

含砷污泥的固化处理

赵萌¹, 宁平²

(1. 昆明理工大学 建筑工程学院, 云南 昆明 650224; 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 废水处理后的污泥含有大量的有害物质, 其中的砷及其化合物对环境危害极大, 因此, 对含砷污泥的安全处理与处置研究, 有重要的现实意义. 对固体废物的处理有物理、化学和生物等多种方法, 综合比较了各种方法后, 本文提出应用包括化学和物理反应的水泥固化方法对含砷污泥进行处理. 对比研究了不同水泥的性能后, 选择了普通硅酸盐水泥和矿渣硅酸盐进行实验, 通过对比浸出液的含 As 浓度发现矿渣硅酸盐水泥的固化效果较好.

关键词: 含砷污泥; 砷; 固化处理; 有害固体废物

中图分类号: X74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2003)05 - 0100 - 05

Treatment of Arsenical Sludge Solidification

ZHAO Meng¹, NING Ping²

(1. Faculty of Architectural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: There are so many nocuous materials in the sludge from the treatment of waste water. The arsenic in the sludge is very dangerous, so it is important to find the methods for the treatment and disposal of the arsenical sludge. The methods to deal with nocuous wastes are discussed. And the ways using cement to solidify the arsenical sludge is found useful. Through comparing the characteristics of several cements, the slag silicate cement and the Portland cement are chosen in the experiments. Furthermore, the research also shows that the slag silicate cement is better than Portland cement.

Key words: arsenical sludge; arsenic; solidification; nocuous wastes

0 引言

在固体废物中, 对环境影响较大的主要是有害固体废物. 全国有色冶炼过程中^[2], 一年约有 5 000 tAs, 500 tCd, 50 t汞从废物中流失, 对环境的污染严重, 危害显著. 砷是一种类金属物质^[3], 能形成一系列的高毒类化合物, 砷可由呼吸道、皮肤和消化道被人体吸收, 会引起神经衰弱综合征, 多发性神经病和皮肤粘膜病变等, 砷的无机化合物可引起肺癌和皮肤癌. 某锑矿冶炼中排出的含砷烟尘污染水井, 致使 30 人中毒和 6 人死亡, 该矿井已被封闭. 为了满足水污染控制标准而对废水进行处理后, 砷等有害物质大多转移到污泥中^[1], 因此, 对含砷污泥的安全处理与处置研究, 有重要的现实意义.

1 含砷污泥的处理方法选择

对含砷污泥等有害固体废物的处理的效果, 主要是看如何减少有害废物的数量及其危害程度. 处理有害固体废物常用的方法有以下几种^[4]: (1) 化学方法. (2) 生物方法. (3) 物理方法. 物理方法(压实、破碎、分选、增稠、脱水)往往是有害废物无害化处理的预处理步骤. 化学方法处理成本较高, 且有的还会产生大气污染, 对产生量大的无机固体废物应用较少. 另外, 在生物作用下, 无机砷转化为挥发性甲基砷后, 它的毒性作用会显著增加. 所以, 目前还没有合适的生物方法处理含砷有害固体废物.

收稿日期: 2003 - 03 - 12; 基金项目: 云南省教育厅科学研究基金(项目编号: 02QY103).

第一作者简介: 赵萌(1972. 8 ~), 女, 工学硕士, 讲师; 主要研究方向: 环境污染控制新工艺. E-mail: zinyueekm@sohu.com

对有害固体废物, 各国大多使用固化和稳定化处理。稳定化和固化是指将有害物质固定或包封在惰性固体基材中的处理方法^[5]。本试验中选用原料易得的水泥通过包胶固化处理云南冶炼厂中和站含砷污泥, 减少污泥中砷的浸出, 使污泥无害化, 以降低对周围环境的污染。这样既可以解决水处理产生的大量含砷有害污泥的二次污染问题, 又可以为其它有害固体废物的处理提供借鉴。

2 试验原理

2.1 水泥包胶固化原理

包胶固化是采用某种固化基材对于废物块或废物堆进行包覆处理的一种方法。对废物的包覆方法, 一般可分为宏观包胶和微囊包胶。宏观包胶是把干燥的未稳定化处理的废物用包胶材料在外围包上一个外壳, 使废物与环境隔离; 微囊包胶是用包胶剂包覆废物的微观粒子。宏观包胶工艺简单, 但包胶材料一旦破裂, 被包覆的有害物质就会进入环境, 造成污染。防止固化体破裂的工艺要求高, 成本也会随之增加^[6]。微囊包胶便于做到有害废物的安全处置, 是目前国际上较多采用的处理技术, 微囊包胶基材有水泥、石灰、热塑性材料和有机聚合材料等。而水泥基固化是基于水泥的水合和水硬胶凝作用而对废物进行固化处理的一种方法。

水泥与适量的水拌和后, 最初形成具有可塑性的水泥浆体, 经过一定时间, 水泥浆体逐渐变稠失去塑性, 这一过程称为硅酸盐水泥的凝结; 凝结后开始产生强度并逐渐提高, 变成坚硬的人造石 - 水泥石, 这一过程称为硅酸盐水泥的硬化^[7]。而在硬化阶段, 尽管水泥已经硬化, 但是它的物理化学反应仍在继续进行, 而且还要保持很久, 使其强度继续增加。凝结与硬化是一个连续复杂的物理化学反应过程, 水泥的凝结硬化过程列于表 1。

表 1 水泥的凝结硬化过程

| 凝结硬化阶段 | 一般的放热反应速度 | 一般的持续时间 | 主要的物理化学变化 |
|--------|--|------------|-----------------|
| 初始反应期 | $167.6 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{h}$ | 5 ~ 10 min | 初始溶解和水化 |
| 潜伏期 | $4.19 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{h}$ | 1 h | 凝胶体膜层围绕水泥颗粒成长 |
| 凝结期 | 在 16 h 内逐渐增加到 $24.5 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{h}$ | 6 h | 膜层破裂, 水泥颗粒进一步水化 |
| 硬化期 | 在 24 h 内逐渐降低到 $4.19 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{h}$ | 6 h 至若干年 | 凝胶体填充毛细管 |

2.2 不同水泥品种的性能比较及优选

常用的水泥品种繁多, 主要有硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥及多种特种水泥等。

普通硅酸盐水泥的抗冻性、耐磨性比硅酸盐水泥差, 同标号的普通硅酸盐水泥硬化速度较慢, 早期强度略低于硅酸盐水泥。普通硅酸盐水泥与同标号的矿渣或火山灰质硅酸盐水泥相比早期强度较高、水化热较大、耐冻性较好、耐热性及耐腐蚀性较差。矿渣硅酸盐水泥抗渗出性侵蚀能力较强, 容易受硫酸盐侵蚀的水化铝酸三钙数量也少, 抗硫酸盐腐蚀的能力也强, 但矿渣硅酸盐水泥干缩率大, 在低温或干燥环境中对强度的增长更为不利, 适用于蒸气养护。火山灰质硅酸盐水泥耐热性差, 干缩现象较矿渣硅酸盐水泥更显著, 所以, 对养护的要求更高, 要较长时间保持潮湿状态, 以免产生干缩裂缝。粉煤灰硅酸盐水泥的凝结硬化过程和火山灰质硅酸盐水泥基本相同, 在性能上也和火山灰质硅酸盐水泥相似, 这种水泥干缩性小, 抗裂性较高, 硬化过程对养护要求较小。

综上所述, 矿渣硅酸盐水泥和粉煤灰硅酸盐水泥是较好的选择, 满足此次试验固化的要求。在试验中也进行了矿渣硅酸盐水泥和普通硅酸盐水泥的对比, 便于确定在实际条件中的水泥品种要求。

2.3 水泥基固化的优点

水泥基固化的优点^[4]有:

- 1) 水泥固化工艺和设备比较简单, 设备和运行费用低;
- 2) 水泥和添加剂便于得到;

- 3) 对含水量较高的废物可以直接固化;
- 4) 固化块的强度、密实性、耐热性、耐久性均好;
- 5) 产品易于处置;
- 6) 材料的天然碱性有利于中和废物的酸度.

3 试验部分

3.1 云南冶炼厂中和污泥的产生

云南冶炼厂排往中和站处理的废水主要有硫酸分厂生产净化工序排出的含砷、氟酸性废水、稀贵分厂用阳极泥提取金、银等有色金属过程中产生的含重金属离子的酸性污水以及其它一些酸性污水,中和站采用中和沉淀和铁盐氧化二段法处理污水,以确保处理后水质达标排放.据实测值,处理前后水质变化情况列于表 2^[8].

表中数据说明,废水中大多数有害物质转入污泥中,以固体废物的形式存在.大量的 As 也被转移入污泥中.

表 2 中和站污水处理前后平均水质

| 污染物名称 | pH | Cu | As | F | Cd | Pb | Zn |
|---------------------------|-----|-----|--------|--------|-------|-------|------|
| 处理前含量/ mg L^{-1} | 3 | 190 | 655.62 | 221.47 | 13.5 | 2.6 | 95 |
| 处理后含量/ mg L^{-1} | 8.5 | 0.7 | 0.375 | 9.65 | 0.133 | 0.358 | 4.01 |
| GB8978 - 1996 表 2 二级 | 6~9 | 1.0 | 0.5 | 10 | 0.1 | 1.0 | 5.0 |

3.2 中和污泥的毒性鉴别

试验选用云南冶炼厂冶炼烟气制酸污水净化处理系统的中和污泥,其组成、性状及毒性分析如下:含砷污泥的物理性状及成分分析分别列于表 3 和表 4^[8].

表 3 中和污泥的物理性状

| 名称 | 颜色 | 形状 | 真比重 | 堆比重 |
|------|-----|----|------|-----|
| 中和污泥 | 灰褐色 | 泥状 | 2.35 | 1.6 |

表 4 中和污泥(干燥)的化学成分

| 组分 | As | Pb | Zn | Cd | Ni | Cu | CaO | SiO ₂ |
|------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|------------------|
| 含量/% | 2.84 | 0.145 | 0.65 | 0.124 | 0.028 | 1.08 | 37.55 | 4.31 |

依据 GB5085.1 - 1996《危险废物鉴别标准——腐蚀性鉴别》进行腐蚀性鉴别,中和污泥的 pH 值在 8.05 ~ 8.09 之间,不属腐蚀性废渣.污泥不具有急性毒性,且生产工艺中也没有含放射性物质的原料,所以污泥也不是放射性废渣.

依据 GB5085.1 - 1996《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》对云南冶炼厂的中和污泥进行毒性鉴定.结果示于表 5.

表 5 中和污泥的浸出试验 单位:mg/L

| 组份 | As | Pb | Zn | Cd | Cu | Hg |
|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| 浸出浓度 | 2.17 | 0.092 | 5.231 | 1.27 | 0.057 | 0.01 |
| 标准值 | 1.5 | 3.0 | 50 | 0.3 | 50 | 0.05 |

由以上结果看出,中和污泥中的砷、镉浸出率超出标准值,该污泥为有害固体废物,不得任意堆放,必须进行无毒化处理,然后实行安全处置.

3.3 固化块制作

在试验研究中,将污泥自然干燥后,磨细,然后再与其它物料混合制作固化块.

3.3.1 水泥品种及掺加量的确定

由前面分析可知,不同的水泥在组成、性质上有较大差异,被固化的中和污泥为混合物,含硫酸盐较多,在固化污泥过程中表现出来的特性也将有所不同.在试验中选择有代表性的普通硅酸盐水泥和矿渣硅酸盐水泥,分别以不同的水泥掺加量与污泥混合,制成球状固化块,然后测定其浸出率以确定水泥品种和掺加量.

试验中用的水泥标号均为 425[#]. 试验安排如表 6.

表 6 水泥品种及掺加量试验

| 试验序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 矿渣硅酸盐水泥/g | | | | | | 6 | 5 | 4 | |
| 普通硅酸盐水泥/g | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | | | | 0 |
| 污泥/g | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 4 | 5 | 6 | 10 |
| 混合物总重/g | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

3.3.2 固化块成型

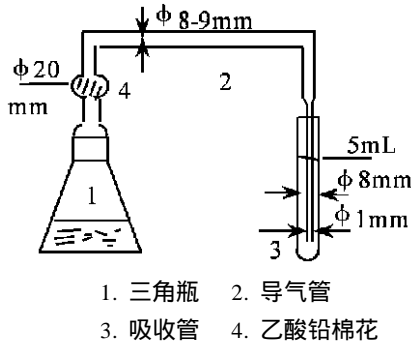
称取不同配比的混合物共 10 g,放入一容器中,混匀后加水搅拌,直至拌合物成均匀浆体,在容器内成球状,开始凝结.

3.4 As 浸出浓度的测定及标准曲线的绘制

As 浓度测定, 选用 GB/T15555.3 - 1995《固体废物, 砷的测定》二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法. 试验装置如图 1.

标准曲线依据 GB/T15555.3 - 1995 绘制.

在 8 个砷化氢发生瓶(图 1)中, 分别加入 0.0, 1.00, 2.50, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00 mL 砷标准溶液(1 mg/L), 加水至 50 mL, 依砷测定步骤进行试验. 以含砷量对吸光度作图 2:



1. 三角瓶 2. 导气管
3. 吸收管 4. 乙酸铅棉花

图 1 试验装置图

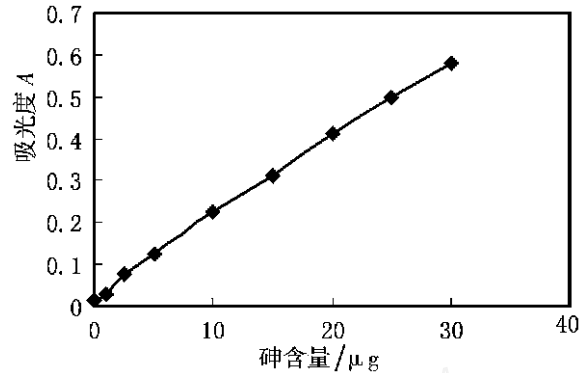


图 2 标准曲线

经线性回归得 $y = 0.0154 + 0.019x$, 相关系数 $r = 0.9998$.

为保证数据准确性, 标准曲线应与浸出浓度测定同步进行, 由于几次试验的重现性较好, 在试验中选择 5 mL 及 10 mL 标液和空白进行测定, 以校正标准曲线, 减轻了每次试验都做标准曲线的复杂工作.

3.5 浸出液的浓度测定

将浸泡一周后的浸泡液过滤入锥形瓶中, 用蒸馏水冲洗漏斗至水量 50 mL, 依标线制作中的砷测定方法测吸光度. 试验中还要同时做两个标液和空白, 然后以测得吸光度, 在校正后的标准曲线上求出砷的含量(μg), 代入下式计算:

$$C = m / V$$

m — 于校准后的标准曲线上查得的砷量. V — 试料体积, mL. 在试验中一般为 50 mL. C — 浸出液中砷的浓度.

4 实验结果与讨论

依表 6 的安排进行试验, 固化块硬化 7 d 后, 放入 50 mL 浸出剂(自来水)中浸泡 7 d, 测定浸出液中 As 的浓度, 列于表 7、8.

表 7 普通硅酸盐水泥的不同配比对砷浸出浓度的影响

| 普通硅酸盐水泥/g | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 0 |
|---------------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
| 污泥/g | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 10 |
| 浸出浓度/ mg L^{-1} | 0.065 | 0.12 | 0.18 | 0.225 | 0.31 | 6.31 |
| 每 g 干污泥 浸出砷量/ $\mu\text{g g}^{-1}$ | 1.1 | 1.5 | 1.8 | 1.88 | 2.21 | 31.6 |

表 8 矿渣硅酸盐水泥掺入量对固化效果的影响

| 水泥量/g | 6 | 5 | 4 | 0 |
|---------------------------------------|-------|-------|------|------|
| 污泥量/g | 4 | 5 | 6 | 10 |
| 砷浸出浓度/ mg L^{-1} | 0.054 | 0.079 | 0.11 | 6.31 |
| 每 g 干污泥 浸出砷量/ $\mu\text{g g}^{-1}$ | 0.68 | 0.79 | 0.89 | 31.6 |

以水泥百分含量对每 g 干污泥浸出砷量作图 3.

对于矿渣硅酸盐水泥的不同配比与浸出砷浓度的关系列于表 8 和图 4.

由图 3 和图 4 可看出, 两种水泥的不同配比试验结果都表明, 随着水泥含量的增加, 每 g 干污泥中浸出的砷量相对减少, 说明水泥的含量越高, 固化效果越好. 但水泥含量高会导致成本的增加和固体增容比高, 含量过低则达不到一定的强度要求. 所以选用 50% 的比例较为合适.

下面对两种水泥的固化效果进行对比.

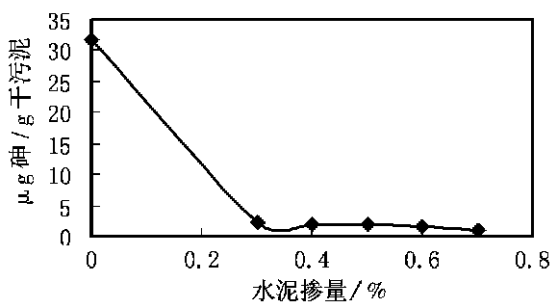


图3 普通硅酸盐水泥掺量的影响

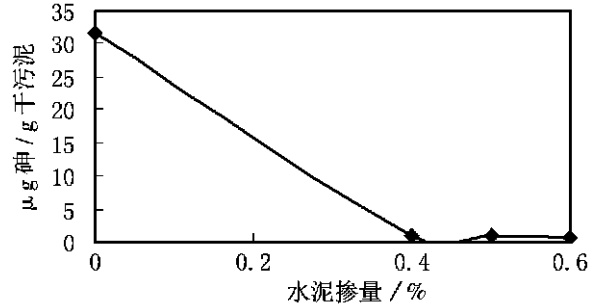


图4 矿渣硅酸盐水泥掺量的影响

由图5可以看出,矿渣硅酸盐水泥的固化效果明显优于普通硅酸盐水泥,在以后的固化试验中可选用矿渣硅酸盐水泥。

5 结论

用水泥固化含砷中和污泥效果突出,浸出浓度远低于GB5085.1-1996《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》浸出浓度1.5 mg/l的要求,且随着水泥比例的增加,浸出浓度进一步降低。矿渣硅酸盐水泥用于含硫酸盐较多的含砷中和污泥,抑制了硫酸杆菌的形成,防止了固化块的膨胀破裂,且对砷的束缚能力也强于普通硅酸盐水泥。所以用矿渣硅酸盐水泥固化处理含砷污泥是有效的。还可以进一步研究用粉煤灰代替部分水泥进行固化以降低成本,为处理有害固体废物提供新的思路。

经固化处理后的有害固体废物还必须考虑其最终处置,使固体废物最大限度地与生物圈隔离。

参考文献:

- [1] 平岡正騰,吉野善弥著,宗永平等译.污泥处理工程学[M].上海:华东化工学院出版社,1990.38~40.
- [2] 国家环保局.中国环境年鉴(1997).
- [3] 崔明珍.废弃物化学组分的毒理和处理技术[J].北京:中国环境科学出版社,1993.101~102.
- [4] 罗杰,巴斯顿,小詹姆斯,E.史密斯等.有害废物的安全处置.发展中国家的特殊需要和问题[J].北京,1993.
- [5] 半振明.固体废物的处理与处置[M].北京:高等教育出版社,1998.140~155.
- [6] Jennings, Ham.Lin.M. Cementitious hazardous waste containers and their manufacture[J]. U. S. US5,100,586; 31Mar1992, Appl. 1990,20(12):86~556.
- [7] 程能林,陈先知.非金属材料手册(续编)[M].长沙:湖南科学技术出版社,1990.
- [8] 李柳琼,陈亚雄,等.云南冶炼厂火法冶炼系统技术改造工程环境影响评价报告书[R].1997.20~30

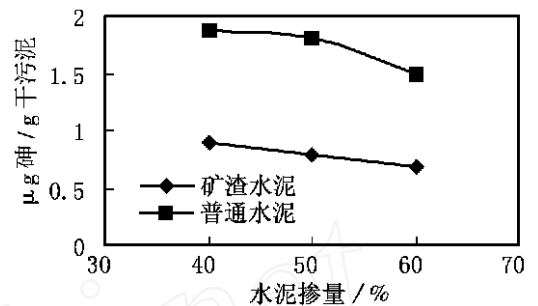


图5 普通水泥与矿渣水泥的对比