

钢铁企业污染场地土壤环境评价与修复研究

张建红 滑铁钢 陈四军 顾成海 吴礼云 吴立婷
(首钢总公司 北京 100043)

摘要 搬迁企业原址场地(棕地)可能由于原生产活动遗留有毒有害物质的污染,因此,棕地改造之前必须对其进行污染调查分析和环境风险评价,判断其是否需要进行土壤修复。采用磁学测量结合土壤理化分析对首钢搬迁场址进行了土壤污染调查,用克里格法插值后采用内梅罗指数法评价土壤环境风险,并列举了不同生产区域的主要污染物和相应的土壤修复方法。

关键词 钢铁棕地 磁学测量 环境风险评价 内梅罗指数 克里格法 土壤修复

Study on Evaluation and Remediation of Polluted Soil Site in and Beside Iron and Steel Enterprises

ZHANG Jianhong HUA Tiegang CHEN Sijun GU Chenghai WU Liyun WU Liting
(Shougang Group Beijing 100043)

Abstract The brownfield maybe polluted by production, so soil pollution investigation and assessment is the first issue to be solved. Shougang brownfield has been investigated by the way of magnetic proxies and analysis of soil physico-chemical properties. The environmental risk is assessed by Nemerow index after Kriging interpolation and it lists key pollutants and corresponding solutions of soil remediation from different producing areas.

Key Words brownfield in and beside iron and steel enterprises magnetic proxies environmental risk assessment Nemerow index Kriging method soil remediation

0 引言

随着我国城市化进程的加快和产业结构调整政策的实施,越来越多的工业企业需要搬迁,搬迁企业原址场地可能因原生产活动遗留有毒有害物质的污染,因此,原场地需要进行环境风险评价,从而确定原土地是否需要进行土壤修复及合理界定其土地使用性质^[1]。

1 钢铁企业场地污染概况

1.1 重金属污染

钢铁企业在生产、冶炼和尾矿处理中产生的大量污染物,特别是Cu、Pb和Zn等重金属污染物,通过大气沉降及废渣渗滤等方式进入工业区周边土壤,导致土壤严重污染,土壤质量迅速下降^[2]。

文献[2~6]分别采用磁法技术或理化分析方法研究了钢铁厂周围土壤的重金属污染。研究表明,钢铁工业区降尘对其周边土壤中污染元素的积累有明显影响,突出地表现在土壤表层重金属含量升高,而磁化率一般能很好地表征这种表聚的特点。

1.2 有机物污染

1.2.1 多环芳烃(PAHs)

刘大猛等^[7]在首钢焦化厂环境中检测出40多种多环芳烃,认为煤中多环芳烃通过焦化作业以烟尘、煤粒、焦末以及外排废水形式迁移而污染大气、土壤和水环境。葛成军等^[8]采用化学分析法在南京钢铁工业区周边农业土壤中检出了PAHs。目前国内尚未制定土壤PAHs的治理标准。

1.2.2 二恶英

巩宏平等^[9]采样研究推断出钢铁企业厂区土壤中二恶英类物质主要来源于烧结厂烟气的排放。我国生活垃圾和危险废物烟气中二恶英排放标准分别为 1.0 ngI-TEQ/m^3 和 0.5 ngI-TEQ/m^3 ,但国家对金属冶炼行业中二恶英类物质的排放情况没有明确规定。

1.2.3 酚酸酯类化合物(PAEs)

朱媛媛等^[10]测定了鞍钢土壤中15种酚酸酯类化合物的含量,土壤样品含PAEs质量浓度范围为 $0.75 \sim 3.26 \text{ mg/kg}$,其中铸钢点位土壤样品PAEs浓度最高,烧结点位土壤样品PAEs浓度最低。目前我国尚没有关于土壤中酚酸酯的控制标准值。

2 案例分析

2.1 土壤污染情况初步分级

根据首钢的生产工艺、生产流程、厂区布局以及每个生产环节的产品和产生的废弃物进行研究,分析各个环节可能形成的污染,大概划分各区域污染等级,为取样选点作准备。

2.2 土壤取样分析及空间插值

采用GPS定位,利用土壤采样器(Humax,瑞典产)选取土壤柱样采集点。首先在每个采样点使用Bartington MS2D测量表层土壤磁化率20个(4 m^2 内),以寻找磁化率相对均匀的土壤,然后在 4 m^2 内使用土壤采样器钻取 $30 \sim 50 \text{ cm}$ 的钻孔3个,再使用SM-400磁化率测井仪,现场对每个钻孔进行磁化率垂直剖面测试。实验室根据Bartington MS2C测量结果及样品保存完好情况,在每个采样点选取1根土壤柱样按照 1 cm 间隔分样。土壤样品常规理化性状分析参照《土壤农业化学分析方法》。现场快速磁测若发现某区域的

磁背景值很高,则该区域应以土壤样品理化分析为准。

根据土壤网格定位取样分析结果,对不同土壤层综合污染指数用统计学的克里格方法进行空间插值,可知厂区各区域的主要污染物在土壤中的分布范围随着土壤深度的增加而呈现逐渐缩小的趋势,污染主要集中在表层0~10 cm^[11]。另外,结合粒度、金属元素分析、磁学指标测试和多元统计分析,发现磁参数(X, ARM, SIRM)与重金属元素(Mn, Cu, Fe, Pb, Zn, Al, Sr)含量呈十分相似的垂向变化特征,且相关关系显著($0.98 > R > 0.86$),进一步对磁化率和Cu、Pb、Zn、Fe和Mn各结合态进行相关分析表明,5种元素的有机结合态与铁锰结合态和磁化率呈显著相关关系($0.98 > R > 0.56$),而交换态和残渣态重金属与磁化率基本不存在相关关系,反映了磁性矿物和重金属在赋存状态的本质联系^[12]。

来源于钢铁尘的污染物是土壤剖面上部(0~3 cm)金属

含量增加的主要原因。0~3 cm 磁性和金属含量明显增强,主要是由于富集在细粉砂和中粉砂的多畴磁铁矿主导了样品的磁性特征。3~10 cm 重金属含量逐渐下降,土壤的磁性特征与上层相似,但磁性矿物含量降低,属于剖面中的迁移过渡阶段;10 cm 以下,土壤基本未受到污染,磁性矿物和重金属含量都低,磁性颗粒大小变化稳定,基本代表了该地区土壤的自然背景。指标聚类和相关分析表明,土壤磁参数与重金属元素含量显著相关^[11]。

2.3 土壤风险评价

采用内梅罗指数法^[1],并参考《国家工业企业土壤环境质量风险评价基准》(HJ/T 25—1999)对厂区各个区块进行风险评价,结果表明,焦化厂有机污染物含量较高,PAHs 超标较多^[13],部分区域属于严重污染。见表 1(注:表中未考虑建筑垃圾、生活垃圾)。

表 1 主要区域地块污染与修复方法

区域	土壤主要污染物	污染程度	代表性监测物	常用修复方法
原料场	煤、焦炭	重金属、煤粉	中度	PAHs、二恶英
铁矿	含铁粉尘	轻度	Fe, S	原位修复
铁合金	重金属	中度	Mn, V	换土、异位修复
萤石、石灰石	钙	轻度	Ca, pH	原位修复
烧结/球团	碱金属、二恶英	中度	K, Na, 二恶英	隔离、原位修复
焦化	配煤	煤粉、重金属	中度	Al
	炼焦	焦末、粉尘、煤屑	重度	PAHs、二恶英
	化工	有机物	重度	PAHs、二恶英
冶金白灰、耐火材料	硅、钙	轻度	Ca, Si	隔离、原位修复
炼铁	重金属、油	中度	Cu	换土、异位修复
转炉炼钢	重金属、有机物	中度	Zn, PAHs, PAEs	换土、异位修复
钢渣处理场	重金属、土壤沙化	中度	Pb, Cr	换土、异位修复
铸造	重金属	中度	Mg	换土、异位修复
热轧	油	轻度	Mn	换土、异位修复
冷轧	油、酸、碱	轻度	Cl, PAEs	隔离、原位修复
热镀锌-彩涂	重金属、涂料	轻度	Zn	换土、异位修复
动力、制氧	油、煤粉	轻度	Al	原位修复
热电	重金属、粉煤灰	中度	Al, As	原位修复
污水处理厂	氯化物、有机物	轻度	F	原位修复
机械修造	油、焊接材料	轻度	Cu, Sn	原位修复

2.4 修复对策

2.4.1 修复目标

以 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》规定的第三类土壤环境质量为基准,Cr 采用旱地标准 300 mg/kg,Cd 采用果园标准 1 mg/kg。国际上对于土壤 PAHs 并无统一的治理标准,因此选择 Maliszewska-Kordybach 于 1996 年提出的总

量标准以及加拿大针对 7 种 PAHs 单体的土壤 PAHs 风险标准(CCME,1996 年)为治理标准^[13],DMP 等 6 种酚酸酯单体采用美国的治理标准 8.1 mg/kg。

2.4.2 主要修复方法技术经济比较

由于土壤修复的方法很多,选择适用本厂区的 3 种方法进行了技术经济比较(见表 2)。

表 2 主要修复方法技术经济比较

治理方法	成本/百万元	时间	安全性	维护需要	修复后可开发性
原位生物和植物修复技术	60	2 年	较安全	无	可开发
污染土运走异位化学修复后回填	140	8 月	安全	无	可开发
在污染土壤上构造一层厚度 0.6 m 的非污染土层,并在该覆土上种植植被	80	4 月	污染依然存在	一直需要	有限开发

2.4.3 主要区域地块污染与修复方法

针对钢铁企业场地土壤污染问题,结合场地再利用功能

和修复目标,制定各区域相应经济可行的修复方法(见表1)。

另外,对于轻度污染区,建筑垃圾、生活垃圾采取清理搬运的方法;土壤沙化,采用加新土或就地翻新的方法;少量油、粪,采用局部换土或就地翻新的方法;重金属类,因污染情况较轻,可将治理与开发同时进行。

对于中度污染区,有机物污染,结合分期规划,修复合格后方可开发。

对于重点污染区,采取隔离、集中修复的方法。

3 结论与建议

研究表明,与直接对重金属浓度分析数据实施插值分析的常规克里格方法相比,C-均值聚类^[15]结合的统计学方法获得的空间预测结果蕴含信息更加丰富。建议在土壤重金属污染空间预测中采用C-均值聚类结合的统计学方法或反距离加权插值法^[16]。

对于钢铁企业污染场地的土壤修复,建议采用场地调查、风险评估、场地修复的程序。场地修复应分类处理,分质回填。同时,作为确定场地污染状况的有力手段,场地环境监测工作应贯穿污染场地修复的全过程。

参考文献

- [1] 张兴庆,李小风,白娟,等.搬迁企业原址场地土壤污染环境风险评价——以重庆某搬迁企业为例[J].四川工兵学报,2009,30(10):144-147.
- [2] 段雪梅,胡守云,周海涛,等.南京某钢铁公司周边耕作土壤的磁学性质与重金属污染的相关性研究[J].中国科学(D辑:地球科学),2009,39(9):1304-1312.
- [3] 彭兵,汪亮,龚敏.湖北省某钢铁厂工业区及周边铅污染调查[J].安全与环境工程,2007,14(1):20-23.
- [4] 倪刘建,张甘霖,杨金玲,等.钢铁工业区降尘对周边土壤的影响[J].土壤学报,2007,44(4):637-642.
- [5] 阮心玲,张甘霖,赵玉国,等.基于高密度采样的土壤重金属分布特征及迁移速率[J].环境科学,2006,27(5):1020-1025.
- [6] 张春霞,黄宝春,刘青松.钢铁厂周围不同污染介质的磁学性质及环境意义[J].地球物理学报,2009(11):2826-2839.
- [7] 刘大猛,王玮,李运勇.首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征研究[J].环境科学学报,2004,24(4):746-749.
- [8] 葛成军,安琼,董元华.钢铁工业区周边农业土壤中多环芳烃(PAHs)残留及评价[J].农村生态环境,2005,21(2):66-69,73.
- [9] 巩宏平,田洪海,周志广,等.钢铁企业排放的烟气及厂区土壤中二恶英类污染研究[J].环境保护科学,2007,33(5):8-10.
- [10] 朱媛媛,田婧,王伟,等.土壤中15种酞酸酯类化合物测定[J].中国环境监测,2009,25(2):79-83.
- [11] 沈明洁,胡守云,Blaha U,等.北京石景山工业区附近一个污染土壤剖面的磁学研究.地球物理学报,2006,49(6):1665-1673.
- [12] 段雪梅,沈明洁,胡守云,等.首钢工业区土壤剖面重金属含量及其结合态的磁指示作用的研究[J].地球物理学进展,2008,23(1):225-232.
- [13] 冯娟,吕永龙,焦文涛.北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价[J].生态毒理学报,2009,4(3):399-407.
- [14] 章莉.棕地景观规划设计中的土壤修复方法——以首钢二通机械厂改造景观规划设计为例[J].华中建筑,2009,27(6):211-215.
- [15] 檀满枝,陈杰,郑海龙,等.模糊C-均值聚类法在土壤重金属污染空间预测中的应用[J].环境科学学报,2006,26(12):2086-2092.
- [16] 阳文锐,王如松,黄锦楼,等.反距离加权插值法在污染场地评价中的应用[J].应用生态学报,2007,18(9):2013-2018.

作者简介 张建红,男,1982年生,湖北人,硕士,工程师,从事水资源与节能环保工作。

(收稿日期:2010-06-27)

(上接第51页)

生长,重金属Cd主要影响玉米幼苗的株高生长。

(2)重金属复合污染物对玉米幼苗根长的生态毒性大于对株高的生态毒性,这可能与重金属对种子萌发过程无较大影响有关。

(3)复合污染总体上表现为协同作用,生态毒性较单一污染大,但两种重金属在低浓度下均会减弱对株高的生态毒性。且当Cd处于高浓度时,在Pb质量浓度为52~208mg/L范围内复合污染会出现拮抗效应。

参考文献

- [1] Jain S K, Gujral G S, Vasudevan P, et al. Uptake of heavy metals by azolla pinnata and their translocation into the fruit bodies of pleurotus sajor-caju[J]. Journal of Fermentation Bioengineering, 1989, 68:64-67.
- [2] Jain S K, Vasudevan P, Jha N K. Removal of some heavy metals from

polluted water by aquatic plants: studies on duckweed and water velvet [J]. Biological Wastes, 1989, 28:115-126.

- [3] Jain S K, Vasudevan P, Jha N K, et al. Br and Lemma minor L. for removal of lead and zinc from polluted water[J]. Water Research, 1990, 24: 177-183.
- [4] Sen A K, Mondal N G. Removal and uptake of copper(II) by salvinia natans from waste water[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1990, 49:1-6.
- [5] Scott C D. Removal of dissolved metals by plant tissue[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1992, 39:1064-1068.
- [6] 王新,吴燕玉.改性措施对复合污染土壤重金属行为影响的研究[J].应用生态学报,1995,6(4):440-444.

作者简介 贾资料,男,1984年生,硕士研究生在读,研究方向为环境安全。

(收稿日期:2009-10-07)