用原位生物修复方法的关键。

[0005] 对有机污染物污染的土壤进行生物处理,目前国内进行的研究属于起步阶段,尚无成型的工艺、产品或专利,部分专利是对某一种方法或步骤做一些强化和改善。国外的一些公司和研究机构进行了一些研究,主要集中在两个方向。一种是研究开发出对石油能够有效降解的微生物菌种,把这些菌种纯化制成专利产品进行销售,目前国内还没有这方面的专利技术或产品上市。另一种是研究开发出一种用来改变污染土壤的环境条件添加剂成分,利用这种添加剂施加到被有机物污染的土壤中去,可以有效地促使现场土壤中原有的微生物对土壤中的有机物的降解。如公开号为 5614410 的美国专利,开发了 NRRL B-19512 和 CREI-13 两种菌种,公开号 5427944 的美国专利则是开发了一种细菌组合物,它们都能够以石油作为生长所需的基本能源。而公开号为 5609667 的美国专利和美国德州的巴伊奥纽创泰克公司在中国注册的公告号 (1121703) 的专利,则属于后一种方向。

[0006] 添加外源营养物或其他物质对土壤进行生物修复是另一种有效的修复方法。生物修复技术是利用代谢旺盛的、有生活活力的微生物处理有机体处理污染物,微生物在代谢中,以有机污染物为碳源,进行生长、繁殖活动,因而其活动强度必然会受到许多外界环境的影响。诸如各种元素的比例。在被污染的土壤和地下水中,绝大部分污染物是微生物可以利用的大量碳底物有机污染物,但它只能提供有机碳而不能提供其它营养物,因而 N、P 常常是限制微生物活性的重要因素,为了使污染物完全降解,适当的添加外源营养物具有重要的作用。然而,有充足的氧气或电子受体则是另一个更为重要的因素。

[0007] 添加电子受体是促进地下微生物繁殖、生长的必然因素。微生物的活性除了受营养盐的限制外,土壤中污染物氧化分解的最终电子受体的种类与浓度也极大的影响着生物修复的速度和程度,如包括 O_2 、 H_2O_2 和其它的一些离子等。 H_2O_2 是一种强氧化剂,它既可直接氧化一部分烃类污染物,又可为微生物的氧化过程提供充足的电子受体,强化它们对烃类污染物的氧化降解作用,但浓度过大时,将对微生物产生毒害作用,魏德洲等研究认为当 H_2O_2 的浓度为 600mg/L 时,效果最佳,实验室中试验结果表明,污染土样中石油污染物的去除率比对照增加了近 3 倍。

[0008] 生物通风 (bioventing) 是对被污染土壤中通过真空或加压进行土壤曝气,使土壤中的氧气浓度增加,从而促进好氧微生物的活性,提高土壤中污染物的降解效果。与添加 H_2O_2 相比,生物通风法效果较为理想。由于生物通风法是在污染现场进行曝气,从而将对原有的生物降解体系产生影响。在一般情况下,自然界原有的微生物能够利用地下水中所含有的硫酸盐作为电子受体氧化污染物,当加入 O_2 后,原有的降解体系被打破,芳香烃在 O_2 的作用下被氧化为芳香族有机酸;说明氧气对地下水的生物修复具有重要的影响。

[0009] 生物修复治理方法主要有原位 (In-situ) 修复技术和异位 (Ex-situ) 修复技术。原位修复技术是指在受污染的地区直接采用生物修复技术,不需将污染物挖掘和运输,一般采用土著微生物,有时也加入经过驯化和培养的微生物以加速处理,常常需要用各种工程化措施进行强化。异位修复技术是指将被污染的土壤或地下水从被污染地挖掘或抽取出来,经运输后,再进行治理的技术,一般常用借助于生物反应器进行处理。

[0010] 生物修复技术虽然已经取得了长足的发展,但由于受生物特性的限制,生物修复技术还存在着许多的局限性。微生物不能降解污染环境中的所有污染物;污染物的难生物

降解性、不溶性以及污染物土壤腐殖质或泥土结合在一起常使生物修复难以进行。同时,生物修复要求对地点状况的工程前考察往往费时、费用昂贵。此外,一些低渗透性土壤往往不宜采用生物修复技术;同时,特定的微生物只降解特定的化合物类型,化合物形态一旦变化就难以被原有的微生物酶系降解。因此,依靠土著微生物来降解有机污染物不失为较理想的方案。

[0011] 综观已有的关于原位微生物修复技术专利,其中一些已经在我国进行过实验,但是效果却不尽人意。首先,由于污染现场具有场地特性,场外培育富集菌种的方法往往难于获得到预期的效果。这是因为添加的菌种是在较理想的条件下培育而来的,往往不能适应现场的较为恶劣的环境条件;在适应了现场环境条件的前提下,也往往不能成为土壤中细菌群落的优势种,因此添加菌种的方法具有很大的风险性,而实际上,在土壤中本身存在的细菌群落中,本来就具有很多种能够降解有机物污染物的细菌种类,在自然条件下它们降解有机污染物较慢的原因是由于环境条件的不适合。在实际操作上只要适当的改变土壤的物理化学条件就可以使这一些细菌较快地繁殖,从而达到大大加快有机污染物的目的。因此,在使用便捷性上而言,添加剂的方法要比培植微生物菌种的方法有效得多;而采用添加剂的方法,添加剂的成分则与污染现场的现状密切相关。在我国,很多污染场地的污染程度非常严重,污染物的浓度很高,一些场地的污染物强度已经达到5% (土壤中污染物质占的质量比),极端的地点(污染的热点可达到10%以上。而在国外,很多地方的污染水平只是在1%左右。因此他们的部分专利方法在中国应用时往往会受到种种限制。比如,一些专利方法在我国进行过实验,结果效果并不理想。因此,我们要立足本国,针对较高浓度的有机物污染,开发出新的专利来。

[0012] 过氧化氢脲,又名过碳酰胺、过氧化氢尿素、过氧化碳酰胺。英文名称为:Ureahydrogen peroxide。分子式 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$,分子量94.07。熔点 $75 \sim 85^\circ\text{C}$,是尿素和过氧化氢所形成的加合物,外观为白色结晶粉末,无毒无气味,理论活性氧含量16.7%, H_2O_2 含量36.0%,易溶于水,其水溶液稳定性好,水中溶解度大于 $10\text{g}/100\text{mL}$ (20°C),水溶液兼有尿素和双氧水的性质,在水中能缓慢放出氧气。在农业和养殖业中:过氧化尿素在水产养殖业中可用于鱼塘增氧剂、消毒剂和翻塘缺氧时的急救剂。还可作小家禽饲料消毒供氧剂。还可用作水果、蔬菜的富氧催熟剂。

[0013] 本发明开发了一种经济有效的实用土壤的原位生物处理技术。主要是从添加过氧化氢脲为配方主要成分入手,开发了一种适合与国内土壤性质和气候条件的添加剂配方。污染物质的降解可以在现场进行。而且由于降解速度快,处理周期缩短,因而可以大量节省设备投资和运行费用。

[0014] 本发明的技术特征为向土壤中施加本发明所确定的以过氧化氢脲为主要成分的配方,在辅助以其他添加剂,以促使土壤中有有机污染物的降解进程。添加剂以过氧化氢脲为主要物质,辅之以少量P以及微量元素,磷源以磷酸二氢钾和磷酸氢二钾为主;微量元素有Fe、Mg、Ca、Cu、Co、Mn、Zn、Al、Si等(无特异顺序)。

[0015] 根据土壤污染的实际程度按一定的比例进行配比制成药剂。在此药剂的作用下,土壤的物理化学条件发生改变,形成有利于微生物生长的条件,从而促进微生物对石油的分解过程,加快了污染物的消除进程。

[0016] 本发明的独特之处在于,采用过氧化氢脲作为主要添加剂,用以补充深层土壤中

氧气极度缺乏的制约微生物生长、繁殖的瓶颈,而且过氧化氢脲的降解可以提供 N 源,同时辅助以少量的营养元素,不仅有磷等基质元素,还有一系列微量元素,使微生物可以快速生长和繁殖。

[0017] 采用添加剂添加处理污染的土壤,可以使有机污染物降解速度比单纯机械处理提高一倍以上,使得处理过程缩短了一半,大大节约了处理费用。而且也节省了场外培植细菌所需的设备投资和运营投资,是一种高效,低耗的实用工艺。跟目前国外处理实践相比较,采用本方案可以节省约一半投资。

具体实施方式

[0018] 本发明所叙述的过氧化氢脲在国内有数家厂商可以提供,由于用于有机物污染的土壤修复工作,可以使用工业品即可。磷源可以农业生产上所使用的磷酸二氢钾和磷酸氢二钾为主成分的化肥即可;微量元素有 Fe、Mg、Ca、Cu、Co、Mn、Zn、Al、Si 等可以采用工业原料即可。以下通过实施例进一步描述本发明,但不限制本发明。

[0019] 实施例 1

[0020] 将过氧化氢脲溶于水中,水可以使用市政自来水,或清洁的井水、河水等天然水源,使之浓度为 1%,加入磷酸二氢钾或磷酸氢二钾,使之浓度为 3%、微量元素可以根据原位修复土壤状况,添加 Fe、Mg、Ca、Cu、Co、Mn、Zn 等,在有机污染的土层中采用土工技术,预先打孔,用泵将上述溶液加压泵入土壤中。打孔的密度、孔径以及深度可以根据土层中有机污染物的状况和程度,进行调整。经过 190 天的原位生物修复,实施组中土壤中的总石油烃含量(以此代表土壤中有机污染物的总量)降解率达到 78%,而本发明已参照较优实施方案作了描述,熟悉上述详细描述的本领域的技术人员可以作出许多变动和替换,其均包含在本发明的范围和实质内容中。