

含铊废物无害化处置技术研究

唐金月 胡碧荣

陕西新天地固体废物综合处置有限公司 陕西 咸阳 713201

摘要: 铊及其化合物有剧毒,被世界各国公认为需特别重视的重金属污染物之一,其具有诱变性、致癌性和致畸性。早期,铊在灭鼠药中有过应用,其毒性小剂量会使人脱发,大剂量会使人成为植物人。铊对人体的危害主要表现为神经毒性,对人体最低致死量为10-15mg/kg^[1]。西方国家曾出现过急性铊中毒事件,我国也曾发生过清华大学“朱令铊中毒事件”。如今,铊在多领域得到广泛应用,需求量也日益剧增。同时,产生大量含铊废弃物,如若处置不当,会造成严重的环境污染。笔者通过大量实验研究,探究出一条含铊废物的无害化处置技术。本文主要介绍含铊废物污染现状,含铊废物的无害化处置技术的研发及结论,以飨读者。

关键词: 含铊废物;环境保护;无害处置

引言

铊是一种具有较强毒性的伴生元素^[2],分散在矿物质中,几乎不单独成矿。随着矿山开采和铊的提炼,再到后续应用、废弃等一系列环节,铊也随着迁移,从而造成水体、土壤污染。近年来,我国发生多起铊污染事件,造成恶劣的社会影响和严重的环境破坏。世界卫生组织将铊列为重点危险废物,我国也将铊列为优先控制的污染物。

1 含铊废物工业现状分析

1.1 铊的工业应用

最初,铊仅用于灭鼠杀虫的药剂中,但由于使用过程中或多或少会造成环境污染而被限制或禁止。目前主要应用于电子工业、光电行业和有机合成等行业,诸如半导体、电子级玻璃陶瓷、荧光粉等生产行业。铊在光纤方面应用增长明显,同时铊也应用于医疗卫生、玻璃及探测设备等现代技术领域。

1.2 铊污染行业分布

铊污染主要来源于含铊矿物开采与选矿冶炼,以及以含铊物料辅助生产的化工、制造等行业。钢铁冶炼、燃煤电厂、水泥制造的烟尘沉降等,形成了铊进入环境的主要途径。

1.3 国内、外含铊废物相关标准政策

国内对水体中的铊含量指标、工业废水排放限值、部分行业大气排放污染控制限值有明确的标准要求。但相关行业排放标准中均未提出铊污染物控制限值要求,在《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中也未有铊污染物控制要求。国内对铊污染治理研究工作目前多集中于含铊废水领域。

笔者了解到:目前废渣填埋入场标准要求中仅美国

确定了铊污染物的控制限值,为14mg/kg,欧盟、德国等国家标准中未要求。另外,美国、欧盟、德国危险废物填埋场废水间接排放/间接排放检测指标中均未要求铊的检测。从《危险废物填埋污染控制标准》GB18598-2019修订解释说明中可以看出,该标准的起草参考了国外填埋场入场控制限值,也未对铊的检测提出要求。

1.4 国内、外含铊废物处理现状

目前,国内处置过含铊废物的企业极少,山西危废处置中心采用焚烧工艺对少量有热值的含铊废物进行焚烧处置,残渣进填埋场填埋处置;烟台鑫光绿环再生资源公司针对少量无热值的含铊废物采用填埋工艺进行处置。以上均是2016年之前的案例,最近几年鲜有类似处置案例报道。

国外对含铊废渣的处置以填埋为主,从国外安全填埋场结构来看,主要为柔性填埋场结构,其中德国对填埋等级进行划分,填埋等级III为危险废物填埋场,主要用来处理各种危险废物;美国为柔性填埋场,要求所有新填埋场和地表蓄水池都具有双衬层和渗滤液收集、去除系统;日本是遮断型产业废渣填埋场,也就是刚性填埋场进行危险废物填埋处置。

2 含铊废物原料来源及研究预期

2.1 本次研究课题的来源

某光电科技公司是一家从事梯度折射率透镜的研发和生产的单位,透镜通常由含铊的玻璃制造,同时考虑到其折射率分布要求,需要对原玻璃体内的铊进行离子置换,进一步改善折射率分布,使其更趋向于理想折射率分布曲线,提高透镜的光学特性。一般工业中采用K⁺和Na⁺进行一次或者二次离子置换。同时在透镜研磨、抛光工艺过程中产生了一定量含有铊有害成分的废水,这

部分废水经管道排入沉淀池自然沉淀,并定期清淤及晾晒,最终产生含有一定水分含铊废渣。此类废渣长期堆积,未得到安全有效处置,严重影响了公司正常生产经营,并且将面临严峻的行政处罚及环境风险。

2.2 研究目的及预期效果

本次试验研究旨在多方面论证,并通过各种技术手段寻找到一条适用于含铊废物处理的安全、高效、低成本的处理方案,实现含铊废渣的安全无害化处置。

3 含铊废物无害化处置技术研究

3.1 原样检测分析

为进一步了解含铊废物的成分及危害特性,确定处置工艺,特委托第三方公司进行了放射性检测和全组分分析。从放射性检测结果可以看出,该样品无放射性可安全接受;从全组分分析报告可以看出,铊和砷的浸出液浓度分别为62.45mg/L和17.7mg/L(柔性填埋场砷的填埋限值要求为1.2mg/L),根据含量严重超标,无法直接进入柔性填埋场处置。

3.2 铊的资源化利用

铊作为一种稀散金属,在原矿中的品味并不高,如方铅矿中一般含铊20g/t~3000g/t。因此,在矿石采选环节,一般不考虑铊的回收。但是在有色冶金行业,铊高度富集在烧结烟尘、挥发窑锌粉、铜镉渣等固体废物中,如铜镉渣中含铊量可达0.8%,为了提高有价金属的回收,一般采用火法、湿法、或者综合法回收。该光电含铊废渣中,经检测铊的含量为0.09%。与一般高度富集的烧结烟尘、铜镉渣、铅锌渣中铊的品味相比,并不算高。因此,综合考虑各方面因素,对该含铊废渣进行资源化利用并不可行。

3.3 焚烧处置

根据原样分析结果,该含铊废渣的有机质含量2.24%,对应的热值较低,且铊的沸点达1457℃,焚烧处置效果不佳,不宜进入焚烧系统处置。且焚烧残渣仍需要填埋处置,同时在水封出渣环节,部分可溶性铊化合物进入水体后,通过沉降絮凝、活性炭吸附、离子交换等方法进行处理。工艺路线延长,必然导致处置更难,费用更高。

3.4 无害化处置

3.4.1 预处理过程试验研究

对比最新的填埋污染控制标准要求,该含铊废物除了铊之外,其他指标均符合填埋标准。因此,我们重点研究了含铊废渣无害化处置工艺路线,即通过稳定化/固化过程进行预处理,然后送填埋场处置。

在国内研究基础上,我们进行了含铊废渣稳定化-固化实验室小试试验。在实验室系统研究了稳定剂/固化剂种类选择、配比及养护时间对固化效果的影响,并采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-5000)对固化体的浸出毒性进行检测,试验结果汇总如下:

表1 小试试验数据汇总

序号	药剂选取	养护时间	PH	铊浸出浓度(μg/L)
1	水+水泥	24h	11.93	1870
3	水+FeSO ₄ +CaCl ₂ +水泥	24h	11.4	1090
4	水+H ₂ O ₂ +FeCl ₃ +水泥	24h	11.44	290
2	水+H ₂ O ₂ +FeCl ₃ +CaO+水泥	24h	11.32	290
5	水+H ₂ O ₂ +FeCl ₃ +Na ₂ S+水泥	24	11.5	30
		72	11.49	ND0.03
		144(6d)	11.50	ND0.03
6	水+H ₂ O ₂ +FeCl ₃ +PAC+水泥	24	11.63	260
9	水+螯合剂1+水泥	48	11.36	290
10	水+螯合剂2+水泥	48	11.33	30

通过上述实验可以看出,在碱性环境下,水+H₂O₂+FeCl₃+Na₂S+水泥体系及水+螯合剂+水泥体系均有较好的稳定化/固化效果。

3.4.2 柔性填埋

鉴于目前《危险废物填埋污染控制标准》GB18598-2019中并未列出铊允许填埋的控制限值。笔者咨询了该标准的起草单位-中国环境科学研究院,并咨询了生态环境部固体废物与化学品司,给出意见为:

建议重点考虑将含铊废渣稳定化/固化预处理后再进行填埋处置,标准中无要求的指标,可灵活把控,但鉴于铊的毒性,如果进行填埋处置,需同时需具备三个条件:一是处置单位需有处置资质;二处置项目环评中有明确的环境影响评价;三需由当地环保主管部门做好充分的环境风险评估,并取得批复意见,在实施过程中受其监督,并做好过程中的台账记录。

3.4.3 刚性填埋

新的填埋标准中明确规定了除可柔性填埋废物之外,“不具有反应性、易燃性或经预处理不再具有反应性、易燃性的废物,可进入刚性填埋场;对含砷量大于5%的废物,应进入刚性填埋场处置”。从新的填埋标准可以看出,含剧毒成分的危废应进入刚性填埋场处置比较妥当。刚性填埋场处置含铊废渣依据及相应的风险防范措施主要有:

(1) 该含铊废渣有机质、水分含量极低,无放射性,同时已经不具备反应性,也不易燃,其它各重金属污染因子及含盐量均符合刚性填埋场控制限值要求,同

时几乎没有可减容空间，进入刚性填埋场处置成本相对焚烧等工艺更经济。

(2) 刚性填埋场填埋单元结构独特(见图1)：每个填埋单元相对独立，避免了填埋物之间的物料混杂，填埋区与土壤完全隔离，该含铊废渣自身水分含量低，同时避免雨水的淋滤，可有效降低渗滤液的产生量，且具备可视检漏层，环境更友好，同时便于独立管理。

(3) 立体式防渗层设计：每个单元格上下、前后、左右均铺设了防渗膜，避免了铊污染因子横向及纵向迁移。

(4) 可视化检漏措施：巡检人员可深入填埋区下部观察填埋格下方底板有无发生渗漏，方便及时处理可能发生的渗漏现象。

相对于柔性填埋方式，刚性填埋场具有天然的优势，极大的降低了环境风险及经营风险。

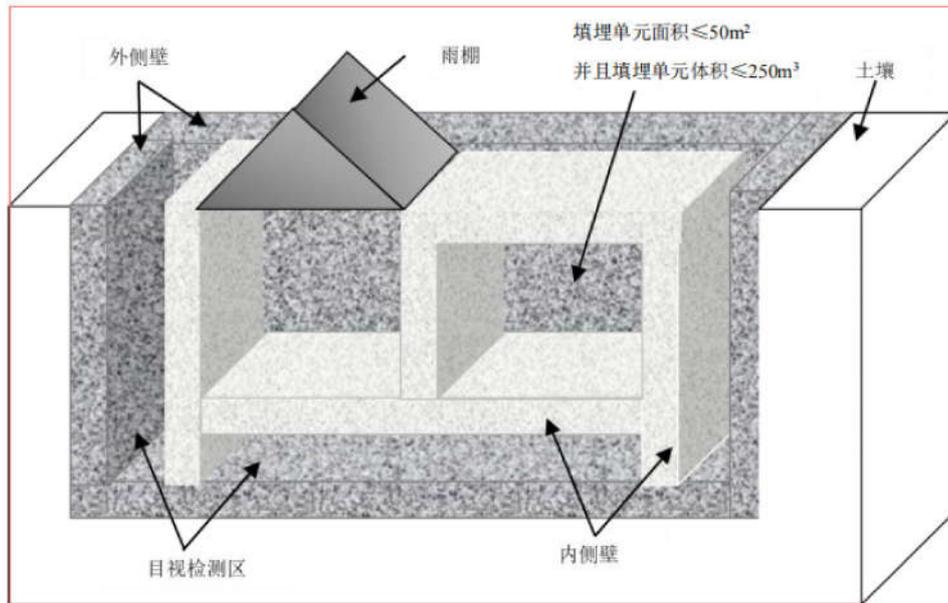


图1 刚性填埋场及人工复合衬层示意图

4 结语

4.1 本项目研究开辟了一种新的含铊废渣稳定化/固化工艺方案，试验表明“水+H₂O₂+FeCl₃+Na₂S+水泥”的稳定化固化体系可将铊的浸出浓度降至30μg/L以下(质量配比为：含铊废渣：水：H₂O₂：FeCl₃：Na₂S：水泥 = 1：2.5：0.4：0.2：0.25：5，养护时间48h以上)，该浸出浓度已严于填埋场填埋废物入场中要求的所有重金属浸出浓度；

4.2 建议对该类含铊危废采用刚性填埋的处置方式；

4.3 刚性填埋处置过程注意事项：

4.3.1 刚性填埋场需严格按照《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2019)进行建设，做好立体防渗层及人工可视化检测层，并定期对填埋单元进行检测；

4.3.2 所有的含铊废物单独填埋于一个单元格内，不能与其他类废物进行混合填埋，并做好标记；

4.3.3 在填埋作业前建议尽量降低废物水分含量，单元格填满后及时封场，避免或降低产生渗滤液的可能性，同时对于后续可能产生的渗滤液进行单独处置，对其进行取样化验，分析合格后排放至污水处理系统。

参考文献

[1]Riyaz R,Pandalai S L,Schwartz M,et al.A fatal case of thallium toxicity:challenges in management[J].Journal of medical toxicology,2013.9(1):75-78.

[2]朱延河，牛小麟.铊的生态健康效应及其对人体危害[J].国外医学：医学地理分册,2008.29(1):14-17.