

制定《土壤修复用单过硫酸氢钾复合粉》化工行业标准 编制说明（征求意见稿）

一、任务来源

根据工业和信息化部办公厅工信厅科函〔2022〕94号文《关于印发2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》的要求，于2022.4~2024.4完成制定《土壤修复用单过硫酸氢钾复合粉》化工行业标准，计划编号：2022-0363T-HG。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC 63/SC 1）归口。主要起草单位有：中海油天津化工研究设计院有限公司等。

二、制标的目的和意义

近年来随着中国工业转型和城市扩张的加快，工业企业搬迁、停产或倒闭后遗留了大量污染场地，据统计中国关停并转企业以每年1984个的速度增加，总数达到10万以上。这些大量污染场地遗留在城区，给人口稠密的城市带来环境和健康风险，制约着城市土地资源的安全利用，阻碍了城市建设和经济的发展。《土壤污染防治行动计划》又被称为“土十条”，从十个方面提出了达到上述目标的“硬任务”，其中一条就是要“开展污染治理与修复”。土壤中的污染物可分为两大类：有机污染物和无机污染物。有机污染物主要包括挥发性有机物、半挥发性有机物和总石油烃。有机污染物土壤修复方法主要有：物理法、化学法、生物法、联合修复法等。其中化学氧化法具有普适性、效果好、成本低的特点而被广泛使用。

单过硫酸氢钾作为一种广谱的化学氧化剂，具有高稳定性、高水溶性、无异味、在较大的pH值区间内都具有较强的氧化能力，氧化过程中可生成硫酸根自由基和羟基自由基，硫酸根自由基（具有强氧化能力）在土壤环境中可存留较长时间，硫酸自由基在未和有机质反应的情况下和周围水分子会生成羟基自由基。相对于芬顿试剂等传统氧化剂，单过硫酸氢钾对土壤有机质、土壤微生物群落的破坏较低，有利于修复后土壤生态环境功能的恢复，属于绿色环保型高级氧化剂。虽然芬顿试剂理论上氧化能力略高于单过硫酸氢钾但从实际修复效果而言，后者优于前者。这是由于芬顿试剂的羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）是瞬间释放和消灭，药剂遇到土壤颗粒即开始分解，药效持续的时间往往不超过几个小时，而单过硫酸氢钾的自由基释放则相对缓慢，药效可持续2至3天以上，且单过硫酸氢钾在催化剂体系下生成的硫酸自由基，电位在2.5~3.1，比芬顿试剂和氧化能力更强。而单过硫酸氢钾在酸性条件和碱性条件均能发挥其氧化作用，而芬顿试剂通常需要pH在3~4的强酸性条件下。再有芬顿试剂对氧化对象没有选择性，可以氧化污染物以外的土壤有机质，氧化效率较低，而单过硫酸氢钾在土壤有机质上的消耗相对较小，氧化效率较高。过硫酸钠作为氧化剂也通常作为土壤修复剂被使用。过硫酸钠和单过硫酸氢钾均通过过氧键链接两个硫酸根，在pH小于1.5的条件下，均能释放出2个硫酸根自由基，当pH大于1.5时，过硫酸钠产生的硫酸根自由基将大大降低。当单过硫酸氢钾溶于水时，过硫酸氢根会电离出 H^+ ，生成2个硫酸根自由基，所以在pH大于1.5时，单过硫酸氢钾的氧化能力强于过硫酸钠。当温度升高时由于过硫酸根中的 $\text{O}-\text{O}$ （过氧键）断裂，可生成更多的硫酸根自由基，故温度越高会加速过硫酸根中的 $\text{O}-\text{O}$ （过氧键）断裂，使反应速率加快，氧化能力加强。

单过硫酸氢钾土壤修复的原理为：单过硫酸氢钾在电、声、光辐照、催化剂等反应条件下，通过产生具有强氧化能力的自由基（ $\cdot\text{OH}$ ），与有机化合物之间的加合、取代、电子转移、断键等，使大分子难降解有机物氧化降解为低毒或无毒的小分子物质，甚至直接降解为二氧化碳和水，接近完全矿化。

单过硫酸氢钾的优点：①健康：非氯，多种活性氧为杀菌成份的新型氧化剂；②高效：持续产生硫酸自由基、羟基自由基、过氧化氢自由基等多种活性成分；③绿色环保：自然降解为 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 等无机盐离子，无有毒副产物；④安全：不燃不爆，易于运输、贮存、使用。

随着土壤修复技术更多的选择使用单过硫酸氢钾产品，使土壤修复用单过硫酸氢钾的市场占有率越来越大，但目前国内没有出台土壤修复用单过硫酸氢钾产品的标准，完全套用现有的行业标准 HG/T 5738-2020《工业过一硫酸氢钾复合盐》和 HG/T 5562-2019《水处理剂 过硫酸氢钾复合粉》，既不科学也不适用，因为应用领域的差异，土壤修复用氧化剂必须针对一些特殊的杂质进行限定，不能在土壤修复过程中一方面治理土壤中的有害物质，另一方面又造成土壤及地下水的二次污染。现行标准主要控制了活性氧含量、活性成分、水分、堆积密度、pH、筛余物指标，而没有对铅含量、砷含量、汞含量、铬含量、镉含量等土壤修复用氧化剂特性指标的控制。

综上所述，目前企业急切盼望制定一个统一的产品质量标准指导生产和应用，这也有利于该产品的研发、生产及扩大应用。

三、产品概况

1、产品名称：土壤修复用单过硫酸氢钾复合粉

2、术语和定义：以单过硫酸氢钾复合盐（过一硫酸氢钾复合盐）为主要原料（占比约 65%），添加解毒因子、修复因子、活化剂等材料复配制成的土壤修复剂。

3、主要原料分子式及相对分子质量： $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ 相对分子质量：614.7

4、产品性质：

白色粉状固体，易溶于水，由过硫酸氢钾 $KHSO_5$ 、硫酸氢钾 $KHSO_4$ 和硫酸钾 K_2SO_4 三种成分组成。过一硫酸氢钾复合盐的氧化功能来自于高酸化学性质，是一种十分有效的氧化剂、消毒剂。在 20℃ 时，水溶解度大于 250 g/L。堆积密度 1.1 g/mL~1.2 g/mL。

5、产品用途：

单过硫酸氢钾复合盐是一种稳定、方便、具有广泛用途的优良的酸性氧化剂，其应用领域涉及到土壤修复、水产养殖、口腔清洁、泳池及温泉水体消毒、线路板蚀刻剂、纸浆漂白、羊毛织物防缩处理、贵金属提炼等；单过硫酸氢钾复合盐是有机合成中的一种重要助剂，能使有机物分子中的双键发生环氧化，是许多聚合反应的自由基引发剂。此外，单过硫酸氢钾复合盐可以作为废水处理中的硫化氢等含硫物质氧化剂，洗涤剂中的低温氧系漂白剂，养殖业中的供氧剂等。

6、生产方法

采用发烟硫酸和双氧水（50%~70%）为起始原料，在合适温度反应生产过一硫酸，最后用碳酸钾或氢氧化钾中和，冷却结晶，离心，烘干后得到过一硫酸氢钾复合盐。其反应式为：



四、制标原则

本着积极采用国际标准和国外先进标准的原则，遵循科学性、先进性、统一性的原则。

五、国内外标准状况

目前尚未查到有关土壤修复用单过硫酸氢钾复合盐的国内外标准。国内目前出台了 HG/T 5738—2020《工业过一硫酸氢钾复合盐》、HG/T 5562—2019《水处理剂 过硫酸氢钾复合粉》、T/CPCIF 0159—2021《水产养殖用复合单过硫酸氢钾》几个相关的标准。本次制标在上述几个相关标准的基础上，依据生产及使用单位的实际生产及使用情况制定。

六、制标依据

1、HG/T 5738—2020 工业过一硫酸氢钾复合盐

2、用户要求

3、生产厂家近两年的质量月报（见附表 1）

4、本次制标的试验累积数据（见附表 2）

七、简要编制过程

起草单位接到上级部门下达的制定化工行业标准的计划后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函，进行调查并广泛征求对制定标准工作的意见，在此基础上提出了文献小结。2023 年 3 月，在云南省昆明市召开了标准的工作方案会，会上生产厂家就各自的生产工艺、产品质量和用户应用情况进行了介绍。与会代表就此标准的名称、用途、规格、指标项目和指标参数、分析方法及检验规则、包装、贮存、运输等内容进行了深入、细致的讨论，提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。方案会后起草小组进行了方法验证试验工作。在前一段的工作基础上，由负责起草单位提出标准草案征求意见稿、编制说明，并在石化联合会网站公开征求意见。于 2023 年 7 月，在××召开了标准的预审会，会上对标准征求意见稿进行了预审，会后按预审会纪要对征求意见稿进行了修改，提出了标准送审稿及编制说明。无机化工分技术委员会于 2023 年×月×日至×月×日在××召开了 2023 年标准审查会。无机化工分技术委员会共有委员××人，参加会议委员××人，审查上述标准的送审稿、编制说明及意见汇总处理表，投票结果获得全体委员四分之三以上赞成票，投票通过委员人数××，通过率 100%，标准通过审查，并形成会议纪要。根据委员意见对送审稿进行修改，提出标准草案报批稿、编制说明及其附件，并于 2023 年底前完成系统填报工作。

八、标准内容说明

1、指标项目及指标参数的确定

本标准参考国内实际生产及用户的实际情况进行制定。具体指标要求见表 1 要求。

表 1

项 目	指 标
活性氧（O）质量分数（w）	≥2.25 %
有效成分（以 KHSO ₅ 计）质量分数（w）	≥21.36 %
水分质量分数（w）	≤0.2 %
堆积密度	≥0.80 g/mL
pH 值（10g/L 水溶液）	≤2.6
铅（Pb）质量分数（w）	≤0.005 %
砷（As）质量分数（w）	≤0.000 5 %

2、试验方法的确定

2.1 活性氧及有效成分的测定

活性氧及活性成分的测定采用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定法，即试料溶解在水中，加入过量的碘化钾，在酸性介质中用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。此方法较经典，而且经过生产企业多年验证其数据准确可靠。

2.2 水分的测定

水分的测定采用重量法。即试料在 65℃±2℃的真空干燥箱中放置 30min 后取出，计算得出水分。

2.3 堆积密度的测定

堆积密度采用无机化工产品中堆积密度测定的通用方法（GB/T 23771）。

2.4 pH 测定

pH 测定采用酸度计法。

2.5 铅含量的测定

铅含量的测定采用 GB/T 23946《无机化工产品中铅含量测定通用方法 原子吸收光谱法》或 GB5009.12《食品安全国家标准 食品中铅的测定》或 GB5009.75《食品安全国家标准 食品添加剂中铅的测定》规定的方法进行测定。

2.6 砷含量的测定

砷含量的测定采用 GB/T 23947.1《无机化工产品中砷测定的通用方法 第1部分：二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》或 GB/T 23947.2《无机化工产品中砷测定的通用方法 第2部分：砷斑法》或 GB 5009.76《食品安全国家标准 食品添加剂中砷的测定》或 GB 5009.11《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》规定的方法进行测定。

3、批量

用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的土壤修复用单过硫酸氢钾复合粉为一批。每批产品不超过 20 t。

4、包装、运输、贮存

4.1 土壤修复用单过硫酸氢钾复合粉的内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋，内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎紧，或用与其相当的其他方式封口；外包装采用塑料编织袋，外袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳牢固缝合，或用与其相当的其他方式封口，无漏缝、跳线、无漏袋现象。或采用纸塑复合牛皮纸袋，牢固缝合。每袋净含量为 25 kg 或 50 kg，或根据用户要求协商确定包装形式及净含量。

4.2 土壤修复用单过硫酸氢钾复合粉在运输过程中应有遮盖物，保持包装的密封性，防止日晒、雨淋、受潮。禁止与还原性物质混运。

4.3 土壤修复用单过硫酸氢钾复合粉应贮存在阴凉、通风的库房。防止日晒、雨淋、受潮。禁止与还原性物质混贮。

5、标准属性

本标准属于推荐性标准。

6、标准水平分析

本标准是参考我国目前出台的化工行业标准 HG/T 5738—2020《工业过一硫酸氢钾复合盐》并结合实际生产情况和用户的需要进行制定，标准所设的指标项目及参数能够满足用户的使用要求，分析方法均采用经典的方法，使数据更加准确、可靠。综合分析，本标准为国内先进水平。

附表 1：生产厂家近两年的质量月报

上虞洁华化工有限公司

日期	项 目							
	活性氧 O%	活性成分 KHSO ₅ %	水分%	堆积密度 g/mL	pH(1%水溶液)	pH(3%水溶液)	75μm 筛余物%	产品外观
2020.10	4.76	46.8	0.04	0.896	2.13	1.83	92.6	白色颗粒
2020.11	4.71	47.4	0.03	0.912	2.15	1.79	91.7	白色颗粒
2020.12	4.70	46.6	0.04	0.918	2.13	1.82	92.4	白色颗粒
2021.1	4.72	46.9	0.02	0.940	2.08	1.74	92.0	白色颗粒
2021.2	4.66	47.1	0.02	0.902	2.06	1.76	91.7	白色颗粒
2021.3	4.66	47.3	0.02	0.908	2.10	1.79	93.9	白色颗粒
2021.4	4.68	47.0	0.02	0.916	2.14	1.85	91.6	白色颗粒
2021.5	4.62	47.5	0.03	0.938	2.12	1.80	92.8	白色颗粒
2021.6	4.61	46.8	0.03	0.918	2.06	1.78	92.8	白色颗粒
2021.7	4.75	46.9	0.04	0.924	2.08	1.82	92.3	白色颗粒
2021.8	4.76	46.8	0.04	0.896	2.13	1.86	91.7	白色颗粒
2021.9	4.72	47.8	0.02	0.912	2.13	1.84	91.7	白色颗粒
2021.10	4.75	46.9	0.03	0.912	2.09	1.79	92.0	白色颗粒
2021.11	4.78	47.3	0.02	0.914	2.10	1.82	91.7	白色颗粒
2021.12	4.77	47.2	0.02	0.928	2.11	1.79	92.9	白色颗粒
2022.1	4.68	46.6	0.02	0.912	2.10	1.77	92.6	白色颗粒
2022.2	4.77	47.1	0.02	0.926	2.11	1.81	91.7	白色颗粒
2022.3	4.82	47.3	0.03	0.926	2.10	1.76	93.1	白色颗粒
2022.4	4.70	46.9	0.02	0.930	2.11	1.79	93.0	白色颗粒
2022.5	4.82	47.6	0.03	0.944	2.09	1.84	92.8	白色颗粒
2022.6	4.84	47.2	0.03	0.930	2.07	1.76	93.6	白色颗粒
2022.7	4.78	46.1	0.02	0.920	2.09	1.73	92.8	白色颗粒
2022.8	4.80	47.1	0.01	0.908	2.06	1.81	92.4	白色颗粒
2022.9	4.73	47.2	0.02	0.894	2.02	1.84	93.3	白色颗粒
2022.10	4.76	47.1	0.01	0.906	2.02	1.82	93.0	白色颗粒

上海安而信化学有限公司（原料级）

日期	项 目				
	活性氧 O%	活性成分 KHSO ₅ %	堆积密度 g/mL	水分%	pH (1%水溶液)
2020.1	4.70	44.63	1.13	0.03	2.22
2020.2	4.70	44.63	1.15	0.04	2.25
2020.3	4.70	44.63	1.18	0.09	2.23
2020.4	4.70	44.63	1.13	0.05	2.26
2020.5	4.70	44.63	1.14	0.07	2.28
2020.6	4.65	44.16	1.19	0.09	2.31
2020.7	4.65	44.16	1.18	0.08	2.31
2020.8	4.65	44.16	1.19	0.07	2.32
2020.9	4.65	44.16	1.21	0.08	2.31
2020.10	4.70	44.63	1.15	0.05	2.26
2020.11	4.70	44.63	1.14	0.04	2.25
2020.12	4.70	44.63	1.15	0.06	2.27
2021.1	4.70	44.63	1.15	0.03	2.25
2021.2	4.70	44.63	1.14	0.04	2.25
2021.3	4.70	44.63	1.14	0.05	2.25
2021.4	4.70	44.63	1.15	0.05	2.23
2021.5	4.70	44.63	1.13	0.06	2.26
2021.6	4.65	44.16	1.18	0.08	2.28
2021.7	4.65	44.16	1.20	0.08	2.29
2021.8	4.65	44.16	1.19	0.09	2.31
2021.9	4.65	44.16	1.20	0.07	2.31
2021.10	4.70	44.63	1.13	0.05	2.24
2021.11	4.70	44.63	1.12	0.07	2.25
2021.12	4.70	44.63	1.14	0.05	2.25

上海泰缘生物科技股份有限公司（医药级）

日期	项 目						
	活性氧 O%	活性成分 KHSO ₅ %	堆积密度 gm/L	水分%	pH(1%水溶液)	砷 (As) %	重金属 (pb) %
2020.1	4.70	44.63	1.08	0.06	2.16	未检出	0.0003
2020.2	4.70	44.63	1.07	0.04	2.17	未检出	0.0003
2020.3	4.70	44.63	1.11	0.05	2.19	0.00001	0.0002
2020.4	4.70	44.63	1.12	0.05	2.16	未检出	0.0003
2020.5	4.70	44.63	1.07	0.07	2.20	未检出	0.0004
2020.6	4.70	44.63	1.06	0.06	2.21	0.00001	0.0005
2020.7	4.70	44.63	1.04	0.05	2.23	未检出	0.0003
2020.8	4.70	44.63	1.07	0.08	2.17	未检出	0.0002
2020.9	4.70	44.63	1.11	0.06	2.25	未检出	0.0002
2020.10	4.70	44.63	1.07	0.05	2.22	未检出	0.0002
2020.11	4.70	44.63	1.07	0.05	2.24	未检出	未检出
2020.12	4.70	44.63	1.06	0.06	2.23	未检出	未检出
2021.1	4.70	44.63	1.08	0.05	2.19	未检出	0.0003
2021.2	4.70	44.63	1.11	0.05	2.18	未检出	0.0003
2021.3	4.70	44.63	1.07	0.05	2.17	0.00001	0.0004
2021.4	4.70	44.63	1.09	0.05	2.20	未检出	0.0003
2021.5	4.70	44.63	1.07	0.04	2.17	未检出	0.0002
2021.6	4.70	44.63	1.08	0.07	2.22	未检出	0.0002
2021.7	4.70	44.63	1.07	0.07	2.23	未检出	0.0001
2021.8	4.70	44.63	1.06	0.06	2.16	未检出	0.0001
2021.9	4.70	44.63	1.08	0.07	2.12	未检出	未检出
2021.10	4.70	44.63	1.07	0.06	2.13	未检出	未检出
2021.11	4.70	44.63	1.06	0.06	2.15	未检出	0.0001
2021.12	4.70	44.63	1.07	0.05	2.17	未检出	0.0001

附表 2：本次制标的试验累积数据

上虞洁华化工有限公司

批号	项 目									
	活性氧 O%			水分%			堆积密度 g/mL	pH(1%水溶液)	pH(3%水溶液)	75μm 筛余物%
	平行 1	平行 2	平均值	平行 1	平行 2	平均值				
2021081401	4.65	4.66	4.66	0.02	0.03	0.02	0.964	2.17	1.86	97.8
2021081402	4.74	4.74	4.74	0.02	0.02	0.02	0.942	2.20	1.87	98.9
2021081403	4.61	4.55	4.58	0.02	0.03	0.02	0.956	2.12	1.80	98.6
2021081501	4.64	4.60	4.62	0.03	0.03	0.03	0.944	2.13	1.84	98.5
2021081502	4.57	4.56	4.56	0.04	0.03	0.04	0.956	2.14	1.83	98.2
2021081503	4.69	4.75	4.72	0.03	0.02	0.02	0.956	2.16	1.85	98.6
2021081601	4.76	4.80	4.78	0.02	0.02	0.02	0.960	2.15	1.83	98.4
2021081602	4.70	4.67	4.68	0.05	0.05	0.05	0.950	2.14	1.81	98.0
2021081603	4.72	4.76	4.74	0.02	0.03	0.02	0.956	2.20	1.83	98.0
2021081701	4.76	4.71	4.74	0.03	0.03	0.03	0.942	2.18	1.87	98.6

上海泰缘生物科技股份有限公司

项目	批号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
铅 (Pb) /mg/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
砷 (As) /mg/kg	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2

河北纳泰化工有限公司

批号	项 目												
	活性成分 KHSO ₅ %			活性氧 O%			水分%			堆积密度 g/mL	pH 1%水溶液	pH 3%水溶液	75μm 筛余物%
	平行 1	平行 2	平均值	平行 1	平行 2	平均值	平行 1	平行 2	平均值				
1	43.20	43.24	43.22	4.55	4.55	4.55	0.07	0.06	0.06	0.97	2.13	1.81	93.0
2	43.86	43.88	43.87	4.62	4.62	4.62	0.03	0.03	0.03	1.06	2.13	1.80	94.3
3	43.34	43.15	43.25	4.56	4.54	4.55	0.02	0.04	0.03	0.95	2.13	1.85	91.8
4	43.49	43.44	43.47	4.58	4.57	4.58	0.08	0.09	0.08	1.01	2.15	1.83	94.2
5	43.35	43.54	43.44	4.56	4.58	4.57	0.09	0.08	0.09	1.00	2.15	1.84	95.2
6	43.54	43.59	43.57	4.59	4.59	4.59	0.10	0.08	0.09	0.98	2.11	1.84	92.7
7	43.52	43.82	43.67	4.58	4.61	4.60	0.06	0.04	0.05	1.02	2.13	1.82	94.8
8	43.49	43.47	43.48	4.58	4.58	4.58	0.06	0.07	0.07	0.99	2.11	1.80	94.5
9	43.48	43.64	43.56	4.58	4.60	4.59	0.11	0.12	0.12	1.06	2.12	1.80	92.9
10	44.19	44.17	44.18	4.65	4.65	4.65	0.10	0.09	0.09	1.00	2.12	1.80	92.8