

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102303042 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 05

(21) 申请号 201110144101. 2

(22) 申请日 2011. 05. 31

(73) 专利权人 北京师范大学
地址 100875 北京市新街口外大街 19 号

(72) 发明人 陈家军 史震天 彭胜

(51) Int. Cl.
B09C 1/08 (2006. 01)

审查员 李皓

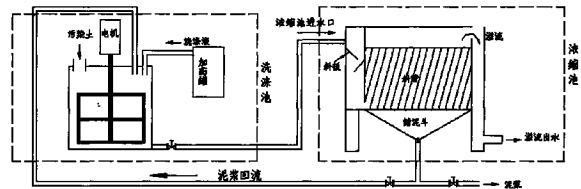
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种污染土壤洗涤修复的循环洗涤系统装置及方法

(57) 摘要

本发明属于污染土壤异位修复领域,是一种污染土壤洗涤修复的循环洗涤系统装置及方法,洗涤设备由加药罐、洗涤反应器、泥浆浓缩池、控制装置、阀门、泵、进液管、出液管、泥浆回流管组成。方法是将前期经水力分选后的粗颗粒 (> 50 μm) 污染土壤置入洗涤反应器;将 5g/L 的表面活性剂溶液通过加药罐注入到洗涤反应器;水土比为 10 : 1;在洗涤反应器中通过搅拌器搅拌,使溶液与土壤充分混合,洗涤后泥浆先通过泵注入浓缩池,经浓缩后再反注回到洗涤反应器,如此进行多次循环洗涤,可进一步提高去除率。本发明修复效率高、节省设备费用及所占用空间、适宜异位土壤大规模修复。



1. 一种污染土壤洗涤修复的循环洗涤装置,包括洗涤反应器和污泥浓缩池,其特征在于:

(1) 洗涤反应器附有加药罐,两者均为圆柱体,高径比为 1 : 1,材质为不锈钢或者碳钢,具体体积视处理能力而定;洗涤反应器采用锚框式搅拌桨,桨径为罐径的 6/10 ~ 9/10,材质为不锈钢或者碳钢;

(2) 搅拌电机安装在洗涤反应器的顶部中心,电机下面连接搅拌桨,搅拌桨深入至洗涤反应器内的底部;

(3) 洗涤反应器的罐体顶部有三个进料口,其中两个分别连接浓缩池底部的泥浆回流管道和加药罐的加药管道,另外一个为污染土壤进料口,洗涤反应器底部通过管道连接浓缩池的进液口,管道上安装阀门和渣浆泵,以调节洗涤反应器底部输送到浓缩池的泥浆量;

(4) 浓缩池内上部填装斜管,底部为储泥池,在其底部出泥管前端连接三通,并在三通连接的另外两个管道中均安装阀门和渣浆泵,通过管道分别连接洗涤反应器和后续处理工艺的设备,如此可根据需要进行泥浆回流,连接管道均为不锈钢或者碳钢材质,具体尺寸视处理能力而定。

2. 使用权利要求 1 所述装置的污染土壤洗涤可循环洗涤方法,其特征在于:

(1) 将前期经粒径分级后的粒径 $> 50 \mu\text{m}$ 的多环芳烃污染土壤颗粒以泥浆形式通过渣浆泵和管道输入到洗涤反应器;

(2) 将表面活性剂加入到加药罐中,加体积比为 1 : 1 的水溶解后注入至洗涤反应器中,继续加水溶解至一定浓度,配置成表面活性剂洗涤溶液;

(3) 调节洗涤反应器内液固比为 10 : 1,转速为 0 ~ 150 转 / 分,洗涤搅拌时间为 30 分钟;

(4) 洗涤后的泥浆通过渣浆泵打入至斜管浓缩池中进行浓缩,进一步减小污泥体积,浓缩后的废水通过浓缩池顶部的溢流口排出,浓缩后的泥浆经过三通的控制,如达到处理要求,即可进入后续处理环节,如达不到要求,则通过管道回流至洗涤反应器,进行二次甚至多次洗涤,从而形成多次循环洗涤,以进一步提高污染物去除效率。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述表面活性剂为非离子表面活性剂异丁基酚聚氧乙烯 (10) 醚 (TX100)。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述表面活性剂洗涤溶液浓度为 5g/L。

一种污染土壤洗涤修复的循环洗涤系统装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于污染土壤异位修复领域,是一种涉及“机械洗涤处理法+洗涤剂强化去除法”的组合工艺。该组合工艺广泛适用于包括储煤场、炼焦、焦油、煤气精制场所含较高的多环芳烃(PAHs)污染的土壤以及其它类型污染物污染土壤的洗涤修复。

背景技术

[0002] 当土壤中含有害物质过多,超过土壤的自净能力,就会引起土壤的组成、结构和功能发生变化,微生物活动受到抑制,有害物质或其分解产物在土壤中逐渐积累,通过“土壤→植物→人体”,或通过“土壤→水→人体”间接被人体吸收,从而危害人体健康。

[0003] 土壤洗涤是修复多环芳烃污染土壤的有效方法之一,通常需要加入表面活性剂等洗涤剂来增强污染物的去除效果,表面活性剂的加入可以降低土壤中有机污染物的界面张力,增加有机污染物的水溶解度和生物有效性,同时降低土壤颗粒中孔隙水的表面张力,促进土壤吸附态有机污染物的流动,从而改善土壤洗涤的效率。

[0004] 在土壤洗涤时,选择合适的表面活性剂至关重要。表面活性剂筛选的原则包括清洗效率高、吸附或沉淀损失小、环境友好、易回收等。就表面活性剂的生物毒性来讲,阳离子表面活性剂>阴离子表面活性剂>非离子表面活性剂,而且阳离子表面活性剂在土壤表面的吸附太强,不适合用于土壤洗涤系统,目前研究较多的为阴离子和非离子表面活性剂。非离子表面活性剂由于临界胶束浓度(CMC)值低,比离子型表面活性剂增溶能力强。

[0005] 为降低运行成本,采用改变洗涤剂以及洗涤装置的方法获得进一步的处理效率。重金属污染土壤洗涤实验装置及其方法,申请号:200710010441.X公开(公告)号:CN101244424,一种重金属污染土壤洗涤实验装置及其方法,具有可对土柱不同深度淋洗液的浓度、变化以及淋洗效果进行测定且取样、测样方便的特点。石油污染土壤洗实验装置及其方法,申请号:200810198030.2公开(公告)号:CN101342541,提供一种低成本,高去油率的石油污染土壤洗涤药剂、其配制方法和应用。该药剂由曲拉通、木素钠、硅酸钠和碳酸钠组成,组分用自来水溶解,得到的溶液即为产品。苯系化合物污染土壤淋洗废水的处理方法,申请号:200710190145.2公开(公告)号:CN101172730,苯系化合物污染土壤淋洗废水的处理方法,可将难降解的含TX100及苯系有毒有机物的土壤淋洗废水实现就地高效无害化处理,达到一级排放标准,并可实现出水在淋洗工艺中循环使用,大大降低土壤淋洗的总用水量。且采用的车载式电催化装置移动灵活,不受场地限制,特别适用于场地周边无污水处理厂或无污水管网的受污染土壤在治理时使用。利用环糊精异位修复多环芳烃污染土壤的方法,申请号:200710195109.5公开(公告)号:CN101195123,是将磨碎后的土壤颗粒与环糊精溶液混合后振荡16~32小时,达到较好的去除效果。在再生微粒过滤器时使多环芳烃的排放量最小化,申请号:200580016236.3公开(公告)号:CN1965152,具有微粒过滤器的柴油机排气装置的多环芳烃的排放可以减少到最低程度或被防止,为此,在再生微粒过滤器时,多环芳烃首先结合在吸附层内并在更高的温度时在那里裂化,在这里优先地在氧化步骤中消除这些裂化产物。修复土壤多环芳烃-铜复合污染的淋洗剂及方法,申请号:

200810019385.0 公开(公告)号:CN101224467,采用乳酸脂水溶液和乙二胺类有机配体水溶液洗涤土壤 12 小时以上,对于多环芳烃-铜复合污染土壤有较好的去除效果。

[0006] 可以看出,我国目前针对以上各种污染物污染土壤开发出不同的修复技术或者设备,但是这些技术或者设备仅针对某一种特定的污染物,因此不具有较强的适用性,因此普及性不高。而且针对焦化厂多环芳烃这类有机污染物污染场地,污染土壤具有有机污染物浓度高、去除难特点,一次洗涤污染物去除率有限,因此在花费高额的修复成本之后,污染土壤修复并没有达到理想的去除目标,从而影响了修复效果,降低了其应用价值。

发明内容

[0007] 本发明针对当前污染土壤洗涤技术中一次洗涤污染物去除率较低,应用及推广受到限制的问题,并根据目前污染土壤洗涤技术的现状,提供了一种更高效、经济且适应面广的洗涤技术以及设备。本技术采用新型的可多次循环土壤洗涤设备,通过在土壤洗涤时加入配制的洗涤剂溶液并使洗涤后泥浆经浓缩后循环再洗涤,可以使土壤洗涤达到很好的处理效果,同时最大程度上的节省了洗涤反应器设备和洗涤运行成本,达到提高处理效率以及经济效益的统一。另外,该多次循环洗涤设备通过改变其中的一些相关技术参数,如更换洗涤剂、改变土壤预处理要求等,即可应用于其它类型污染物污染土壤的洗涤修复,具有较强的适用性和推广性。

[0008] 本发明的目的通过下述技术方案来实现:

[0009] 1、可多次循环洗涤设备

[0010] 本发明提供一种相应的污染土壤可多次循环洗涤设备,该设备主要包括:

[0011] (1) 洗涤反应器和附带的加药罐均为圆柱体,高径比为 1 : 1,材质为不锈钢或者碳钢,具体体积视处理能力而定;洗涤反应器采用锚框式搅拌桨,桨径为罐径的 6/10-9/10,材质为不锈钢或者碳钢。

[0012] (2) 搅拌电机安装在洗涤反应器的顶部中心,电机下面连接搅拌桨,搅拌桨深入至洗涤反应器内的底部。

[0013] (3) 洗涤反应器的罐体顶部有三个进料口,其中两个分别连接浓缩池底部的泥浆回流管道和加药罐的加药管道,另外一个为污染土壤进料口;洗涤反应器底部通过管道连接浓缩池的进液口,管道上安装阀门和渣浆泵,以调节洗涤反应器底部输入浓缩池的泥浆量。浓缩池内上部填装斜管,底部为储泥池,在其底部出泥管前端连接三通,并在三通后分别安装阀门和渣浆泵,通过管道连接洗涤反应器和后续处理工艺,如此可根据需要进行泥浆回流。

[0014] (4) 连接管道均为不锈钢或者碳钢材质,具体尺寸视处理能力而定。

[0015] 2、洗涤工艺

[0016] 为了进一步理解本发明,发明人对上述步骤进行分解说明,但不应该构成对本发明的限制:

[0017] 以污染土壤中多环芳烃为主要处理对象,同时以此洗涤设备为基础,设计出土壤洗涤去除多环芳烃污染土壤的技术工艺。由于细颗粒土壤(粒径 $< 50 \mu\text{m}$)中污染物与土壤结合紧密,不易用土壤洗涤技术去除,所以在前期要将土壤预处理,将前期经粒径分选后的粗颗粒(粒径 $> 50 \mu\text{m}$)多环芳烃污染土壤(多环芳烃污染浓度为 180-220mg/Kg)输入到

洗涤反应器内；将加药罐中洗涤剂（5g/L 的非离子表面活性剂溶液异丁基酚聚氧乙烯（10）醚：TX100）注入到洗涤反应器；调节固液比为 10：1；在洗涤反应器中通过搅拌器机械搅拌，搅拌速率可调（0-150 转/分）；使溶液与土壤充分混合，洗涤后泥浆通过渣浆泵和连接管道打入斜管浓缩池进行浓缩，此间获得的洗涤废水含有一定量的有机污染物和表面活性剂，需要进行分离或者去除工艺，但不属于本工艺范围。泥浆中如污染物含量达到要求则进入下一个土水分离环节，此时该泥浆不是正常土壤，因其含水量仍然很高，需要进行压滤处理，但不属于本工艺范围；如果污染物的去除效果没有达到既定目标，可将浓缩池底部浓缩的泥浆通过泥浆回流管循环注入到洗涤反应器内再次洗涤，多次洗涤从而达到提高污染物去除率的目的。本发明修复效率高、适宜于污染物较难去除的污染土壤异位洗涤修复。

[0018] 3、优点

[0019] (1) 针对实际污染场地土壤中多环芳烃污染情况，开发出一种洗涤去除多环芳烃的工艺技术及设备，本发明对于实际污染土壤中目标污染物的二次洗涤去除率可达到 73.5%，比一次洗涤的污染物去除率提高了 7.55%，去除效果较好；

[0020] (2) 本发明可将浓缩池底部浓缩的泥浆通过泥浆回流管循环注入到洗涤反应器内再次洗涤，可进行多次循环洗涤，达到提高污染物去除率的目的。

[0021] (3) 本发明工艺简单，所需时间短，对于待修复的污染土壤的要求不高，适用性较强。

[0022] (4) 本发明中的设备可适用于其他有机以及无机污染物污染土壤，只需改变相应的洗涤剂或者其它相关的技术参数即可。

附图说明

[0023] 附图 1 为一种污染土壤洗涤修复的循环洗涤系统装置。

[0024] 装置图主要分为 2 部分：(1) 洗涤主反应器部分，包括洗涤罐、搅拌器（搅拌电机和搅拌桨）、加药罐、泥浆回流管。(2) 斜管浓缩池部分。

具体实施方式

[0025] (1) 设备的连接及控制

[0026] 洗涤反应器顶部用管道连接加药罐，洗涤罐正上方安装搅拌电机，电机下面连接一个锚框式搅拌桨；在洗涤反应器的顶部连接泥浆回流管道，管道上加装泵及阀门；泥浆回流管道另一端接入斜管浓缩池进水口，在斜管浓缩池底部的储泥斗底部安装一个三通，分别连接管道至洗涤反应器和下一步的土水分离系统，并由渣浆泵及阀门控制。其中，通过电机上加装的变频器，来控制搅拌转速达到相应的搅拌强度。

[0027] (2) 实例 I

[0028] 采用人工添加多环芳烃至干净土壤，污染时间为 7 天，从而形成多环芳烃污染土壤。然后与配制好的表面活性剂洗涤剂，进入洗涤反应器中进行搅拌，转速控制在 70rpm，停留时间 30 分钟，处理后的土壤中的多环芳烃总的去除率达到了 77%，其中各个环的多环芳烃因环数不同，去除率有一定差别。其中，对于目标控制多环芳烃的处理效果如表 1 所示：

[0029] 表 1 实施本例工艺处理前后的指标值

[0030]

名称	处理前	一次去除率	二次去除率	名称	处理前	一次去除率	二次去除率
	mg/kg	%	%		mg/kg	%	%
苯并(a)蒽	4.39	62.37	76.17	苯并(a)芘	2.06	62.41	63.75
苯并(b)荧蒽	4.15	62.54	73.42	茚并(1,2,3-cd)芘	1.87	56.72	63.59
苯并(k)荧蒽	1.34	73.56	83.76				

[0031] 总结：

[0032] 通过上述实验结果可知，本申请所采用的土壤洗涤工艺及设备实现人工添加污染土壤的循环洗涤，提高土壤洗涤污染物去除率和土壤修复效率。单纯的一次洗涤对于目标污染物的去除率分别为：苯并(a)蒽(62.37%)、苯并(b)荧蒽(62.54%)、苯并(k)荧蒽(73.56%)、苯并(a)芘(62.41%)、茚并(1,2,3-cd)芘(56.72%)；而二次洗涤多环芳烃的去除率的提高分别为：苯并(a)蒽(13.8%)、苯并(b)荧蒽(10.88%)、苯并(k)荧蒽(10.2%)、苯并(a)芘(1.34%)、茚并(1,2,3-cd)芘(6.87%)；通过该设备及技术洗涤后，目标多环芳烃污染物的去除率最高为83.76%，最低为63.59%，平均为72.14%。

[0033] (2) 实例 II

[0034] 某焦化厂的多环芳烃污染土壤，与配制好的表面活性剂洗涤剂，进入洗涤反应器中进行搅拌，转速控制在150rpm，停留时间30分钟，处理后的土壤中的多环芳烃总的去除率达到了77%，其中各个环的多环芳烃因环数不同，去除率有一定差别。其中，对于目标控制多环芳烃的处理效果如表2所示：

[0035] 表2 实施本例工艺处理前后的指标值

[0036]

名称	处理前	一次去除率	二次去除率	名称	处理前	一次去除率	二次去除率
	mg/kg	%	%		mg/kg	%	%
苯并(a)蒽	9.06	66.81	77.17	苯并(a)芘	10.37	65.08	69.5
苯并(b)荧蒽	25.09	77.47	84.87	茚并(1,2,3-cd)芘	17.66	76.14	84.32
苯并(k)荧蒽	8.91	75.8	83.21				

[0037] 总结：

[0038] 通过上述实验结果可知，本申请所采用的土壤洗涤工艺及设备实现污染土壤的循环洗涤，提高土壤洗涤污染物去除率和土壤修复效率。通过对焦化厂污染土壤洗涤修复应用表明，多环芳烃去除效果较好，其中，单纯的一次洗涤对于目标污染物的去除率分别为：苯并(a)蒽(66.81%)、苯并(b)荧蒽(77.47%)、苯并(k)荧蒽(75.8%)、苯并(a)芘(65.08%)、茚并(1,2,3-cd)芘(76.14%)；而二次洗涤多环芳烃的去除率的提高分别为：

苯并(a)蒽(10.36%)、苯并(b)荧蒽(7.47%)、苯并(k)荧蒽(7.41%)、苯并(a)芘(4.42%)、茚并(1,2,3-cd)芘(8.18%);通过该设备及技术洗涤后,目标多环芳烃污染物的去除率最高为84.87%,最低为69.5%,平均为79.81%。

[0039] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的

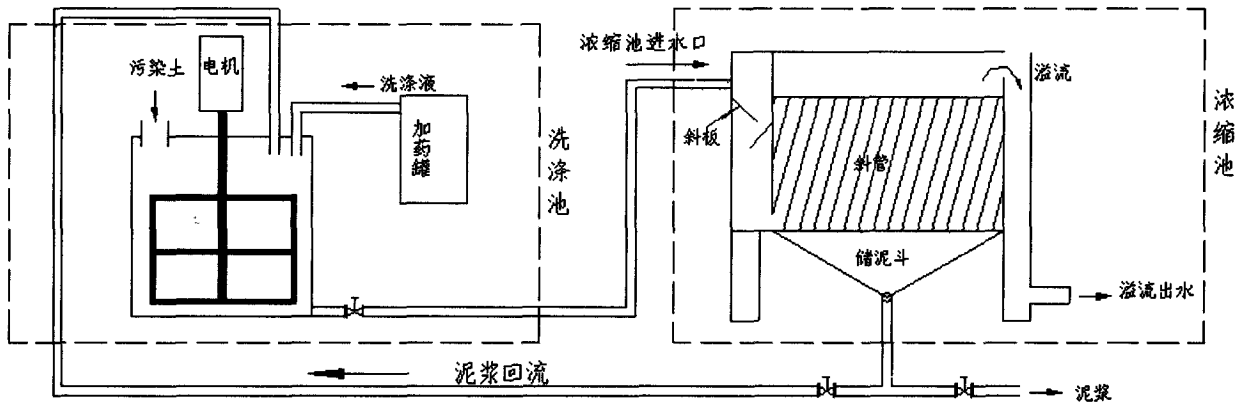


图 1