

铬污染土壤治理组合技术应用

林云青, 王廷涛, 郭贝, 韩清洁, 张海秀, 李威 (青岛新天地环境保护有限责任公司, 山东青岛 266000)

摘要 以某铁合金厂堆存铬渣污染土壤为研究对象, 根据场地的实际情况采用湿法解毒技术、固化稳定化技术及资源化烧砖组合技术, 对铬渣污染土壤进行了治理, 取得了较好的效果。

关键词 铬污染土壤; 治理技术; 湿法解毒; 固化稳定化; 制砖

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)24-197-03

The Application of Combined Technologies on the Remediation of Soil Contaminated by Chromium

LIN Yun-qing, WANG Ting-tao, GUO Bei et al (Qingdao New World Environmental Protection Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266000)

Abstract The contaminated soils in a deposition site of chromium-containing slag at a ferroalloy manufactory was taken as a research object. Based on site situation, a few technologies were used to clean up the contaminated soil on site, including wet detoxification, solidification and stabilization and molding green bricks using contaminated soil. It shows that the combined technologies will have better results in the site with complicated contamination.

Key words Chromium contaminated soil; Soil remediation; Wet detoxification; Solidification and stabilization; Molding green bricks

铬渣是铬盐及铁合金等行业在生产过程中排放的有毒废渣^[1-2], 铬渣中的 Cr(VI) 被列为对人体危害最大的 8 种化合物之一, 是国际上公认的 3 种致癌金属物之一, 同时也是美国 EPA 公认的 129 种重点污染物之一^[3-4]。我国由于铬盐生产技术和设备水平不高而使铬回收率低, 排渣量大, 其中含有可溶性铬(六价铬离子), 铬渗透性极强, 随同水介质渗入地下, 可造成水资源和土壤资源的污染。六价铬离子对人体健康的毒害很大, 它的化合物具有很强的氧化作用, 对人体的消化道、呼吸道、皮肤和粘膜都有危害。更甚者, 铬有致癌作用, 铬致癌的部位主要是肺^[5]。

铬渣的解毒处理分为湿法解毒和干法解毒, 湿法解毒工艺原理清晰, 流程简单, 不受铬渣类型、处理规模和场地的限制, 可以在各种条件下实施, 解毒比较彻底。铬渣的综合利用包括作为路基材料和混凝土骨料, 用于生产水泥、制砖及砌块、烧结炼铁和用作玻璃着色剂。土壤中铬污染的治理主要有两条思路: 一是改变铬在土壤中的存在形态, 将有毒的 Cr(VI) 还原为毒性较小的 Cr(III), 降低其在环境中的迁移能力和生物可利用性; 二是将铬从被污染的土壤中清除。常用于铬污染土壤的修复技术有固定稳定化、化学淋洗法、化学还原法、电动力学修复法、植物修复、微生物修复等多种方法。笔者以某铁合金集团有限公司堆存铬渣污染土壤场地为对象, 根据场地情况分别采用湿法解毒技术、固化稳定化技术、资源化制砖进行治理。

1 场地概况

某铁合金集团有限公司铬污染土壤分别堆放在厂区内东渣场和西渣场, 东渣场堆存铬污染土壤呈黑色, 粘性较差, 西渣场为黄色粘土, 受铬污染较轻, 东西渣场分别有少部分土壤为铬渣与土壤的混合物。笔者对东西渣场堆存土壤进行了检测, 总铬分析方法为《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收

分光光度法》(HJ 491-2009); 六价铬分析方法为《固体废物六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法(征求意见稿)》; 浸出液的制备按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007) 执行; 浸出液六价铬的检测按照《固体废物六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GBT15555.4-1995) 执行; 浸出液总铬的检测按照《固体废物 总铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB15555.5-1995) 执行; pH 检测按照《森林土壤 pH 值的测定》(LYT 1239-1999)。

表 1 东西渣场样品检测结果

样品名称	总铬 mg/kg	六价铬 mg/kg	浸出毒性检测		pH
			六价铬 mg/L	总铬 mg/L	
西渣场-1#	1.7×10^3	52.0	1.55	1.64	8.81
西渣场-2#	1.7×10^3	48.6	1.59	1.89	8.84
东渣场-1#	1.8×10^3	206.0	11.60	11.80	8.98
东渣场-2#	2.5×10^3	283.0	9.25	9.28	9.31

由表 1 可知, 东渣场受铬污染较严重, 浸出液六价铬为 11.6 和 9.25 mg/L, 超出了危废浸出毒性鉴别标准值(5 mg/L)。项目采用稳定化固化技术进行治理, 治理目标为达到《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007) 规定限值(浸出六价铬: 3 mg/L, 浸出总铬: 9 mg/L)。西渣场黄色粘土受铬污染较小, 浸出液六价铬为 1.64 和 1.89 mg/L。项目采用资源化制砖, 修复目标为达到《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007) 要求(浸出六价铬: 0.1 mg/L, 浸出总铬: 0.3 mg/L)。另外, 针对混有铬渣的土壤, 项目采用湿法解毒技术进行彻底的治理, 修复目标为达到《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007) 规定限值(浸出六价铬: 3 mg/L, 浸出总铬: 9 mg/L)。

2 处理技术

2.1 湿法解毒技术 针对含铬渣土, 该项目采用湿法解毒技术进行治理。铬渣湿法解毒的原理是先将铬渣 Cr(VI) 转移至水相, 接着用还原剂将 Cr(VI) 还原为无毒的 Cr(III), 或

基金项目 青岛民生科技计划项目(14-2-3-71-nsh)。

作者简介 林云青(1984-), 女, 山东烟台人, 工程师, 硕士, 从事土壤修复研究。

收稿日期 2015-06-26

者用沉淀剂使 Cr(VI) 转变为稳定的水不溶铬酸盐,从而达到铬渣解毒作用。该项目采用酸溶湿法解毒,即用酸将铬渣调节至酸性,破坏硅酸二钙、铁铝酸钙晶格,使固溶体中的酸溶态 Cr(VI) 释放出来,然后用还原剂将 Cr(VI) 转化为沉淀或 Cr(III),达到解毒的目的。酸溶湿法解毒工艺流程如图 1 所示:

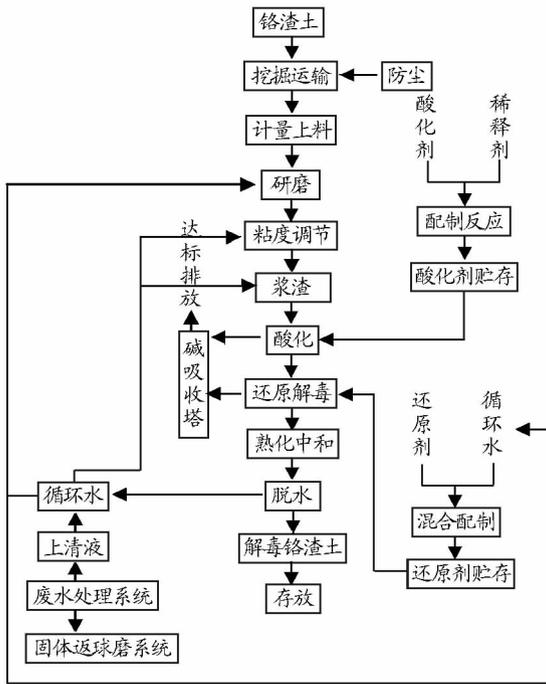


图1 湿法解毒工艺流程

含铬渣土首先进行破碎筛分,筛分后进入球磨机,采用湿式球磨;球磨之后的渣土通过溜槽直接进入到储罐中,调节粘度,控制其波美度在 40 ~ 45°Be';将储罐中的浆液泵入到反应罐中进行酸化,控制最终 pH < 4;随后进行还原解毒,将还原剂用泵抽至反应罐中反应至少 6 ~ 8 h,反应过程中测定 pH 及 Cr⁶⁺ 含量。经还原后的含铬渣土放至储罐中,加石灰调节最终的 pH 至 7 ~ 9,中和后的泥浆用板框压滤机进行脱水,便得到解毒后产品,脱水后的滤液循环利用。将解毒前后的含铬渣土浸出毒性进行比较,结果如图 2 所示。图 2 给出解毒前含铬渣土六价铬浸出浓度为 57.5 mg/L,总铬浸出浓度为 58.2 mg/L;解毒后浸出六价铬为 0.17 mg/L,浸出总铬为 0.20 mg/L。达到《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007)规定限值,解毒后的产品在厂区内建的填埋场进行封存。

2.2 固化/稳定化技术 针对东渣场堆存黑色土壤,该项目采用固化稳定化技术。固定化和稳定化(Solidification/Stabilization, s/s)是将被铬污染的土壤与某种粘合剂混合(也可以辅以一定的还原剂,用于还原六价铬),通过粘合剂固定其中的铬,使铬不再向周围环境迁移。该项目采用的固化稳定化工艺流程如图 3 所示。

铬污染土壤首先进行破碎筛分,筛分后加入还原剂并混合进行还原,后加入固化剂并混合进行固化,固化后检测处理后土壤是否达到修复目标,达标后进入填埋场进行封存,不达标则继续投加还原剂和固化剂至达标。将固化稳定化

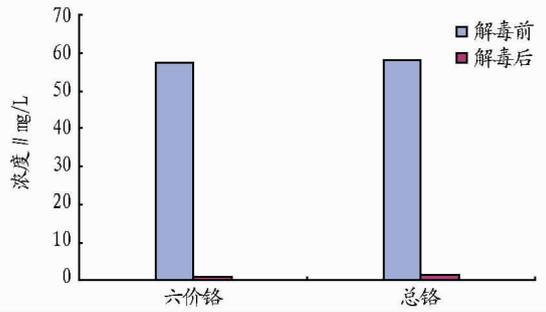


图2 解毒前后浸出液六价铬和总铬浓度

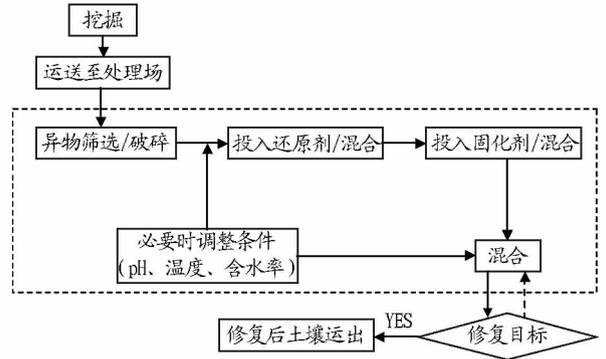


图3 固化稳定化工艺流程

处理前后的含铬渣土浸出毒性进行比较,结果如图 4 所示。

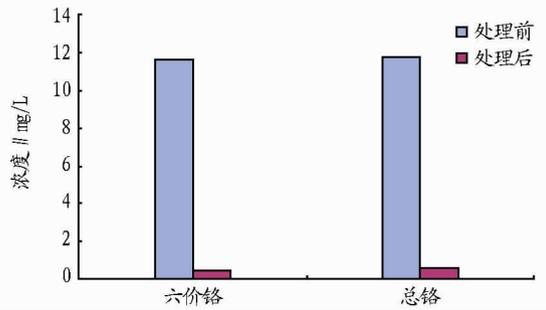


图4 处理前后浸出液六价铬和总铬浓度

图 4 给出处理前含铬渣土六价铬浸出浓度为 11.6 mg/L,总铬浸出浓度为 11.8 mg/L;解毒后浸出六价铬为 0.52 mg/L,浸出总铬为 0.57 mg/L。达到《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007)规定限值,处理后的土壤在厂区内建的填埋场进行封存。

2.3 资源化制砖 针对西渣场堆存红色粘土,该项目采用资源化制砖技术。制砖是含铬固体废物的资源化途径之一,主要是将含铬固废与粘土、添加剂等混合制成砖坯,然后利用砖坯烧制过程中的高温与还原气氛将固废中的六价铬还原成三价铬并封存在砖体中,以达到含铬固废解毒与减少粘土消耗的双重目的。该项目采用制砖工艺流程如图 5 所示。

为保证制砖工艺的顺利进行,须对土壤进行初选、破碎、筛分、混匀等预处理。将煤与铬污染粘土混匀,内燃煤主要作为还原六价铬的还原剂,同时提供热量。混匀的配料经挤压、切条、切坯制做砖坯,后进行砖坯烧结,烧制过程温度应控制在 950 ~ 1 050 °C。将制砖前后浸出毒性进行比较,结果如图 6 所示。

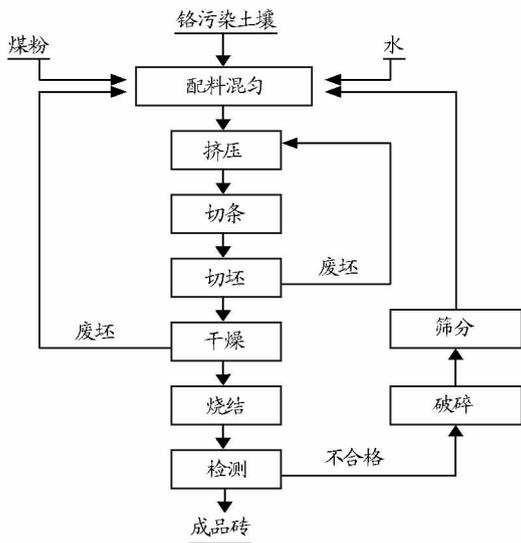


图5 烧砖工艺流程

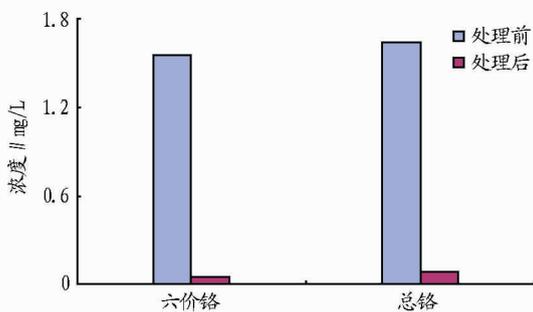


图6 处理前后浸出液六价铬和总铬浓度

图6 给出处理前含铬渣土六价铬浸出浓度为 1.55 mg/L,总铬浸出浓度为 1.64 mg/L;解毒后浸出六价铬为 0.06 mg/L,浸出总铬为 0.08 mg/L。达到《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007)规定限值。

3 总结

笔者以某铁合金有限公司铬污染土壤治理项目为依托,根据场地的实际情况,介绍了湿法解毒技术、固化稳定化技术和资源化制砖在项目中的实际应用。湿法解毒用于铬渣与土壤混合部分的处理,固化稳定化用于污染较重的黑色土壤,制砖用于污染较轻的黄色粘土。通过项目验证,湿法解毒技术和固化稳定化技术治理的铬污染土壤远低于《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007)规定限值(浸出六价铬:3 mg/L,浸出总铬:9 mg/L),资源化制砖可达到《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJT301-2007)要求(浸出六价铬:0.1 mg/L,浸出总铬:0.3 mg/L)。该研究3种技术在项目中的实际应用对铬污染土壤的修复具有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] 成思危. 铬盐生产工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1988.
- [2] 柴立元,赵堃,舒余德,等. 铬渣 NaCl 浸出动力学[J]. 中南大学学报:自然科学版,2007,38(3): 445-449.
- [3] 韩英魁. 环保治理,刻不容缓[J]. 铬盐工业,2002(2): 22-30.
- [4] 柴立元,龙腾发,唐宁,等. 微生物治理碱性含铬废水的实验研究[J]. 中南大学学报:自然科学版,2005,36(5): 816-820.
- [5] 纪柱. 铬渣的危害及无害化处理综述[J]. 无机盐工业,2007(3):1-4.

(上接第 178 页)

1984~1987年偏少、1988~1998年偏多偏少年交替出现但总体偏少,1999~2002年偏多较明显,进入2003年后偏少明显,直至2010年等值线仍未闭合,表明秋季日照时数将逐渐进入近期明显偏少、总体偏少期。

2.3.4 冬季。5年滑动平均线表明,近30年石岛冬季日照时数在1995年后有增加趋势,到2004年开始减少。10年滑动平均线与5年滑动平均线接近。由冬季日照时数距平的小波变换图(图4d)可见,在14~16年尺度基本为少-多-少的趋势,对应的日照时数阶段为1981~1994年偏少;1995~2004年显著偏多、2004~2010年偏少;在5~7年时间尺度存在着少-多-少-多-少-多-少的趋势,分别对应着1981~1982、1983、1984~1985、1986、1987~1994、1995~2004和2005~2010年。2010年的曲线在下方闭合,表明在14~16年上冬季日照时数仍处于近期偏少、总体偏多期,在5~7年上冬季日照时数将逐渐进入近期偏多、总体偏多期。

3 结论

(1)1981~2010年石岛日照时数年际变化较大,20世纪

80~90年代年均日照时数呈上升趋势,而进入21世纪年均日照时数下降明显,其幅度超过了20世纪后20年的上升值;近30年石岛年日照时数总体呈下降趋势,其气候倾向率为-14.1 h/10a;未来一段时间日照时数仍处于偏少期。

(2)石岛日照时数年内变化为双峰型,最大值出现在5月,次大值出现4和10月,最小值在7月。

(3)石岛日照时数季节呈阶段性变化,春季在1997年前存在16~18、5~7年的变化,之后存在4~5年的变化;夏季整体存在8~11年的周期变化,在1987年前为5~7年,1988~2003年为8~10年,2003年之后存在一个6年左右的周期;秋季在1986年以前存在6~7年的周期,之后周期基本在2~3年;冬季存在14~16和5~7年周期变化。

参考文献

- [1] 陆忠艳,周军,邱新法,等. 日照时间受地形的影响及其精细的空间分布[J]. 南京气象学院学报,2005(1):64-71.
- [2] 孙延奎. 小波分析及其应用[M]. 北京:机械工业出版社,2005.
- [3] 秦前清,宗凯. 实用小波分析[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,1994.
- [4] 魏凤英. 气候统计诊断与预测方法研究进展[J]. 应用气象学报,2006,17(6):736-742.