

间接热解吸工艺用于含汞固废及 污染土壤处理工程案例解析

吕 静 卜凡阳* 孙 尧 杨松霖 王文峰 赵彦波

(北京建工环境修复股份有限公司 污染场地安全修复技术国家工程实验室 北京 100015)

摘要: 云南某大型汞污染场地修复工程是国内首例采用间接热解吸工艺处理含汞固废及污染土壤的工程。通过工程实践获得了相关施工技术参数,当加热温度为 600~750 ℃,停留时间为 40~60 min 时,修复后物料中总汞含量可达到修复目标要求,验证了间接热解吸工艺的修复效果。工程实施结果表明:间接热解吸工艺对高浓度含汞固废及污染土壤修复效果明显,修复后物料中污染物含量达到修复目标要求,污染物排放满足 GB 16297—1996《大气污染综合排放标准》要求,未对环境产生不良影响。该工艺还可实现汞的资源化回收,具有广阔的应用前景和工程借鉴价值。

关键词: 含汞固废;汞污染土壤;间接热解吸;资源化回收

DOI: 10.13205/j.hjgc.202006039

CASE ANALYSIS ON ENGINEERING APPLICATION OF USING INDIRECT THERMAL DESORPTION PROCESS TO REMEDIATE MERCURY-BEARING SOLID WASTE AND CONTAMINATED SOIL

LV Jing, BU Fan-yang*, SUN Yao, YANG Song-lin, WANG Wen-feng, ZHAO Yan-bo

(National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, BCEG Environmental Remediation Co., Ltd, Beijing 100015, China)

Abstract: A large-scale mercury contaminated site remediation project in Yunnan was the first project in China that used indirect thermal desorption process to remediate mercury-bearing solid waste and mercury-contaminated soil. We obtained relevant construction technology parameters through the engineering practice. When the thermal desorption temperature was 600~750 ℃ and residence time was 40~60 min, the total mercury in remediated material could reach the corresponding targets, which verified the remediation effect of indirect thermal desorption process. The implementation results of this project showed that indirect thermal desorption process had significant remediation effect on high level mercury-bearing solid waste and mercury-contaminated soil, the remediated material reached the corresponding targets, pollutants emission met the *Integrated Emission Standard of Air Pollutants* (GB 16297—1996) and it had no adverse impact on the environment. The process could also realize the resourcification and recovery of mercury, and had wide application prospects and engineering reference value.

Keywords: mercury-bearing solid waste; mercury-contaminated soil; indirect thermal desorption; reuse and recovery

0 引 言

汞是一种人体非必需的、在世界上储量大、分布广泛的有毒重金属元素。汞属于难降解物质,一旦其进入环境中就难以去除并逐渐积累,最终可能通过食物链进入人体^[1],对人体健康产生危害。从 20 世纪

60 年代开始,随着工业化进程的加快,大量的汞被排放到环境中^[2]。关于全球人为汞排放清单的研究表明,我国汞排放量位居全球第一^[3]。土壤中的汞污染主要来源于矿石开采冶炼、含汞废水的排放、大气沉降、含汞农药、化肥的使用以及氯碱盐泥^[4,5]等工

收稿日期:2019-03-21

©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
基金项目:国家重点研发计划资助项目“有机污染场地土壤修复热脱附成套技术与装备”(2018YFC1802100)。

第一作者:吕静(1990-),女,硕士,主要研究方向为土壤及地下水修复技术研究及应用。lvjing@bceer.com

* 通信作者:卜凡阳(1986-),男,硕士,中级工程师,主要研究方向为土壤及地下水修复技术研究及应用。bufanyang1986@163.com

业固体废物的排放^[6,7]。其中,水银法烧碱产生的盐泥中汞含量极高,对环境存在重大影响。

目前含汞固废及污染土壤的修复工艺主要有固化/稳定化、土壤淋洗、植物修复、热解吸等^[8-11]。其中,热解吸工艺(亦称热脱附工艺)因其处理时间短、修复效果好、二次污染小等特点,被认为是处理高浓度含汞固废及土壤的最佳工艺之一,近年来越发引起行业内高度关注。

目前,国内针对汞热修复处理的研究逐年增多。其中,张倩等^[12]选取贵州万山特区典型汞污染土壤进行热解吸处置,发现在370℃下能够将污染土壤中总汞降至1 mg/kg以下,处理率可达95.73%,处理后土壤中汞以残渣态为主,环境风险较小;杨勤等^[13]以青海、云南两地某氯碱废弃工厂汞污染土为试样进行热脱附试验,发现两地土样最佳的脱附温度和停留时间分别为300℃和60 min、500℃和30 min;赵涛等^[14]发现MgCl₂可以促进汞污染土壤中汞化合物的转化,降低热脱附的温度,提高热脱附对汞的去除率,有利于汞污染土壤热脱附修复;吴学勇等^[15]在分析含汞盐泥的相关参数与调研国内外含汞废物处理技术的基础上,通过小试试验研究出一套含汞盐泥的处理技术方案。但上述研究多停留在汞热脱附机理、解吸参数及小试、中试规模验证性应用等研究,其修复工艺成熟度、二次污染防治措施、装备工程化、工业化程度及处理能力均无法满足大规模工程化应用需要,难以指导工程施工。

本文将汞间接热解吸修复工艺与直接热解吸、固化/稳定化、土壤淋洗等修复工艺进行对比,阐述了间接热解吸工艺在修复效果、修复工期及二次污染防治方面的优势。以云南某大型高浓度汞污染场地修复工程为例,详细介绍了间接热解吸修复工艺用于含汞固废及污染土壤处理的关键设备组成、修复工艺及实施步骤,重点分析了间接热解吸工艺的应用和二次污染防治效果,以期为类似修复工程的实施提供案例借鉴。

1 间接热解吸修复工艺

1.1 工艺原理

间接热解吸修复工艺是采用间接加热的方式将含汞固废或土壤加热到设定温度,使物料中各类形态的汞受热分解或气化挥发,进而从物料中脱附出来,脱附出来的气态单质汞或气态化合物随水蒸气一同进入后端尾气处理装置,通过喷淋、冷却、吸附等措施使其转移至液相或固相中,最终达到去除汞污染的目的。

整个处理过程均在密闭空间内进行,可有效防止汞的二次扩散,属环境友好型修复工艺。

1.2 间接热解吸修复工艺的优势与不足

间接热解吸修复工艺对比直接热解吸、固化/稳定化、植物修复、土壤淋洗等汞污染修复工艺,具有以下优点:

1) 修复效果彻底。相较于固化/稳定化、土壤淋洗等工艺,间接热解吸修复工艺可将污染介质中污染物含量降至极低水平,修复效果更加彻底。

2) 修复工期短。相较于植物修复、土壤淋洗等工艺,间接热解吸工艺对污染物的处理效率更高,耗时更短。

3) 二次污染小。相较于直接热解吸修复工艺,间接热解吸工艺具有产尘量少、废气产生量小、二次污染少的特点。间接热解吸废气产生量约为直接热解吸废气产生量的1/10,且废气中污染物可通过冷凝等方式实现资源化回收,废气处理方式更加节能环保,减轻了二次污染。此外,相较于直接热解吸设备,间接热解吸设备具有结构紧凑、占地面积小,设备集成化、模块化程度高、组装和拆卸方便、可迅速转移等优点。

除上述优点外,间接热解吸修复工艺仍存在一些不足:

1) 相较于直接热解吸设备,间接热解吸设备受自身传热方式的局限,热利用率相对较低,加热温度上限受能耗和装备材质影响较大,升高单位温度所需能耗更高。

2) 相较于固化/稳定化等工艺,间接热解吸工艺的实施成本较高,是固化稳定化工艺施工成本的4~7倍。

2 云南某汞污染场地修复工程案例

2.1 工程概况

20世纪90年代前,云南某氯碱企业采用水银烧碱法生产氯碱的过程中产生了大量的含汞盐泥,这些含汞盐泥经过几十年的堆浸,对厂区土壤及地下水造成了一定污染,存在安全隐患。该工程总治理方量为7.2万m³,其中针对5.6万m³含汞盐泥和重度污染土壤采用间接热解吸工艺进行修复,修复后的物料经验收合格后运入一般固废填埋场进行填埋。

2.2 修复介质

本工程修复介质为水银法烧碱产生的含汞盐泥及重度污染土壤。

水银法烧碱产生的盐泥是一种工业固体废物,呈

气处理系统处理达标后排放,产生的含汞工艺废水经工艺水处理单元处理后回用,产出的泥饼经收集后可返回热解吸系统进行再处置。

2.4.2 实施步骤

本工程含汞盐泥及土壤热解吸修复的施工程序如图 3 所示。

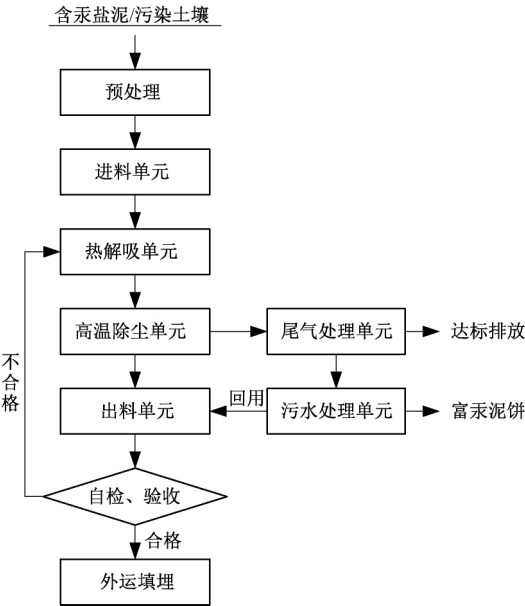


图 3 热解吸修复施工程序

Figure 3 Flow chart of construction of indirect thermal desorption remediation

1) 含汞盐泥及土壤预处理: 在密闭车间内对含汞盐泥及污染土壤进行干化破碎筛分预处理,使物料含水率降至 25% 以下,物料粒径降至 50 mm 以下,满足间接热解吸设备的进料要求。

2) 间接热解吸处理: 预处理合格的含汞盐泥及污染土壤经进料单元进入热解转窑中进行高温热解,转窑加热温度为 600 ~ 750 ℃,停留时间为 40 ~ 60 min。热解过程中产生的高温热解吸气体进入高温除尘单元进一步处理。

3) 热解吸尾气处理: 热解出的高温气体在系统末端引风机营造的负压下,进入高温除尘单元除尘,除尘效率达到 99% 以上。除尘后的高温热解吸气体进入尾气处理单元经三级降温冷却(一级降温使气体温度降至 80 ℃ 以下,二级降温使气体温度降至 50 ℃ 以下,三级降温使气体温度降至 10 ℃ 以下)处理后,热解吸气体中绝大部分的汞冷凝下来,随着洗涤废水进入工艺水处理单元,残余的汞经活性炭吸附处理达到 GB 16297—1996《大气污染综合排放标准》Ⅱ级标准值。

4) 热解吸工艺废水处理: 热解吸气体三级降温冷却处理过程中产生的废水进入工艺水处理单元处理达标后回用,不外排;废水处理过程中产生的泥饼富含汞,经检测,汞含量可达 7.6% ~ 21.9%。泥饼经收集后可统一返回热解吸系统进行再处置,使其进一步浓生成液态金属汞,金属汞经收集后资源化利用。

5) 热解吸出料: 经过热解吸单元净化后的物料进入出料单元,出料经降温、除尘、加湿后,堆置待检。

6) 出料自检、验收及外运填埋: 修复后的盐泥及土壤经自检及第三方验收合格后,外运至一般固废填埋场进行填埋。若未达到修复目标值,则返回热解吸系统进行二次处理。

2.5 修复效果及污染物排放监测

2.5.1 修复效果评价指标

本工程盐泥及重度污染土中目标污染物汞的总量控制目标为 47.6 mg/kg,浸出液中汞的浸出浓度需低于 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中规定的最高允许限值 0.05 mg/L。

2.5.2 修复效果

针对热解吸修复后物料每 500 m³ 采集 1 个混合样,共采集样品 125 个(含 10% 质控样品),对其修复效果进行分析。经检测,修复后物料中总汞含量为 0.279 ~ 43.4 mg/kg,浸出液中汞浓度为 0.02 ~ 8.53 μg/L。采用样品均值的 95% 置信上限与修复目标值进行比较,对热解吸修复效果进行评估,评估结果为达到修复目标值,如表 2 所示。另外,将样品均值的 95% 置信上限与现行 GB 36600—2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》对比,其小于二类用地土壤污染风险筛选值,满足二类用地土壤要求,因此修复后土壤可资源化利用。经热解吸处理后的物料中汞的形态为残渣态,性质稳定。

表 2 盐泥及土壤修复效果评估结果

Table 2 Evaluation result of salty mud and soil remediation effect

验收指标	95% 置信上限	修复目标值	达标情况
总汞/(mg/kg)	17.53	47.6	达标
浸出液中汞浓度/(μg/L)	0.42	50	达标

2.5.3 污染物排放监测

本工程实施过程中除对修复后盐泥及土壤进行采样检测外,还对预处理车间和热解吸设备尾气 2 个关键排放源进行了定期监测,尾气采样位置如图 4 所示。预处理车间尾气经检测,汞含量为 0.003 ~

3. $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 远低于 GB 16297—1996 II 级排放标准值 $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。热解吸设备尾气经检测,汞含量为 $0.025 \sim 6.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$,亦低于 GB 16297—1996 II 级排放标准值。热解吸尾气处理过程中产生喷淋废水经设备配套污水处理单元处理后回用,且由于尾气排放、排泥、热解吸出料降温加湿等会带走大量水分,系统需要补水,不涉及污水外排。

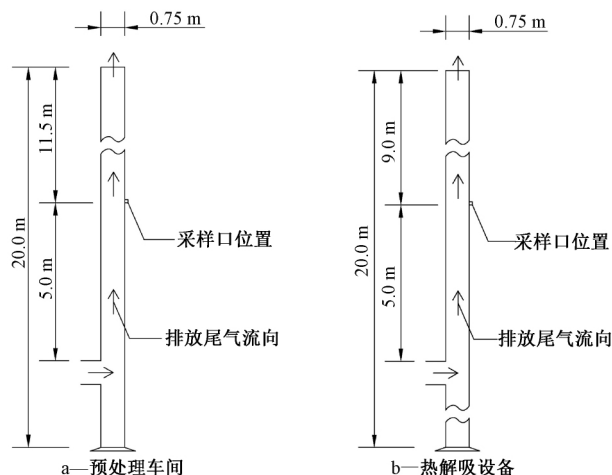


图4 预处理车间和热解吸设备烟囱尾气采样位置示意

Figure 4 Sampling location of exhaust gases from pretreatment workshop and thermal desorption equipment chimneys

3 结 论

1) 以云南某大型高浓度汞污染场地修复工程为例,对间接热解吸工艺在含汞固废及污染土壤治理方面的工程化应用进行了阐述。工程实施结果证明:热解吸技术对高浓度含汞固废及污染土壤修复效果明显,对同类汞污染场地修复具有工程示范作用。

2) 盐泥及污染土壤热解吸修复工艺参数为物料含水率 $<25\%$,物料粒径 $<50 \text{ mm}$,加热温度为 $600 \sim 750^\circ\text{C}$,停留时间为 $40 \sim 60 \text{ min}$,运用上述参数进行修复的物料中总汞含量达到修复目标,浸出液中汞浓度显著低于标准限值,修复后土壤达到 GB 36600—2018 二类用地土壤要求,可实现资源化利用。

3) 盐泥及污染土壤热解吸修复过程中,污染物排放满足 GB 16297—1996 要求,未对环境产生不良影响。

4) 高浓度富汞泥饼热解吸后,热解产生的汞蒸

气经三级降温冷却处理后形成液态单质汞,在污水处理单元经压滤机压滤后固液分离,液态单质汞和水进入1号沉淀池,因液态汞与水密度差异明显,1号沉淀池中沉积物单质汞纯度较高。因此,此工艺可实现单质汞的资源化回收。

参考文献

- [1] ZHONG H, WANG W X. Effects of sediment composition on inorganic mercury partitioning, speciation and bioavailability in oxic surficial sediments [J]. Environmental Pollution, 2008, 151 (1): 222-230.
- [2] 刘平,仇广乐,商立海.汞污染土壤植物修复技术研究进展[J].生态学杂志,2007,26(6):933-937.
- [3] 吴福全,梁柱,王雅玲,等.全球大气汞排放清单研究现状[J].环境监测管理与技术,2015,27(3):18-21.
- [4] 周莉莉,冯家满,赵由才,等.盐泥作盐业钻井液添加剂的实验研究[J].无机盐工业,2008,40(8):50-52.
- [5] ZHUANG J M, LO T, WALSH T, et al. Stabilization of high mercury contaminated brine purification sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 113(1): 157-164.
- [6] LI P, FENG X B, QIU G L, et al. Mercury pollution in asia: a review of the contaminated sites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2): 591-601.
- [7] 胡月红.国内外汞污染分布状况研究综述[J].环境保护科学,2008,34(1):38-41.
- [8] 王朋超,张黎明,门晓辉,等.汞污染场地修复技术综述[J].中国氯碱,2017(11):39-41.
- [9] 阮光栋.汞污染土壤修复技术研究进展[J].化工设计通讯,2018,44(6):233.
- [10] 饶晨曦,邹金鑫.土壤汞污染治理方法研究现状[J].广东化工,2018,45(1):159-160.
- [11] 姚高扬,冯钦忠,陈扬,等.热解析技术处理汞污染土壤研究进展[J].环境工程,2017,35(10):179-183.
- [12] 张倩,许端平,董泽琴,等.汞污染土壤热解吸处理过程中不同形态汞的温度效应[J].环境科学研究,2012,25(8):870-874.
- [13] 杨勤,王兴润,孟昭福,等.热脱附处理技术对汞污染土壤的影响[J].西北农业学报,2013,22(6):203-208.
- [14] 赵涛,王兴润,杨晓进,等.氯盐对汞化合物污染土壤热脱附过程的影响[J].环境科学研究,2015,28(3):425-430.
- [15] 吴学勇,张涛.含汞盐泥及土壤处理工艺技术研究[J].环境科学导刊,2017,36(1):60-65,79.
- [16] 王蓉慧,王琪,朱雪梅,等.水银法烧碱工艺遗留盐泥废物的汞污染问题研究[J].环境污染与防治,2013,35(4):22-25,32.