

多环芳烃类有机污染土作为水泥生料的热解析实验*

李春萍¹ 朱延臣¹ 叶 勇² 杨飞华¹ 明晓贺² 张大定²

(1. 北京建筑材料科学研究院 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室,北京 100041;

2. 北京生态岛科技有限责任公司,北京 102402)

摘要:采集首钢焦化车间周边土壤,分别进行了TG曲线、素土热处理及生料热处理实验,结果表明:所取土壤中含有多种PAHs类有机污染物,多环芳烃总含量约156.39 mg/kg。PAHs污染土在低于850℃条件下,失重可分为失水、有机物分解及无机碳酸盐分解三个阶段。随着加热温度的增加,素土中的总PAHs去除率升高。将污染土替代水泥硅质原料配制水泥生料,经300℃处理,污染土中PAHs除了萘、苊、二氢苊及蒽外,其他有机物均有残留,说明水泥生料对污染物有一定的吸附作用。600℃处理后,除少量菲残留外,其余有机物基本没有残留。因此,PAHs进入水泥窑协同处置,尤其要考虑生料磨及二级悬浮预热器的烟气中污染物含量。

关键词:污染土;多环芳烃;生料;热重分析;挥发

DOI:10.13205/j.hjgc.201501025

THERMAL DESORPTION EXPERIMENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS CONTAMINATED SOIL USED AS CEMENT RAW MEAL

Li Chunping¹ Zhu Yanchen¹ Ye Yong² Yang Feihua¹ Ming Xiaohe² Zhang Dading²

(1. State Key Laboratory of Solid Waste Resources Utilization and Energy Saving Building Materials,

Beijing Building Materials Academy of Science Research, Beijing 100041, China;

2. Beijing Eco-Island Science and Technology Co., Ltd, Beijing 102402, China)

Abstract: Taking polluted soil surrounding a Shougang coking workshop as sample object, TG analysis, and thermal analysis on raw soil and cement raw mill experiments were conducted, the results showed that: The polluted soil contained various organic pollutants of PAHs, and the total concentration of PAHs was about 156.39 mg/kg. Weight loss of the soil contaminated by PAHs could be divided into three stages at 850 °C: Water losing stage, organic matter decomposition stage, and inorganic carbonate decomposition stage. With the increase of heating temperature, removal rate of total PAHs in raw soil went up. Using polluted soil as cement siliceous raw material, except naphthalene, acenaphthene, two hydrogen acenaphthene and anthracene, other organic compounds of PAHs had residues at 300 °C and small amounts of phenanthrene had residue at 600 °C, showing that cement raw material had certain adsorption on PAHs pollutants. Therefore, when polluted soil of PAHs was coprocessed into the cement kiln, the content of pollutants in flue gas volatilization should be focused on.

Keywords: polluted soil; polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs); raw meal; TG; volatile

0 引言

污染土是受到腐蚀性等介质作用,改变了原有物理化学性质的土体^[1]。按照污染物类别可分为重金属污染土和有机物污染土两大类。有机污染物是构成生物圈的主要威胁之一^[2],主要包括有机农药、石油、多环芳烃以及有害微生物等^[3]。土壤中的有机污染物通

过挥发、淋溶和扩散等途径迁移到空气、水体中,对大气、水体、生态系统和人类健康造成了极大危害^[4]。

多环芳烃(PAHs)是由两个或两个以上苯环以不同方式聚合而成的一组化合物,其中许多化合物具有致癌性^[5]。这些化合物的高危害性成为环境中优先控制的重要污染物^[6]。由于多环芳烃类化合物均具有较强的挥发性,因此适用于热解析的方法处理。

污染土治理一般分为原位处理和异位处理两种

* 国家863计划(2013AA06A206);金隅股份有限公司重点项目。

收稿日期:2014-03-15

方案。原位处理指的是在场地的现场将污染物质与周围环境隔离开来,异位治理是指将土体搬运至特定场地后再处理的技术,一般适用于污染成分复杂,不易修复的场地^[7]。将污染土送入水泥窑协同处置属于异位修复技术,而且土壤中的Si元素可以替代水泥窑必需的原料。但是,水泥窑处理污染土需要严格监控有害气体排放,以免造成二次污染。因此,需要系统分析研究污染土在不同温度下有机物的挥发情况,控制水泥窑炉处置危险废物环境风险,为大量处置提供技术储备。

本实验将多环芳烃污染土壤作为研究对象,重点讨论多环芳烃类有机污染物在热处理条件下的挥发特性和热解析机制,从而为水泥窑大规模协同处置重多环芳烃类有机污染土的工业化应用可行性提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验用PAHs污染土壤取自首钢重机公司的煤气车间周围,所取土样距地面0.5~1.0 m,去除碎石等杂物并混合均匀后,于黑色塑料桶中常温密封避光存放。

1.2 测定指标及测定方法

热重采用TherMax 700热重分析仪(美国Thermo公司)测定。采用气相色谱-质谱联用仪分析固体样品中有机残留物成分及挥发气体中有机物的定量分析。

2 结果与讨论

2.1 污染土特性分析

经测定,首钢污染土中PAHs的主要成分见表1。

表1 污染土壤中PAHs类物质含量

Table 1 Concentration of PAHs pollutants in

the contaminated soil

mg/kg

项目	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并[a]蒽	屈
PAHs	9.61	2.90	19.8	49.9	18.7	8.59	13.5	9.93	6.73	4.35

由表1可知:该车间周边土壤中含有多种多环芳烃类的有机污染物,尤其是芴、二氢苊、菲、荧蒽、芘、萘、蒽等含量相对较高,其多环芳烃总含量约为156.39 mg/kg。许多多环芳烃即使其含量很低,也会对人类健康和生态环境造成严重危害^[8-9]。因此,需要关注水泥窑处理污染土中PAHs在热处理过程中的挥发性。

2.2 污染土TG分析

用电子天平称量污染土1 000 mg,用热重红外联

用仪分析其随着温度升高的失重情况及逸出气体的成分。污染土的热重曲线见图1。

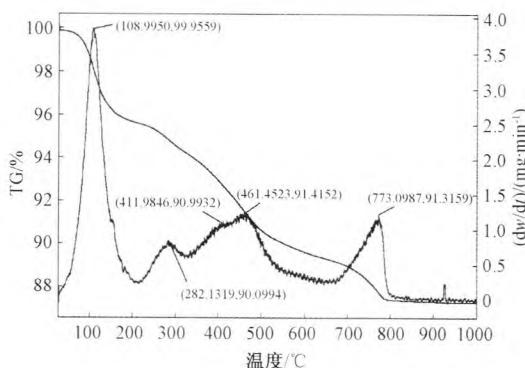


图1 污染土TG曲线

Fig. 1 TG curve of contaminated soil

由图1可见:随着温度的不断升高,污染土的失重量越来越大,而达到850 °C之后,土样的重量随温度的升高基本不再变化,其总失重量约为12.80%。低于850 °C条件下土样失重可分为3个阶段:1)室温~215 °C,失重速率最快,对应最大失重速率峰的温度约为109 °C,这一阶段失重量为4.30%,该阶段是污染土中水分的大量挥发阶段;2)215~670 °C,出现多重失重速率峰,对应最大失重速率峰的温度分别约为282,412,461 °C,这一阶段失重量为6.50%,比较表1污染土中所含主要有机物及PAHs的挥发特性^[10],推测282 °C附近是芴和二氢苊的大量挥发段,412 °C附近分别是荧蒽、菲和芘的大量挥发段,而461 °C附近是苯并[a]蒽、屈的大量挥发段;3)670~850 °C,对应最大失重速率峰的温度约为773 °C,这一阶段失重量为2.00%,与多环芳烃的沸点对比不太吻合,推测可能是污染土中的无机碳酸盐或其他物质受热分解引起的失重。

2.3 污染土挥发特性分析

2.3.1 素土中PAHs挥发特性

水泥窑协同处置是发达国家处置大宗固体废物的主要技术之一^[11],近年来该技术在我国固体废物处置领域也引起了广泛关注和应用^[12]。

水泥窑处置污染土涉及到热处理过程,为此,测定了不同加热温度对污染土壤中PAHs总量的去除影响。当土壤粒径≤1.0 mm,加热停留时间为30 min的情况下,污染土壤中PAHs总量在不同加热温度下的去除结果见图2。

由图2可以看出:当加热温度低于500 °C时,随

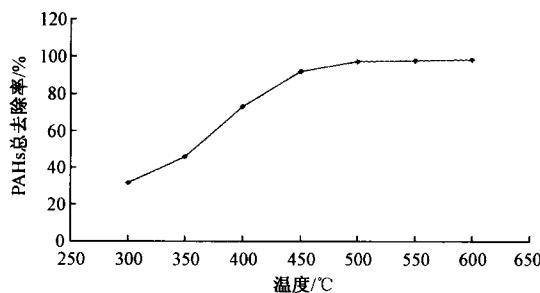


图 2 加热温度对污染土壤中总 PAHs 去除率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on PAHs removal rate in contaminated soil

随着加热温度的增加, 污染土壤中的总 PAHs 去除率就越高, 这主要由于 PAHs 类有机物大部分沸点低于 500 °C。当加热温度大于 500 °C 时, 随着加热温度的

增加, 污染土壤中的总 PAHs 去除率不再发生明显变化。

2.3.2 作为水泥生料时 PAHs 挥发特性

一般来说, 水泥窑生料磨粉磨温度约为 300 °C 左右, 水泥生产中预热器二级筒的温度约为 600 °C^[13], 因此, 将污染土替代水泥硅质原料, 分别测定 300, 600 °C 下的挥发特性。

按照北京某水泥厂的硅铝率值配制水泥生料, 其成分为石灰石 77.27%、砂岩 1.89%、钢渣 8.78%、污染土 9.22%、煤灰分 2.82%。将污染土配制的水泥生料分成 2 等份, 分别在 300 °C 及 600 °C 下煅烧后, PAHs 中的各成分含量见表 2。

表 2 污染土壤中 PAHs 类物质含量

Table 2 Concentration of PAHs pollutants in contaminated soil

煅烧温度/°C	mg/kg									
	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并[a]蒽	屈
300	< 0.001	< 0.001	< 0.001	16.18	29.43	< 0.001	12.56	5.51	7.58	6.87
600	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	6.48	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001

从表 2 可知: 水泥生料经 300 °C 处理后, 污染土壤中 PAHs 除了萘、苊、二氢苊及蒽外, 其他有机物均有残留, 这与素土中的污染土挥发特性不同。这说明将污染土配制在水泥生料中, 水泥生料对污染物有一定的吸附作用, 致使污染土挥发率比在素土中有所降低。600 °C 处理后, 除少量菲残留外, 其余有机物基本没有残留。因此, PAHs 进入水泥窑协同处置, 尤其要考虑生料磨的烟气挥发及二级悬浮预热器的烟气中污染物含量。

3 结 论

首钢焦化车间周边土壤中含有多种 PAHs 类有机污染物, 尤其是芴、二氢苊、菲、荧蒽、芘、萘、蒽等含量相对较高, 其多环芳烃总含量约为 156.39 mg/kg。

PAHs 污染土在低于 850 °C 条件下失重可分为 3 个阶段: 1) 室温 ~ 215 °C 温度段的失重速率最快, 水分大量挥发阶段; 2) 215 ~ 670 °C 温度段是有机物的大量挥发阶段; 3) 推测 670 ~ 850 °C 温度段可能是污染土中的无机碳酸盐或其他物质受热分解引起的失重。

素土升温实验表明, 随着加热温度的增加, 污染土壤中的总 PAHs 去除率就越高, 当加热温度大于 500 °C 时, 污染土壤中的总 PAHs 去除率趋于稳定。

将污染土替代水泥硅质原料配制水泥生料, 经 300 °C 处理后, 污染土中的 PAHs 除了萘、苊、二氢苊及蒽外, 其他有机物均有残留, 说明水泥生料对污染物有一定的吸附作用。600 °C 处理后, 除少量菲残留

外, 其余有机物基本没有残留。因此, PAHs 进入水泥窑协同处置, 尤其要考虑生料磨的烟气挥发及二级悬浮预热器的烟气中污染物含量。

参 考 文 献

- [1] 黄国强, 李凌, 李鑫钢. 土壤污染的原位修复 [J]. 环境科学动态, 2000(3): 25-27.
- [2] Zhu L Z, Lu L, Zhang D. Mitigation and remediation technologies for organic contaminated soils [J]. Environ Sci Engin China, 2010, 4(4): 373-386.
- [3] Mackenzie A, Ball A S, Virdee S R. Instant Notes in Ecology [M]. Oxford: BIOS Scientific Publishers Limited, 1999: 295-297.
- [4] Keiek E, Rojas M, Alexandrov K, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon—DNA adducts in humans: Relevance as biomarkers for exposure and cancer risk [J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 1998, 400: 231-251.
- [5] Balba M T, Al-Awadhi N, Al-Daher R. Bioremediation of oil-contaminated soil-microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation [J]. Journal of Microbiological Methods, 1998, 32: 155-164.
- [6] Sims J L. Approach to bioremediation of contaminated soil [J]. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 1990, 7(2): 117-149.
- [7] 马晓明. 土壤污染研究现状及防治对策 [J]. 科技经济市场, 2011(8): 92-93.
- [8] 余刚, 牛军峰, 黄俊, 等. 持久性有机污染物 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [9] 冯嫣, 吕永龙, 焦文涛, 等. 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.

(下转第 66 页)

硝酸细菌的活性也受到严重抑制,硝化系统破坏。综上所述,进水的 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 比最好控制在 0.33 以下,这样有利于维持亚硝化系统的稳定,有助于氨氮的去除和亚硝酸盐的积累。

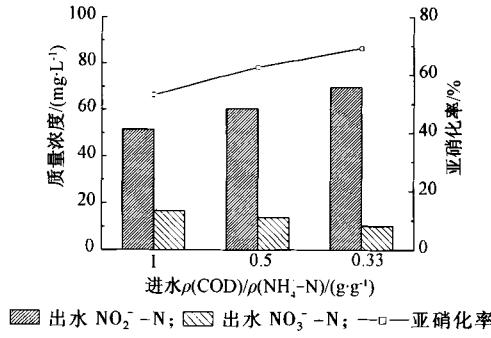


Fig. 7 Influence of $\rho(\text{COD})/\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ on nitrite accumulation

3 结 论

1) 三相生物流化床反应器在运行启动阶段可以获得较高的亚硝酸盐积累,亚硝化率平均为 66.45%,氨氮平均去除率为 77.6%。但是当溶解氧充足时,反应器内亚硝酸盐会向硝酸盐发生稳定转化。

2) 较高的进水氨氮浓度可以实现亚硝化,但是该过程并不稳定。当反应器中游离氨浓度升高至 49 mg/L 时,系统中亚硝酸菌和硝酸菌的活性均会受到氨氮的抑制。

3) 反应器运行过程中,缓慢提高运行负荷能够使得硝酸细菌逐步适应高浓度的游离氨,使其活性不再受到原来浓度的游离氨的抑制,但是这一过程是不可逆的,所以通过高浓度游离氨抑制作用来实现亚硝酸盐积累是不稳定的。

4) 三相生物流化床反应器处理高浓度氨氮废水实现亚硝化的最佳控制参数是: pH = 7.5 ~ 8.1, $\rho(\text{DO}) = 1.5 \sim 2.5 \text{ mg/L}$ 。反应器在最佳控制参数条件下运行 15 d, 亚硝化率从 37% 上升至 74%, 氨氮平均去除率达 81%。

5) 随着进水 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 的减少, 出水硝酸盐减少和亚硝酸盐浓度上升。进水的 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$

比值最好控制在 0.33 左右,有利于维持亚硝化系统的稳定和亚硝酸盐的积累。

参 考 文 献

- [1] 张晶晶, 冯旭东, 温伟庆, 等. 内循环三相生物流化床处理味精废水 [J]. 环境工程, 2011, 29(5): 15-18.
- [2] 郑礼胜, 施汉昌, 钱易. 内循环三相生物流化床处理生活污水 [J]. 中国环境科学, 1999, 19(1): 51-54.
- [3] 霍保金, 景长勇, 王红芬. 温度对悬浮物载体流化床处理效能的影响 [J]. 环境工程, 2009, 27(2): 81-83.
- [4] 田婷, 陆金仁, 包木太, 等. 三相生物流化床技术现状及其在含油废水处理中的研究进展 [J]. 化工进展, 2012, 31(12): 2775-2779.
- [5] 汪德进. 生物流化床处理废水的研究进展 [J]. 地下水, 2007, 29(2): 69-72.
- [6] Wan L, Alvarez Cuenca M, Upadhyay S R, et al. Development of a three-phase fluidized bed reactor with enhanced oxygen transfer [J]. Chemical Engineering and Processing, 2010, 49(1): 2-8.
- [7] Jung Suk Lee, Hae Ryong Jin, Ho Lim, et al. Interfacial area and liquid-side and overall mass transfer coefficients in a three-phase circulating fluidized bed [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 100(30): 203-211.
- [8] Chia Min Chen, Lii Ping Leu. A highly elevated mass transfer rate process for three-phase, liquid-continuous fluidized beds [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 81(1/3): 223-230.
- [9] Hirata A, Noguchi M, Takeuchi N, et al. Kinetics of biological treatment of phenolic wastewater in three-phase fluidized bed containing biofilm and suspended sludge [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(8/9): 205-212.
- [10] Mohammad Seifi, Mohammad Hassan Fazaelipoor. Modeling simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a fluidized bed biofilm reactor [J]. Applied Mathematical Modelling, 2012, 36(11): 5603-5613.
- [11] 时彦芳, 胡翔, 王建龙. 生物流化床反应器脱氮技术的研究与应用进展 [J]. 工业水处理, 2005, 25(3): 9-12.
- [12] 李泽兵, 李军, 李妍, 等. 短程硝化反硝化技术研究进展 [J]. 给水排水, 2011, 37(9): 163-168.
- [13] 雷鸣, 温沁雪, 陈志强, 等. 氨氮对内循环生物流化床亚硝化过程影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(6): 891-894.
- [14] Christian Fux, Marc Boehler, Philipp Huber, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitration and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant [J]. Journal of Biotechnology, 2002(99): 295-306.
- [15] 遇光禄, 喻立军, 唐颖栋. pH 对高浓度氨氮短程硝化抑制动力学的影响 [J]. 环境污染与防治, 2013, 35(6): 65-68.
- [16] 杨宁, 胡林林, 王建龙, 等. 高氨氮废水低溶解氧条件下亚硝化试验研究 [J]. 给水排水, 2003, 29(12): 52-55.

作者:袁秋生(1962-),男,高工,副教授,主要研究方向为水处理技术。xzyuanqs@163.com

(上接第 111 页)

- [10] 杜世勇, 崔兆杰. 多环境介质中持久性有机污染物的特征及环境行为 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [11] Batchelor B. Overview of waste stabilization with cement [J]. Waste Management, 2006, 26: 689-698.
- [12] 沈晓冬, 许仲梓. 利用水泥回转窑系统焚烧工业有害废弃物

[J]. 水泥工程, 2002(5): 61-63.

- [13] 肖争鸣, 李坚利. 水泥工艺技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

第一作者:李春萍(1970-),女,博士,高级工程师,主要研究方向为废弃物处理与资源化。lichp-xj@163.com