

重金属废渣的固化/稳定化研究进展

苗雨¹, 刘旭², 杨阳³, 张弛^{1*}

¹矿冶科技集团有限公司, 北京

²潍坊市青州生态环境监控中心, 山东 潍坊

³山东中烟工业有限责任公司青州卷烟厂, 山东 青州

收稿日期: 2022年5月19日; 录用日期: 2022年6月23日; 发布日期: 2022年6月30日

摘要

随着工业的发展, 我国重金属污染问题日益严峻。金属冶炼业、化工和矿业等生产过程中会产生大量重金属废渣, 这些废渣如处理不当, 会对周围生态环境造成潜在的危害。本文介绍了目前几种主要重金属废渣的固化/稳定化处理技术, 综述了国内的研究进展情况。本文为以后重金属废渣的安全处置利用研究提供借鉴。

关键词

重金属废渣, 固化/稳定化

Research Progress on Solidification/Stabilization of Heavy Metal Waste Residues

Yu Miao¹, Xu Liu², Yang Yang³, Chi Zhang^{1*}

¹BGRIMM Technology Group, Beijing

²Weifang Qingzhou Ecological Environment Monitoring Center, Weifang Shandong

³Qingzhou Cigarette Factory, Shandong Zhongyan Industry Co., Ltd., Qingzhou Shandong

Received: May 19th, 2022; accepted: Jun. 23rd, 2022; published: Jun. 30, 2022

Abstract

With the development of industry, the problem of heavy metal pollution is becoming increasing serious. A large amount of heavy metal industrial solid waste is generated in the production process

*通讯作者。

of metal smelting, chemical industry and mining. If these solid wastes are not handled properly, they will cause potential harm to the surrounding ecological environment. This paper introduces the solidification and stabilization treatment technologies of several major heavy metal industrial solid wastes at present, and summarizes the domestic research progress. This paper provides a reference for future research on the safe disposal and utilization of industrial solid waste.

Keywords

Heavy Metal Waste, Solidification/Stabilization

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

重金属污染具有长期性、累积性，污染危害大、治理成本高等特点。我国工业化的发展过程中，累计的重金属污染问题近些年开始逐渐显现。矿山开采、金属冶炼等生产过程中会产生大量的重金属废渣。在过去环保管理措施不完善的情况下，这些固废经常被随意堆放，对周边的土壤、地下水环境以及人们的身体健康造成了潜在危害。

常见的重金属废渣包括锰渣、砷渣、铬渣等。锰渣是生产电解金属锰过程中产生的过滤酸渣，资料显示，每生产 1 t 锰需要排放 7~9 t 的电解锰渣[1]。目前我国历史遗留锰渣约有 1.2~1.3 亿吨[2]。锰渣具有存量、年增长快、综合利用难度大、环境风险大等特点，严重制约了电解锰行业的发展。铬渣是铬盐行业生产过程中产生的有毒有害废渣。铬渣的毒性危害主要来源于其中的六价铬(CrVI)，其具有致突变、致癌性和致畸性的“三致作用”，人体接触六价铬可能会引起皮肤过敏，摄入体内则可能损害胃肠、肾脏等[3]。铬渣中 Cr(VI)的浸出浓度通常超过 100 mg/L，远超《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》5 mg/L 的限值，因此铬渣的随意堆放会释放大量的 Cr(VI)，对地表水、地下水、土壤等造成污染，危害人体健康。含砷废渣来源广，种类多，比较有代表性的为砷碱渣和含砷污泥[4]。砷碱渣为火法冶炼砷锑矿的副产物，由于中国的锑产量占世界锑产量的 80%以上，砷碱渣产量较大。此外砷碱渣中砷含量一般在 1%~10%左右，所以由砷碱渣引起的土壤、地下水、污染尤为严重。含砷污泥是有色行业含砷废水处理常见产物，产量大，含砷量可达 10%~40%，且浸出毒性较高。

固化/稳定化技术是一种重要的固体废物处置技术。固化技术是利用物理、化学手段将小分子变为大分子，将污染物包裹起来，使得污染物处于稳定的状态，其中最常用的固化剂是水泥。经过水泥固化后的重金属固废，其重金属的浸出性大大降低。稳定化技术是指通过向固废中加入添加剂，使得其中的有害组分通过吸附、络合、氧化还原等方式降低其毒性、溶解性、可迁移性等，从而降低其危害性的处理手段。评价稳定化效果主要从物理或化学性能进行评价，例如抗浸出性、抗渗透性、抗压性、抗干湿性等，根据不同的用途选择不同的指标进行评价[2]。近年来，学者们对固化/稳定化技术处理重金属污染工业固废进行了大量研究，固化/稳定化技术在重金属废渣的处置、填埋中发挥了重要作用[5]。

2. 重金属废渣的固化/稳定化处理

2.1. 电解锰渣

为达到有效处理电解锰渣的效果，常将固化和稳定化技术进行联用，在固化之前对废渣进行稳定化

处理。常用的方法主要为水泥固化法、石灰固化法、粉煤灰固化法，其具有处理成本较低、操作简便的优点，固化产物可作为建筑材料。

为了解决电解锰的污染问题，学者们做了大量研究。杜兵[6]等考察了碳酸盐、磷酸盐、碱性物质等物质对于锰渣的稳定化效果，其利用 9%CaO + 5%Na₃PO₄ 或 9%CaO + 5%NaHCO₃ 的组合处理锰渣，可实现可溶态锰稳定化率在 95% 以上，其机理为将 Mn²⁺ 转化为高价 Mn³⁺、Mn⁴⁺。蒋艳宇等[1]利用 Na₂S、粉煤灰、生石灰作为稳定剂，水泥作为固化剂对电解锰渣进行固化稳定化处理，其最优添加量为 1.25%Na₂S、3%粉煤灰、2.5%生石灰和 12% 的水泥，锰渣中 Mn、Pb 的水浸浓度均达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) III 类标准。固化稳定化后的锰渣可搭配砂土等用作道路填方材料或者进行矿区回填[2]。吕莹等[7]研究了生物浸矿作用对于电解锰渣的稳定化效果。作者利用硅酸盐混合菌在一定条件下对电解锰渣浸出 16 d，体系硅含量由 5 mg/L 提升至 160 mg/L，Mn 浸出浓度由 1960 mg/L 降至 815 mg/L。生物浸矿的重金属稳定化机理包括硅酸盐细菌对重金属的稳定化作用及有效硅对重金属的作用两方面。母维宏等[8]研究了碱性材料和磷酸盐化学键合陶瓷材料(CBPCs)固化稳定化电解锰渣的效果以及机理。其利用富含镍铁渣和铜渣代替 MgO 和 FeO 制备出的工业废渣基 CBPCs，作为固化电解锰渣的基体材料，可通过吸附、化学键合、物理包裹等协同作用实现电解锰渣中 Mn 和氨氮的固化稳定化。

2.2. 铬渣

固化稳定化手段是处理铬渣的常用手段，对于铬渣的固化稳定化处理，学者做了大量研究。其主要原理是通过加入还原性的药剂将铬渣中高毒性 Cr(VI) 还原为低迁移性低毒性的 Cr(III)，从而达到降低其环境风险的目的。常用的药剂有零价铁、亚铁盐、硫化钠、多硫化钙等[4]。

陈忠林等[9]研究了将零价铁与碱激发矿渣相结合的方式对铬渣进行固化稳定化处理，进行零价铁还原处理后的 Cr 浸出浓度远小于直接稳定化的浸出浓度。处理后的样品中可交换态和碳酸盐结合态的 Cr 基本都转化为 Fe/Mn 氧化物结合态，其硫酸硝酸法浸出标准满足制砖或砌砖的标准，抗压强度高于 15 MPa，可用来作为路基材料、采石场修复等应用。

黄萧等[10]利用 0.8% 的零价铁对铬渣进行预还原处理后，可将铬渣中的六价铬完全还原，再用偏高岭土、粉煤灰、矿渣的混合体系对铬渣进行固化，经还原后的三价铬键合在混合体系的网格中，表现出更好的稳定性，可长期作为建筑材料使用。

夏明等[3]利用抗坏血酸联合碱激发胶凝材料对铬渣进行固化稳定化处理，发现直接添加 0.7% 抗坏血酸时，六价铬还原率可达 96%。联合碱激发胶凝材料，当铬渣掺量为 30% 以内时，固化体的 28 d 抗压强度高于 100 MPa，当铬渣掺量增大时，固化体强度有下降的趋势。

许国静[11]等研究了铬渣的微生物稳定化机理，将 10% (W/V) 的铬渣中接种 5% 的复合功能菌 *Microbacterium laevaniformans* GM-1，发现其可在 120 h 内有效还原铬渣中的六价铬，去除率可达 51.08%，可交换态六价铬从 223 mg/kg 减少到 14 mg/kg，其解毒机理主要为溶蚀作用和吸附作用，之后将铬渣、河砂和高岭土配成固化体，8:1:1 配比下固化体强度最大可达 0.6851 MPa。

2.3. 砷渣

学者对于砷渣的处理进行了大量研究，砷渣稳定化的常用药剂主要为亚铁盐、铁盐和石灰等，其机理主要为将可溶性的砷转化为难溶的砷酸铁和砷酸钙等。

王鑫[4]等利用亚铁盐和石灰分别对砷碱渣进行处理，发现亚铁盐的处理效果要远远优于石灰，其用量仅为石灰的十分之一，其机理是亚铁盐和石灰分别与 As(V) 反应生成 Fe₃(AsO₄)₂·8H₂O 和 Ca₃(AsO₄)₂·2H₂O，但是砷碱渣中的大量碳酸盐会影响砷酸钙而不会影响砷酸铁的形成，因此导致了石灰

稳定化效率较低。含砷污泥的亚铁盐氧化机理主要为亚铁盐同时稳定化含砷污泥中的可溶性 As 和钙结合态 As, 且亚铁活化氧分子把 As(III)氧化为 As(V)。

钟琦等[12]研究了复合药剂处理硫化砷渣的效果, 其利用过氧化氢为氧化剂, 加入 10% 硫酸铜、40% 硫酸亚铁和 20% 的水泥复合药剂对硫化砷渣进行处理后, 其砷的浸出浓度低于危险废物填埋污染控制标准。

张立宏等[13]以硫化砷渣为原料, 酸性条件下加入硫酸亚铁、嗜热铁氧化微生物菌种和微生物培养基盐, 利用微生物产生的三价铁氧化硫化砷, 同时与其中的砷生产臭葱石, 其产物符合固废鉴别标准的要求。

3. 结论与展望

随着“十四五”计划的推进, 固体废物污染防治是环保工作的重要组成部分, 特别是历史遗留重金属废渣的处置已经成为了现阶段的热点问题。与水处理相比, 固废的介质成分更为多样, 反应机制更为复杂, 增大了固废的处理难度。我国重金属废渣的产量大、危害性强, 亟待开发有效的处置方式。固化/稳定化技术由于其有低成本、易操作、效果好的优势成为了较为有前景的技术之一。

本文在前人研究的基础上对未来进行展望, 在以后应当加强以下方向的研究:

- 1) 开发高效、低成本、低增容比的固化/稳定化药剂。
- 2) 开展固化稳定化的长效性研究, 防止“反溶”等现象的发生。
- 3) 废渣往往有多种重金属的复合污染, 开发多种重金属协同稳定化的药剂。

基金项目

本研究由国家重点研发计划“南方水质敏感区域采选固废安全处置利用集成示范”(课题编号: 2020YFC1909204)资助。

参考文献

- [1] 蒋艳宇, 戴慧敏, 陈朝猛, 等. 电解锰渣固化/稳定化处理及其浸出毒性分析[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(22): 131-134.
- [2] 蒋艳宇. 电解锰渣固化/稳定化及其用于道路填方环境安全性研究[D]: [硕士学位论文]. 衡阳: 南华大学, 2019.
- [3] 夏明. 铬渣解毒-固化/稳定化及其产品的综合性能和环境风险研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- [4] 王鑫. 亚铁盐对固废/土壤中重金属的稳定化作用及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [5] 李雪竹. 硅凝胶固砷机理研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [6] 杜兵, 但智钢, 肖轲, 等. 稳定剂对电解锰废渣中高浓度可溶性锰稳定效果的影响[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1088-1095.
- [7] 吕莹. 硅酸盐细菌对电解锰渣中硅活化及重金属稳定化作用研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中南民族大学, 2019.
- [8] 母维宏, 周新涛, 黄静, 等. 电解锰渣中 Mn 和 NH₃-N 固化/稳定化处理研究现状及展望[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 17-21.
- [9] 陈忠林, 李金春子, 王斌远, 等. 零价铁和碱激发矿渣稳定/固化处理铬渣研究[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 3026-3031.
- [10] 黄萧. 复合地质聚合物固化/稳定化铬渣及其强化技术研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [11] 许国静. 铬渣的微生物“解毒-介囊化”稳定化机制研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [12] 钟琦, 任雪娇, 李行德. 酸性高砷污泥稳定化固化的初步研究[J]. 云南化工, 2021(10): 50-51+58.
- [13] 张立宏, 宋红军, 曾广庆. 一种硫化砷渣浸出及同步稳定化的方法[P]. 中国专利, 18699703, 2019-09-17.