

Provect-OX™

自激活原位化学氧化/生物修复作用促进药剂

技术概述

Provect-OX 是一种原位化学氧化(ISCO) /生物修复作用促进药剂，它采用三价铁 (Fe III) 作为一种安全有效的激活过硫酸盐的方式(美国专利号 No. 9,126,245)。Provect-OX 可以对受影响土壤、沉积物及地下水中存在的各种有机化合物，包括氯化溶剂，石油烃及杀虫剂等进行化学氧化。Rodriquez 等人(2014)报道 2 mM Fe(III) 及 6 mM 过硫酸盐在快速矿化顽固的有机化合物时非常有效，如有机合成偶氮染料-橙黄 (C₁₆H₁₀N₂Na₂O₇S₂)等。

Provect-OX 是目前市场上唯一一种带有自循环机制的 ISCO 药剂。 Provect-OX 中的催化物成分具有的技术先进性在于其对于生物修复过程亦具有增强效果。在催化物参与的兼性的还原过程中，硫酸盐及铁可以提供微生物作用所必须的末端电子受体。在氧化污染物的过程中，产生的降解中间产物则可以被用作电子穿梭物质，以便在铁的氧化还原循环中将三价铁还原成为二价铁，并持续对过硫酸盐进行激活。这种组合方式能够提供多重、持续的处理作用，从而减少药剂用量。

就像所有的 Provectus 产品一样，Provect-OX 是由长期实践的从业者们总结开发的。在现实操作中，他们能够根据现场条件对药剂进行再设计；过硫酸盐氧化剂及其活化剂能够整合封装在预混合的包装中，以简化操作并提高安全性；此外，由于其比较安全、不剧烈的活化化学过程，Provect-OX 不会产生过多的热和废气，亦不会影响固化的重金属（如砷、铬等）并造成二次污染



www.ProvectusEnvironmental.com • 电话：(815) 650-2230 • 传真：(815) 650-2232 • 电子邮件：info@provectusenvironmental.com

Provect-IR, Provect-OX, Provect-GS 及 Provect-CH₄ 为 Provectus 环境产品有限公司的注册商标
第 4 版 - June 16, 2014 年 6 月 16 日 • 版权©2014 Provectus 环境产品有限公司

和其它影响（如改变 pH 值）。

传统活化化学过程

传统上，热量、螯合金属、过氧化氢、零价铁（ZVI）/表面催化或者 pH 极端值都可以作为激活剂以激活二硫酸钠，并产生硫酸根，羟基自由基等 (Tsitonaki, 2010)。这些激活方法不仅要求添加其他产品或者能量，提高了操作复杂性，而且还会忽视很多由于过硫酸盐分解产物而造成的生物调节副作用。

二价金属激活：一般利用二价铁作为螯合阳离子。其缺点是：a. 在将二价铁转化成三价铁时会消耗氧化剂（过硫酸盐）；b. 螯合剂也会抑制生物，使其不能利用产生的三价铁作为生物末端电子受体，并消耗氧化剂；c. 如在操作中注入过量的螯合二价铁会进一步消耗氧化剂。

腐蚀性激活：利用腐蚀性（高 pH 值）环境激活过硫酸盐。其缺点是：a. 会带来固有的健康及安全问题；b. 为生物作用创造不适宜的高 pH 值环境；c. 在 pH 值回到合适水平后，该激活原理内会使生物反应变成自我衰减、自我限制的过程——硫酸盐，当作为生物末端电子受体使用时，会被转变成亚硫酸盐，并最终转变成硫化物、形成硫化氢，抑制生物活性。

热激活：利用热作为激活机理一般比较难以实施，它的实施成本比较高，同时还无法解决上面提到的产生硫化氢的问题。

过氧化氢激活：利用过氧化物作为激活机理同样也不能解决产生硫化氢的问题，同时对很多目标化合物只有非常有限的作用。

作用模式

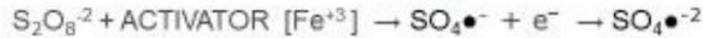
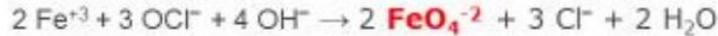
ISCO：当 Provect-OX 作用时，会通过预混合的三价铁激活过硫酸盐，它所需要的激活能量比其它可选激活剂低，同时不会消耗过硫酸盐氧化剂。在此机制下，铁的氧化态以极短时间提升到过电荷铁离子形态，并可以作为氧化剂参与化学氧化。随着这种过电荷铁阳离子被消耗，所得到的三价铁产品可作为生物衰减的末端电子受体。与此相对低，过硫酸盐分解所产生的硫酸盐离子也可以为硫酸盐还原剂提供末端电子受体——从而进一步修复地下水及土壤中的目标化合物。在化学氧化反应过程中过硫酸盐自由基以及铁酸盐参与的反应如下所示（方程式 1 Eq.1）：



Provect-OX Oxidation Potentials



Ferrate salts can easily be prepared from iron salts, hypochlorite and a base:



Oxidation Potentials	Volts
Fluorine (F ₂)	2.87
Hydroxyl radical (OH●)	2.80
Persulfate radical (SO ₄ ●)	2.60
Ferrate (Fe ⁺⁶)	2.20
Ozone (O ₃)	2.08
Persulfate (S ₂ O ₈ ⁻²)	2.01
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)	1.78
Permanganate (MnO ₄ ⁻)	1.68
Chlorine (Cl ₂)	1.49

<https://sites.google.com/site/ecpreparation/ferrate-vi>



Copyright Provectus

二级衰减过程（生物调节）

1) 剩余的硫酸盐

硫酸盐在石油产品的生物修复中起着非常重要的作用，并可以作为共代谢过程的电子受体。在反应区域内溶解的氧气被耗尽之后，硫酸盐（过硫酸盐氧化的副产品）可以作为当地微生物厌氧生物降解的电子受体。并通过硫化（sulfidogenesis）作用产生硫化物。从化学计量来说，微生物每消耗 1.0 mg/L 的硫酸盐，大约可以代谢 0.21 mg/L 的苯系（BTEX）化合物。举例来讲，对于苯和甲苯的矿化作用，在硫酸盐还原条件下的基础反应如方程式 2（Eq.2）及 3（Eq.3）所示：



2) 三价铁

与硫酸盐一道，三价铁有时也可以作为厌氧生物对目标污染物降解期间需要的电子受体。在微生物利用三价铁的过程中，三价铁被还原成更易溶于水的二价铁。从这个角度讲，二价

www.ProvectusEnvironmental.com • 电话：(815) 650-2230 • 传真：(815) 650-2232 • 电子邮件：info@provectusenvironmental.com

Provect-IR, Provect-OX, Provect-GS 及 Provect-CH₄ 为 Provectus 环境产品有限公司的注册商标
第 4 版 – June 16, 2014 年 6 月 16 日 • 版权©2014 Provectus 环境产品有限公司

铁含量也可以作为评价厌氧活动活跃度的指标。结合化学计量来讲，处理 1mg/L 的 BTEX 平均会消耗约 22 mg/L 的三价铁（或者“产生”二价铁），具体如下 4-6 方程式（Eq.4-6）所示。



3) 黄铁矿形成:

当三价铁作为末端电子受体被消耗形成二价铁时，兼性微生物可以利用剩余的硫酸盐作为末端电子受体，从而在相同的条件下生成硫化物（方程式 7 Eq.7）。二价铁及硫化物的同时存在能够生成黄铁矿修复副产品（方程式 7）。该反应可以减轻因兼性细菌作用累积的硫化物及硫化氢所造成毒性，同时还可以通过沉淀反应清除有机及无机的目标污染物。此外，黄铁矿还拥有很多活性位点，这些活性位点的多寡与其还原能力及目标有机物的消除速度成正比。



主要特点:

对于 Provect-OX 通过最大化过硫酸盐及铁之间的协同作用产生了双重氧化及增强生物修复的作用。协同作用综合了：i) 过硫酸盐产生硫酸盐；ii) 三价铁被微生物还原产生二价铁，二价铁易于提供交换的电子，并与硫化物发生反应；iii) 硫化物与铁共同形成黄铁矿，一种土壤中存在矿物质，并且具有治理所需的还原能力。

- 有效性：针对众多有机污染物，促进基于自由基的原位化学氧化反应。同时具有促进多种生物作用的成分，可加速污染物的微生物降解。
- 低成本：药剂各成分间的作用机制互相促进，并减少了内耗，从而支持亚化学剂量的给药，从而能够显著降低成本。
- 安全：与采用传统的激活方法，如热、螯合金属、过氧化氢或者极端 pH 值相比，其在健康及安全方面的隐患更少。药剂封装内部具有活化作用，不需要额外添加任何可能有害的化学成分。
- 使用方便：集成封装产品，可以简化物流与操作流程。无需特别的容器和设备，在使用前不需要进行按比例进行多步混合的复杂操作。
- 性能提高：多重修复机制杜绝了治理后的污染反弹，而这在其它氧化过程中是比较常见的。氧化反应发生后可以为生物反应营造一个事宜的场地固有化学环境。

www.ProvectusEnvironmental.com • 电话：(815) 650-2230 • 传真：(815) 650-2232 • 电子邮件：info@provectusenvironmental.com

Provect-IR, Provect-OX, Provect-GS 及 Provect-CH4 为 Provectus 环境产品有限公司的注册商标
第 4 版 – June 16, 2014 年 6 月 16 日 • 版权©2014 Provectus 环境产品有限公司

参考文献：

- 1) Rodriguez S, L. Vasquez, D. Costa D, A. Romero 与 A. Santos. 2014。《通过二价铁，三价铁及零价铁（ZVI）激活过硫酸盐氧化橙黄》。《臭氧层》 101:86-92；
- 2) Scalzi, M. 与 A. Karachalios. 2013。《被污染介质治理的化学氧化及生物衰减过程》。US PTO 13/891,934. 2013 年 5 月；
- 3) Tsitonaki, A., B.Petri, M. Crimi, H.Mosbaek, R. Siegrist 与 P. Berg. 2010。《利用过硫酸盐原位化学氧化被污染土壤及地下水：综述》，《环境科学与技术评论性回顾》， 40: 55-91。