



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107639108 A

(43)申请公布日 2018.01.30

(21)申请号 201710991281.5

B09C 1/08(2006.01)

(22)申请日 2017.10.23

(66)本国优先权数据

201710600584.X 2017.07.21 CN

(71)申请人 郑旭东

地址 中国台湾屏东县新竹市北区光华里1
邻国华街69号(新竹市北区户政事务
所)

申请人 高家杰

(72)发明人 郑旭东 高家杰

(74)专利代理机构 北京华仲龙腾专利代理事务
所(普通合伙) 11548

代理人 李静

(51)Int.Cl.

B09C 1/02(2006.01)

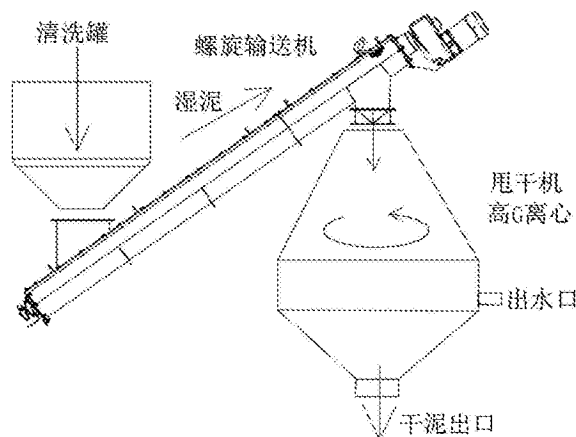
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法

(57)摘要

本发明公开了一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,该方法是将污染土壤挖起,放在水槽中加水、加可生物降解表面活性剂、加热、搅拌,并加超声波震荡,将污泥洗净。然后用高G离心甩干机,将泥土脱离至非常低含水率,残留的重金属浓度低。表面活性剂于数周内自然降解,无化学残留物,或二次污染。污水经电絮凝净化后重新回用作清洗水,无排放问题。该方法修复效率高,且无二次污染,近零排放。



1. 一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,将土壤碾碎筛选,送入搅拌清洗机中,用水清洗,进行泥水分离后,泥土回填,污水净化,重新用来清洗,形成水的循环使用。

2. 根据权利要求1一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,筛选过程将5-10mm以上的石头、砖块过滤掉,过滤后的石头、砖块直接回填,通过筛网的细泥进行清洗。

3. 根据权利要求1一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,清洗方式为在污泥中添加热水、酸及表面活性剂,搅拌、震荡清洗。

4. 根据权利要求3一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,酸为盐酸HCl或硝酸 HNO_3 。

5. 根据权利要求3一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,表面活性剂为可生物降解的表面活性剂。

6. 根据权利要求3一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,震荡清洗为超音波震荡清洗。

7. 根据权利要求1一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,泥水分离使用高转速的高G甩干机及压滤机。

8. 根据权利要求1一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,泥土清洗后,将土壤pH值调成碱性,并添加稳定剂,将重金属稳定在土壤晶格中。

9. 根据权利要求1一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,污水净化采用电絮凝净化。

10. 根据权利要求9一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,电絮凝采用多片电极板、平行排列、并採直立方式。

11. 根据权利要求10一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,电絮凝使用电极串联或串联加并联方式。

12. 根据权利要求11一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,其特征在于,电絮凝所接电极每数分钟反转正负级一次。

一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,属于重金属污染土壤淋洗技术领域。

背景技术

[0002] 土壤是地球表面疏松表层,用以种植食物及居住生活的场所,对人类生存生活至关重要。然而在人类活动中,造成土壤的重金属污染,如工业污泥、垃圾农用、污水灌溉、大气中污染物沉降,大量使用含重金属的矿质化肥和农药等等,这些污染散布在千万公顷良田里,及居住、工商业用地上。

[0003] 重金属污染会经过种植食物的吸收,直接传输到人体,或经禽畜,间接由人体吸收。亦有重金属如汞、铅等经过空气进入人体。重金属污染危害最烈的为汞、镉、铬、铅、砷。其次为铜、锌、镍、铍、钡、硒等。重金属在人体中不能被分解,会逐渐累积。到一定浓度时,即会影响内分泌,并产生各种病痛。如镉会造成关节痛、神经痛及全身骨痛。世界上许多重金属污染造成的公害,广为人知。

[0004] 鉴于重金属土壤污染的严重性,国家在2015年公布的土壤污染治理行动方案,又称土十条中对土壤污染治理有明确的规定。除了对农地的重金属含量有严格规定,对于居住、商业、工业、会展等用地重金属污染也有明确指标,在土地建筑利用前,需通过检验,符合各项污染指标后,方能开发利用。因此这一代人无序开发所造成的污染,需于这一代处理净化,不能遗害万年。

[0005] 土壤修复是指利用物理、化学和生物的方法转移、吸收、降解和转化土壤中的污染物,使其浓度降低到可接受水平,或将有毒有害的污染物转化为无害的物质。目前重金属污染土壤修复技术主要有换土法、电动力学修复法、热解析法、玻璃化法、固定稳定化法、淋滤法及植物修复法。各有其优缺点。其中最彻底、且快速、经济、有效的方式为土壤淋洗。淋洗修复分为原位(in situ)和异位(ex situ)两种,原位修复适用于污染物浓度较低,面积较大的情形,异位修复适用于污染严重,面积较小的情形。异位又可分为场内(onsite)和异地(offsite)修复两种。本发明使用的是场内异位修复,即原地挖起,经清洗后再回填至原地。

[0006] 土壤淋洗目前一般只注重将污泥洗净,然而如何将泥水分离,达到低重金属含量指标尚无明确工艺。清洗完后污水处理更是关键。如何污水不外排,不造成二次污染,并且将中水回用,节约水资源,使重金属污染土壤淋洗成为零污染,零排放的工艺,目前尚无明确整体方案。

发明内容

[0007] 本发明提供一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

本发明为一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,将土壤碾碎筛选,送入搅拌清洗机中,用水清洗。清洗完进行泥水分离后,泥土回填,污水净化,重新用来清洗,形成水的循

环使用。

[0009] 进一步地,筛选过程将5-10mm以上的石头、砖块过滤掉,过滤后的石头、砖块直接回填,通过筛网的细泥进行清洗。

[0010] 进一步地,清洗方式为在污泥中添加热水、酸及表面活性剂,搅拌、震荡清洗。

[0011] 进一步地,酸为盐酸HCl或硝酸HNO₃。

[0012] 进一步地,表面活性剂为可生物降解的表面活性剂,如鼠李糖脂或槐糖脂。

[0013] 进一步地,震荡清洗为超音波震荡清洗。

[0014] 进一步地,泥水分离使用高转速的高G甩干机及压滤机。

[0015] 进一步地,泥土清洗后,将土壤pH值调成碱性,并添加稳定剂,将残余重金属稳定在土壤晶格中。

[0016] 进一步地,污水净化采用电絮凝净化。

[0017] 进一步地,电絮凝采用多片电极板、平行排列、并采直立方式。

[0018] 进一步地,电絮凝使用电极串联或串联加并联方式。

[0019] 进一步地,电絮凝所接电极每数分钟反转正负级一次。

[0020] 进一步地,加温的温度为30°-50°C。

[0021] 进一步地,离心采用甩干机进行离心。

[0022] 进一步地,絮凝剂及高分子助凝剂为聚铝、聚铁及聚丙烯酰胺。

[0023] 进一步地,碱液如氢氧化钠NaOH。

[0024] 本发明所达到的有益效果是:

1. 本发明将土壤中重金属绝大部分转换成可溶性的形态,溶于水中,将污泥洗净。

[0025] 2. 使用高速离心方式作泥水分离,达到最低的含水率及最高的重金属去除率。

[0026] 3. 洗净的泥土回填,清洗时添加的表面活性剂在数周内自然降解,不残留任何化学物质,无二次污染。

[0027] 4. 污水经过电絮凝净化后成为清水,重新用来清洗污泥,成为一完整的循环,无任何污水排放问题。

[0028] 5. 污泥中分离出来的重金属多以氧化物存在,极少部分以氢氧化物存在,因此形态稳定,可作渗滤液测试,证明其不属于危险废物后,以一般固体废物填埋。

[0029] 整个含重金属污染土壤淋洗过程成为零污染,零排放的工艺。

附图说明

[0030] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:

图1为土壤甩干机示意图;

图2为电絮凝原理示意图;

图3为电絮凝若干个电极串联结果示意图。

具体实施方式

[0031] 以下对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0032] 实施例1

下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 本发明图1为甩干机离心示意图。泥水从清洗罐经螺旋输送机送至甩干机上端进口,藉高速、高G加速度进行离心脱水。水从侧边流出,干的泥沙从底部掉落出来。

[0034] 本发明图2为电絮凝的原理示意图。在水溶液中放置两片平行的电极板,通上直流电,就会产生电化学反应。如使用的是铁电极片,阳极产生铁离子 Fe^{+3} 及亚铁离子 Fe^{+2} ,带有很强的化学活性,可以将水中的重金属转换成氧化物。阴极产生氢氧离子 OH^- 及氢气 H_2 。氢氧化铁 $Fe(OH)_3$ 有絮凝作用,能吸附微小颗粒,形成较大的颗粒。羟基自由基($\cdot OH$)是最强的氧化剂,可降解COD。

[0035] 本发明图3为电絮凝若干个电极串联结果示意图。第一片电极接到正极,最后一片电极接到负极,中间的电极板不需要接到电源,以水当作介质,电压自然分布到所有电极片。电压为每对电极板之间的电压 V 乘以间隔数 n ,电流为每对电极板之间的电流 I 。

[0036] 本发明为一种重金属污染土壤的异位淋洗修复方法,包括如下步骤:

步骤(1)、将重金属污染土壤表层相当深度的土壤铲起,经过碾碎机将其碾碎后,通过粗网过滤,将数毫米以上的石头、砖块过滤掉。这些石头、砖块直接回填。

[0037] 步骤(2)、通过网筛的泥土送入搅拌机,添加水、酸液及可生物降解表面活性剂,再加温、搅拌、并且超音波震荡,进行淋洗,将附着在泥沙表面的重金属从不可交换态转换成可交换态,并脱附下来,溶于水中;

步骤(3)、将土壤洗净后与污水进行离心及压滤分离,其中添加絮凝剂及高分子助凝剂使洗净后的土壤、污水易于分离出来,并降低土壤的含水率;

步骤(4)、在分离出来干的土壤中添加微量碱液或生石灰,将pH值调至微碱性,并添加土壤稳定剂,搅拌均匀,然后回填。

[0038] 步骤(5)、将污水经过电絮凝处理,使水中溶解的重金属,经过氧化、降解、絮凝、过滤出来得到清水,同时杀菌、除臭。清水回用来清洗污泥。絮凝过滤出来的含重金属泥渣经压干后,含毒性低,经过渗滤液测试后可以当一般污泥处置。

[0039] 在步骤(1)中因污染物附着在土壤表面上,石头、砖块的面积/体积比小,即使表面附着有重金属污染,但换算成污染物浓度,仍小于浸出毒性鉴别指标,因此不必淋洗。作用为(1)减少土壤淋洗总量,减低成本,(2)减少淋洗设备磨损、阻塞,(3)减少淋洗时石头与设备碰撞噪音。

[0040] 在步骤(2)中水与土的比例可以是2:1-20:1,随污染物浓度而定。污染物浓度低时,加水量少,污染物浓度高时,加水量多。加水量少时土壤较粘稠,需考虑搅拌机的负荷及搅拌的均匀度。加水量多时水净化处理的费用增加。因此水/土比例多以4:1-5:1为宜,在现场实际操作时再按土壤污染程度作调试。

[0041] 酸液可以增进重金属在水中的溶解。重金属在土壤中主要分五种形态存在:可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态、残渣态。其中可交换态易溶于水中,另四种形态较不易溶于水。在酸性条件下,这四种形态逐渐转换成可交换态,然后溶于水中,被去

除掉。

[0042] 阴离子表面活性剂可以降低水的表面张力,使表面附着的重金属污染物藉卷缩机理,较易从土壤表面脱附至水中。表面活性剂亦有增溶作用,使污染物在水中溶解度增加。因此表面活性剂的添加,加速污染物在水中的溶解,更彻底清除污染物。

[0043] 然表面活性剂在水中有数百至数千ppm的浓度,在泥水分离脱水后,土壤中仍含有10-50%的水分,其中仍有残余的表面活性剂,成为二次污染。本发明专利中使用可生物降解表面活性剂,如鼠李糖脂及槐糖脂,其本身即为微生物分解糖类生成,不含其他合成化学物质,因此残留在土壤中的表面活性剂可于数周内自然降解,无任何有害化学残留物,无二次污染的疑虑。

[0044] 加温可使泥块松软,并增加污染物在水中的溶解。

[0045] 超音波震荡藉空穴效应,使土壤表面吸附的重金属等污染物易于从土壤表面脱附下来,溶于水中。

[0046] 在步骤(3)中土壤洗净后先使用甩干机,借助高转速,高G离心,将0.3毫米以上粒径的泥沙甩干至15%-18%或更低含水率。此时泥沙很干,水中残余的重金属少,易于达到浸出毒性鉴别指标。

[0047] 污水中粒径小的细泥,在添加聚铝、聚铁等絮凝剂及高分子助凝剂聚丙烯酰胺后,絮凝成较大颗粒,使用离心或压滤方式从水中分离出,其含水率约30%-60%。因比表面积大,且含水率高,残留的重金属较高。

[0048] 粗的泥沙体积大,含重金属低,而细的泥相对体积小,含重金属高。混合后可得重金属含量低于浸出毒性鉴别指标的土壤。

[0049] 土壤中残留重金属含量可用清洗水的比例来调节。若清洗时水/土比例大,如10:1-20:1,洗的较干净,易于达到浸出毒性鉴别指标,但相对的泥水多,泥水分离及污水净化设备较大,能耗较高。因此本发明中提出如何调节清洗时水/土比例,配合甩干机的低含水率及低残留重金属,调节至土壤含重金属达标,并降低能耗。

[0050] 在步骤(4)中酸性环境有利于重金属较快溶解释出,因此淋洗时所用的水是酸性。碱性环境下,重金属较稳定,利于从可交换态,逐渐向碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态及残渣态方向转换,有助于将重金属稳定在土壤晶格中,大幅减低释出速率,减轻土壤中重金属的毒性。添加土壤稳定剂亦有类似功效。

[0051] 碱性土壤并能减低对生物的病毒害。

[0052] 在步骤(5)中电絮凝处理的方法为:在水中放置二片以上的导电电极片,材质可以是铁、铝、不锈钢、铜、钛等金属片或石墨。电极片接到直流电源上,如图2所示。以铁片为例,金属电极片加直流电,阳极产生铁离子(Fe^{+3})及亚铁离子(Fe^{+2}),带有很强的化学活性,可以将水中的重金属转换成氧化物,如氧化镉 CdO 、氧化铬 Cr_2O_3 、氧化铅 PbO 、氧化砷 As_2O_3 、 As_2O_5 、氧化汞 HgO 等,这些重金属氧化物在水中溶解度低,因此从水中析出。

[0053] 阴极产生氢氧根(OH^-)。氢氧化铁作为凝聚的核心,能改变附近小颗粒表面的电子分布或是极性,从而将附近小颗粒吸附在一起,絮凝成较大的颗粒。当颗粒絮凝到微米以上时,气浮或者沉降下来,就容易被滤网过滤掉。

[0054] 电极之间产生羟基自由基($\cdot OH$),是最强的氧化剂,可以将有机物长链碳键断裂,便于絮凝,甚至完全氧化成二氧化碳及水。因此对降解水中油污、COD非常有效。

[0055] 电絮凝还能去除有机物、氯化物、农药、油污,并有漂白、杀菌、除臭等功能。

[0056] 电絮凝设备中为增加处理效益,常用多个电极片。若干个电极接电方式有串联、并联及串联加并联三种方式。串联是高电压低电流,并联是低电压高电流,串联加并联是中电压中电流。在水处理设备中电极串联通常只需数百伏电压及数百安培电流,电源供应容易,因此可以用面积大数量多的电极片,处理大的水量。若是采用电极并联,同样的功率时电压低,电流大,可能需数千或上万安培,电源供应困难,因此只能作小水量的应用。本发明采用电极串联方式,因此才可能处理大水量。

[0057] 在电絮凝反应时,有些水中杂质会沉积在电极板上,造成电极钝化,甚至短路。因此每数分钟正负极反转,使杂质不易沉积在电极片上,解决电极钝化问题。

[0058] 当水中杂质絮凝成微米级颗粒后,气浮或沉降,从水中分离出来,可以用离心或压滤将这些颗粒去除,因此除掉水中杂质,得到清水。

[0059] 清水回用来清洗污泥,水循环使用,只需补充少量随土流失的水,没有污水排放问题。

[0060] 絮凝过滤出来的含重金属泥渣经压干,因其主要为重金属氧化物,类似矿物,含毒性低,经过浸出毒性鉴别后,可达到危险废物鉴别标准,因此可以当一般污泥处置,无危险废物排放问题。

[0061] 因此整个土壤淋洗过程不造成任何二次污染,为近零排放,甚至是零排放。

[0062] 最后应说明的是:以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

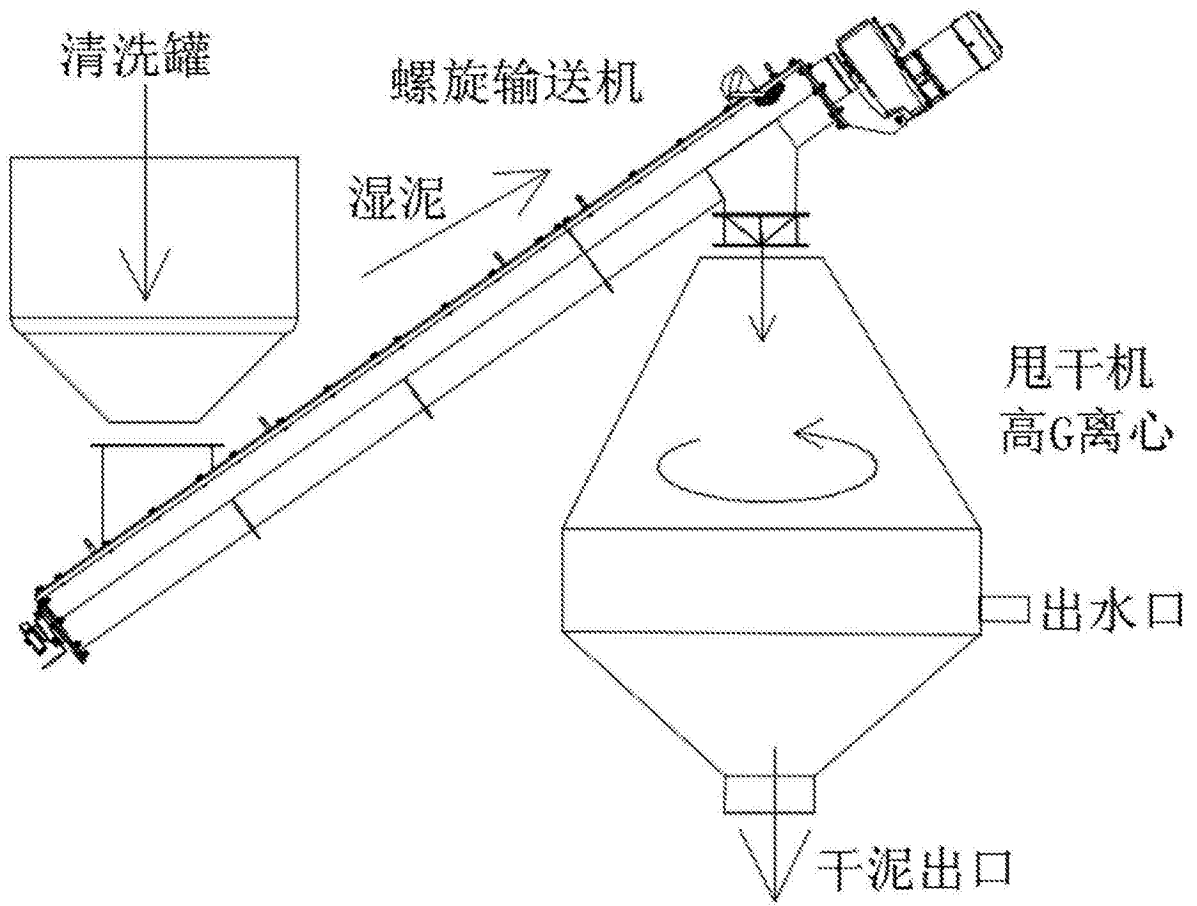


图1

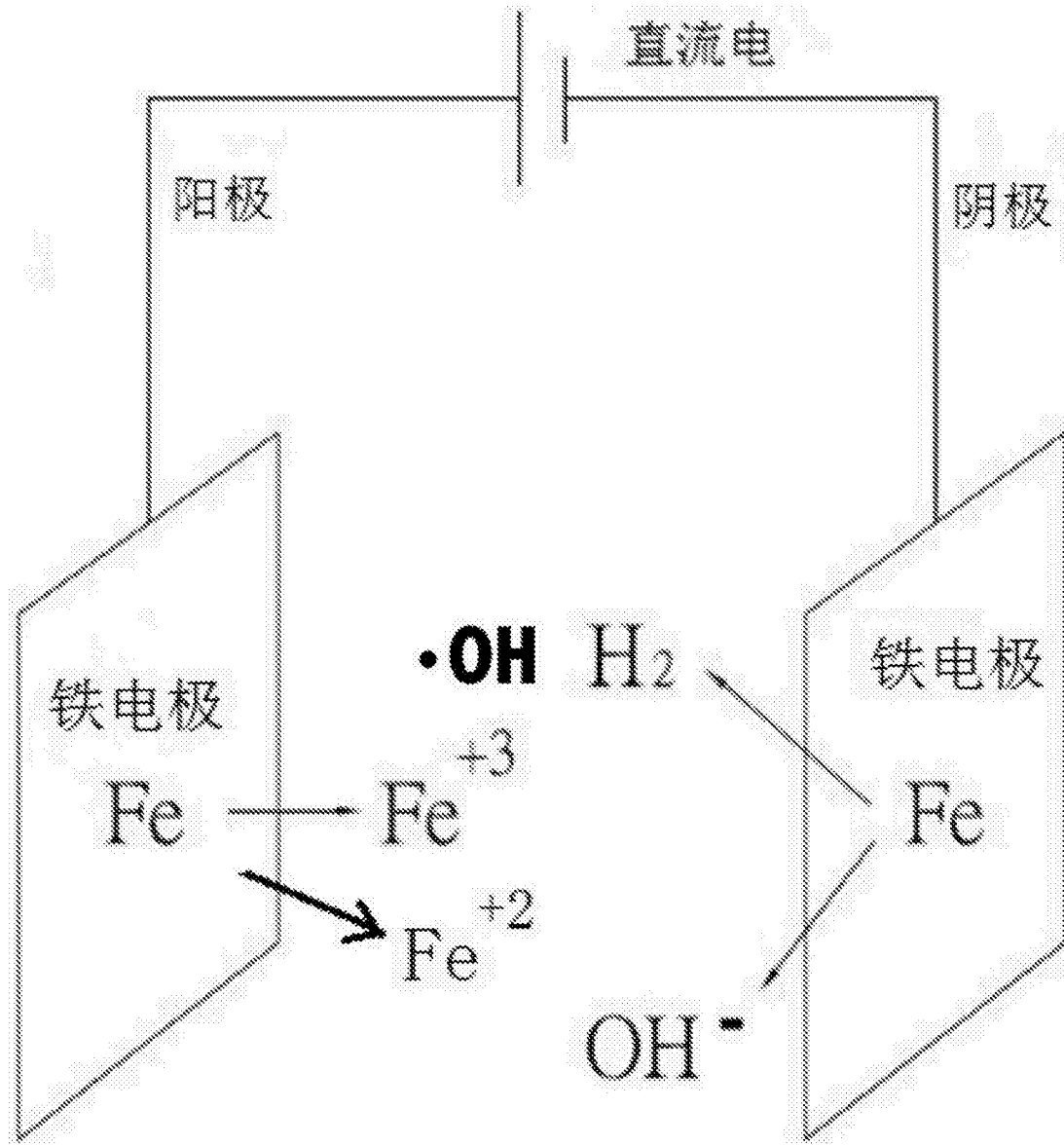


图2

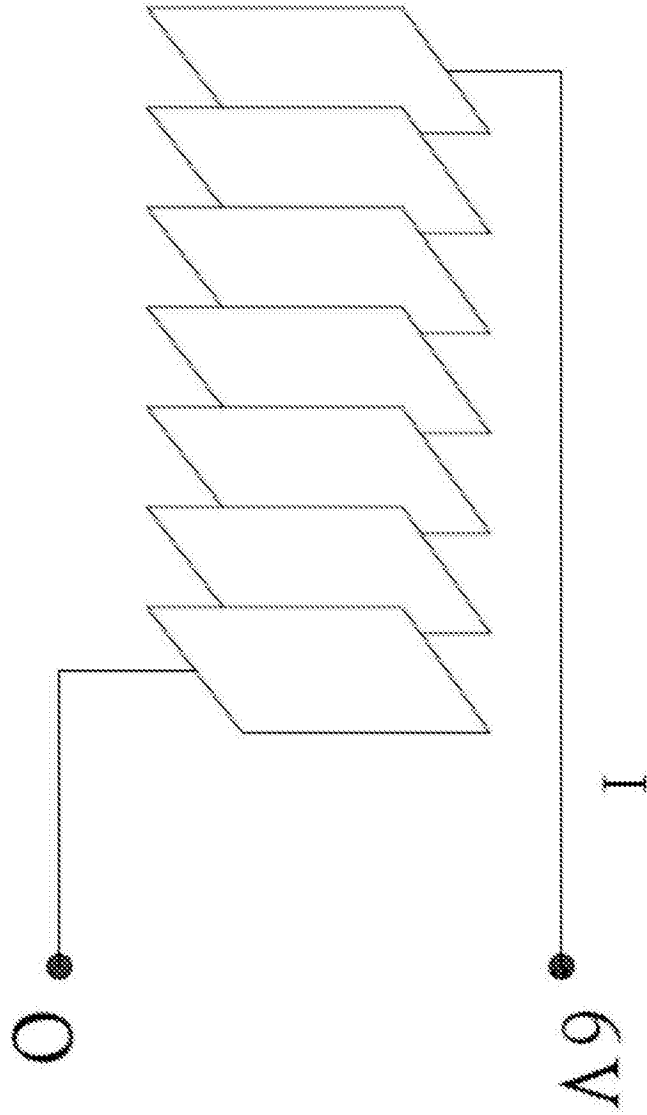


图3