

文章编号:1006-9941(2021)06-0552-05

采用高温烧结资源化技术修复 TNT 红水污染土壤

姜鑫¹,刘珣¹,张峥¹,马欢松²,赵倩云²,吴远军³,赵彩云²

(1.北京北方节能环保有限公司,北京 100070; 2.煜环环境科技有限公司,河北 石家庄 050000; 3.甘肃银光化学工业集团有限公司,甘肃 白银 730090)

摘要: 为筛选最佳治理技术以解决火炸药行业 TNT 红水污染土壤问题,研发了高温烧结资源化修复技术。将污染土壤与粘土按体积比(4:6)混配后在隧道窑烘干段利用焙烧余热烘干于 26 h,再进入焙烧段焙烧 24 h,烧结温度 1100 °C 左右。隧道窑烟气经脱硫脱硝设施处理后由 43 m 排气筒排入大气。成品砖出窑后自然降温。土壤中的特征污染物-二硝基甲苯磺酸盐完全氧化分解,烧结烟气达标排放,资源化产品符合建材砖的质量标准且无特征污染物残留,满足土壤修复目标值(二硝基甲苯磺酸钠含量 100 mg·kg⁻¹)的要求。工程应用证明了高温烧结资源化技术修复 TNT 红水污染土壤的可行性和有效性。

关键词: TNT 红水;土壤;二硝基甲苯磺酸盐;高温烧结;资源化技术

中图分类号: TJ55; X53

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020296

1 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)的性能稳定、生产成本低廉,是近代军事和民用领域最常见的炸药^[1]。亚硫酸钠熔融法生产 TNT 的粗品精制过程会产生碱性废水,呈深红色,又称“TNT 红水”。TNT 红水含有 30 余种硝基芳香化合物,主要污染物有二硝基甲苯磺酸盐(DNTS)、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、二硝基甲苯(DNT)、硝基甲苯(NT)、二硝基苯(DNB)、环三亚甲基三硝铵(RDX)及奥克托金(HMX)等^[2]。DNTS 是一类有毒物质,包括 2,4-DNT-3-SO₃⁻和 2,4-DNT-5-SO₃⁻两种异构体,在环境中可以转化为具有相似或更大毒性的物质^[3]。由于历史原因,国内某些采用亚硫酸钠熔融法生产 TNT 的火炸药企业遗留有被 TNT 红水污染的场地,亟待治理。

国内对 TNT 红水污染土壤的修复方法研究较少。丁秋华等^[1]通过焙烧 TNT 红水污染的土壤并检测土壤中残余的有机物耗氧量证明,热分解法对 TNT 红水污染土壤中的有机污染物具有明显的去除效果。张天宇等^[4]采用生物淋洗法修复 2,4-DNT-3-SO₃⁻污染土壤的小试结果表明,在好氧、37 °C、土水比 10:5(质量比)的条件下,可以取得 90% 以上的去除率。鉴于 DNTS 易溶于水,淋洗使目标污染物从固相直接进入液相,生物降解效果的可靠性有待验证。丛鑫等^[5]在试验条件下,采用猪粪、木屑、麦壳、污泥和马粪不同组合的 5 种堆肥体系降解 TNT 红水污染土壤中二硝基甲苯磺酸盐,对 2,4-二硝基甲苯-3-磺酸钠的降解率为 65.5%~88.4%,对 2,4-二硝基甲苯-5-磺酸钠的降解率可以达到 100%。需进一步研究微生物降解目标污染物的机理,以说明堆肥中间产物是否造成二次污染。见诸报道的有关研究均处于小试阶段,目前还没有规模化的工程应用。

本研究针对历史遗留污染场地土壤中特征污染物的种类及其污染状况,解决红水污染土壤治理的技术难点,筛选最佳治理技术和工艺,形成具备工程可行性的 TNT 红水污染土壤治理技术。通过 3 年的小试和中试^[6],发明了高浓度二硝基甲苯磺酸钠污染土壤高温烧结资源化技术,成功应用于某兵器企业 TNT 红水蒸

收稿日期: 2020-11-09; 修回日期: 2021-04-14

网络出版日期: 2021-04-19

基金项目: 中国兵器工业集团有限公司军品科研开发费项目(JZ2015312); 国家土壤污染防治专项资金计划项目(Z135060000007)。

作者简介: 姜鑫(1976-),男,研究员级高级工程师,主要从事火炸药污染物治理技术研究。e-mail: catjx@163.com

通信联系人: 张峥(1968-),男,高级工程师,主要从事土壤/地下水修复研究。e-mail: zzhang998@hotmail.com

引用本文: 姜鑫,刘珣,张峥,等. 采用高温烧结资源化技术修复 TNT 红水污染土壤[J]. 含能材料, 2021, 29(6): 552-556.

JIANG Xin, LIU Xun, ZHANG Zheng, et al. Restoration of TNT Red Water Contaminated Soil Using High Temperature Sintering Resourcing Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6): 552-556.

发池废弃场地的污染土壤治理项目,解决了 TNT 精制工序碱性废水高浓度污染土壤的问题,满足国家和地方相关环保要求。确定了土壤中二硝基甲苯磺酸钠的修复目标值,为我国火炸药行业同类污染场地的修复提供了科学依据,对硝基苯、苯胺、聚氨酯、农药、染料、煤化工等相关行业的污染土壤治理与修复也有借鉴价值。

2 实验部分

2.1 修复对象

修复对象为某兵器企业废弃的 TNT 红水蒸发池所在场地,占地面积约 11.5 万 m^2 。场地为工业用地,位于该企业库区的安全防护缓冲带内,不得用作建设用地。废弃的蒸发池曾储存亚硫酸钠熔融法生产 TNT 产生的 TNT 精制工序碱性废水,即“TNT 红水”,其主要成分为 DNTS 4%~9%、硝基化合物 0.01%~0.05%、硫酸钠 3%~6%、亚硫酸钠 0.1%~0.5%、亚硝酸钠 2%~3%。该场地土壤污染状况调查显示,现状土壤中主要污染物为二硝基甲苯磺酸钠,浓度在 0.06~4331.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。挥发性有机物(VOCs)均未检出。半挥发性有机物(SVOCs)和石油烃均低于 GB36600-2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》工业用地土壤污染风险筛选值。根据场地土壤污染状况调查结果、水文地质条件及土地使用功能,将二硝基甲苯磺酸盐浓度 $>500 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤界定为高浓度污染土壤,需修复的高浓度污染土壤约 $10\times 10^4 \text{m}^3$ 。将二硝基甲苯磺酸盐浓度 $<500 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤界定为中低浓度污染土壤,需修复的中低浓度污染土壤约 $17\times 10^4 \text{m}^3$ 。中低浓度污染土壤采用堆肥化技术处理,不在本文讨论范围。

2.2 修复技术及修复效果检验方法

采用 TNT 红水污染土壤高温烧结资源化技术对前述场地内的高浓度污染土壤进行治理修复。该技术结合了高温热分解、固化/稳定化和水泥窑协同处置三者的优势,利用高浓度污染土壤与粘土按比例混配后烧结制建材砖,污染土壤中的特征污染物-二硝基甲苯磺酸钠在烧结过程完全分解。在满足污染土壤修复目标的同时,实现污染土壤的资源化利用。

2.2.1 土壤样品分析方法

目前国内外尚无 DNTS 的分析方法标准,采用中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验

室开发的分析方法^[7]。土壤样品采集后,经自然风干,除去石块和植物根系等非土壤物质,过 10 目筛,并于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。采用恒温振荡方法提取土壤中的 DNTS,称取 1.00 g 土壤于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 水,置于恒温振荡器中,在室温条件下振荡。静置 30 min 后,以 4000 min^{-1} 的速率离心 15 min,取上清液,过 0.45 μm 的滤膜,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存待测。采用高效液相色谱测定 DNTS,色谱柱为 Thermo Synchronis C_{18} 柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm),流动相为乙腈-磷酸缓冲溶液,流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$,紫外检测波长为 230 nm,进样量为 20 μL 。

2.2.2 成品砖样品分析方法

参照 HJ/T20-1998《工业固体废物采样制样技术规范》,采用 EPS-1 8-3 型颚式破碎缩分联合制样机将成品砖破碎至粒径 3 mm 以下并缩分至 700 g。过 3 mm 圆孔筛后采用恒温振荡方法提取样品中的 DNTS(步骤见 2.2.1)。采用高效液相色谱测定成品砖样品中的 DNTS(步骤见 2.2.1)。

2.2.3 修复目标值确定

国内外对 2,4-DNT-3- SO_3Na 和 2,4-DNT-5- SO_3Na 毒理研究较少,因此,没有相关标准和技术导则对其筛选值可供参考。本研究场地风险评估利用 2,4-二硝基甲苯的毒性数据,按照 HJ25.3-2014《污染场地风险评估技术导则》计算其风险控制值。并考虑化学物质的生物毒性、取代苯化合物的水溶性与其生物富集系数的相关性^[8],确定二硝基甲苯磺酸钠的修复目标值为 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在满足污染场地使用功能的前提下,可以有效节约修复成本,避免过度修复。

2.3 修复步骤

(1) 污染土壤开挖及筛分

污染土壤最大开挖深度为地下 8 m,自然放坡。采用挖掘机进行挖掘,在挖掘现场将二硝基甲苯磺酸盐浓度 $>500 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土壤筛分至符合制砖原料粒径要求,然后用汽车运至合作建材厂。

(2) 原料混配及陈化

污染土壤在合作建材厂的污染土壤堆场按污染土壤:粘土=4:6(体积比,根据小试试验结果,污染土壤掺烧比例大于 40%,成品砖的 10 块试样抗压强度平均值 f 仅略高于标准值 10.0 MPa,为保证产品合格率,工程应用阶段将污染土壤掺烧比例控制在 40%)混配,由板式给料机皮带输送进搅拌机,经搅拌后送入原料库陈化,使原料中的水分充分润湿原料颗粒,改善泥料的物理性能,陈化完毕的原料在箱式给料机中缓冲并

均衡给料,经强力搅拌机再次搅拌,然后送双级真空挤出机挤出成型。

(3) 烧结制砖

采用切坯切条机将成型坯体切割成砖坯的规格,由全自动码坯机将砖坯码放到摆渡车上进入隧道窑,在烘干段利用焙烧余热烘干 26 h,再进入焙烧段焙烧 24 h,烧结温度 1100 °C 左右。隧道窑烟气经脱硫脱硝设施处理后由 43 m 排气筒排入大气。成品出窑后自然降温。每窑可装 50 车砖坯(1 万块/车),

满负荷生产每天可出 24 车成品砖。每 500 m³ 混合原料可生产 24 万块标准砖(长 240 mm、宽 115 mm、高 65 mm)。

3 结果与讨论

3.1 修复效果

使用污染土壤制砖期间,每掺烧 1000 m³ 高浓度污染土壤,对成品砖进行一次抽样,监测成品砖的产品质量。监测结果见表 1。

表 1 成品砖质量抽样监测结果

Table 1 Monitoring results of finished brick samples

monitoring item	intensity/MPa		panfrost	lime crack	water absorption/%		density/kg·m ⁻³	saturation coefficient	
	\bar{f}	f_k			average	maximum		average	maximum
sample 1	12.9	9.2	medium	ND	19	20	1278	0.83	0.85
sample 2	12.1	7.6	medium	ND	18	21	-	0.83	0.86
criterion	≥10.0	≥6.50	severe panfrost is not allowed	any burst damage area>15mm size is not allowed	≤21	≤23	1200-1300	≤0.85	≤0.87

Note: \bar{f} is intensity average value per 10 bricks; f_k is intensity standard value. ND indicates not detected.

由表 1 的监测结果可见,按 4:6(污染土壤:粘土,体积比)比例掺烧高浓度污染土壤的成品砖的各项质量指标(包括抽样检测成品砖的尺寸偏差和外观质量)符合 GB13544-2011《烧结多孔砖和多孔砌块》的要求,说明 TNT 红水污染土壤适合作为制砖原料进行资源化利用。

使用污染土壤制砖期间,每掺烧 1000 m³ 高浓度污染土壤,对成品砖进行一次抽样,监测成品砖中特征污染物的残留量。监测结果见表 2。

由表 2 的监测结果可见,掺烧污染土的成品砖中均未检出特征污染物 2,4-DNT-3-SO₃⁻和 2,4-DNT-5-SO₃⁻,

说明土壤中的特征污染物在高温烧结过程中已全部分解。

使用污染土壤制砖期间,每季度监测隧道窑烟气中的污染物浓度。监测结果见表 3。

表 2 成品砖中特征污染物残留量抽样监测结果

Table 2 Monitoring results of featured pollutant residue in finished bricks

monitoring item	result	analytical method
2,4-DNT-3-SO ₃ ⁻	ND	oscillating extraction-high
2,4-DNT-5-SO ₃ ⁻	ND	performance liquid chromatography

Note: ND indicates not detected.

表 3 隧道窑烧结烟气污染物监测结果

Table 3 Monitoring results of pollutants in tunnel kiln sintering tail gas

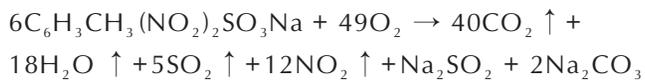
monitoring item	hourly monitoring value			average	emission limit	analytical method
particulate*	29.0	23.3	22.4	24.9	30	GB/T16157-1996
SO ₂	226	254	281	254	300	HJ57-2017
NO _x	88	116	94	99	200	HJ/T693-2014
benzene*	ND	ND	ND	ND	12	HJ583-2010
toluene*	ND	ND	ND	ND	40	HJ583-2010
xylene*	ND	ND	ND	ND	70	HJ583-2010
NMHC*	1.52	1.15	1.09	1.25	120	HJ583-2010
dust mercury*	ND	ND	ND	ND	0.012	HJ604-2011
BaP	ND	ND	ND	ND	0.3×10 ⁻⁵	HJ543-2009

Note: * indicates pilot test results; NMHC is non-methane total hydrocarbon; ND indicates sample is not detected.

使用污染土壤制砖期间,隧道窑烧结烟气中颗粒物、SO₂、NO_x浓度满足 GB29620-2013《砖瓦工业大气污染物排放标准》,苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃、尘汞、苯并[a]芘浓度满足 GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》。各项污染物均可达标排放。

3.2 修复机理分析

TNT 红水污染土壤在 650 °C 下有机物的去除率即可达到 99.44%^[1]。高浓度污染土壤与粘土的混合原料进入隧道窑后,污染土壤中的特征污染物-二硝基甲苯磺酸钠在 1100 °C 的烧结温度下彻底氧化分解,分解产物为二氧化碳、水、二氧化硫、氮氧化物、硫酸钠及碳酸钠(硫酸钠的沸点是 1404 °C,碳酸钠的沸点是 1600 °C,在 1100 °C 下,两者均以化合物形式存在)。根据质量守恒定律及化学氧化反应的原理,特征污染物在富氧条件下完全氧化的反应表达式可表示为:



分解产物中的水分在高温下蒸发,二氧化碳、二氧化硫及氮氧化物等气态污染物进入烧结烟气,硫酸钠及碳酸钠被固化在最终产品建材砖中。该场地污染土壤中未检出间硝基氯苯、对硝基氯苯、邻硝基氯苯、1,3-二硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯及 3,4-二硝基氯苯等在燃烧状态下易生成二噁英的前体物质,烧结制砖过程中不会产生二噁英。采用 TNT 红水污染土壤高温烧结资源化技术时,为保证建材砖产品的合格率,掺烧高浓度污染土壤的比例不宜超过混合原料的 40% (体积比)。

4 结论

(1) 采用高温烧结资源化技术修复 TNT 红水污染土壤,烧制建材砖的混合原料中高浓度污染土壤的比例控制在 40% (体积比),污染土壤中的特征污染物二硝基甲苯磺酸盐在烧结过程中完全氧化分解,最终产品建材砖中未检出特征污染物残留,满足修复目标。建材砖的各项质量指标符合 GB13544-2011《烧结多孔砖和多孔砌块》标准,可以资源化利用。

(2) 利用污染土壤高温烧结制建材砖的隧道窑烟气经脱硫脱硝设施处理后,各项污染物满足 GB29620-2013《砖瓦工业大气污染物排放标准》及

GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》,达标排放,不会对环境空气产生二次污染。

(3) 鉴于污染土壤中 VOC_s 在运输及原料加工过程中挥发的环境风险,TNT 红水污染场地土壤中 VOC_s 含量较高时,不宜采用高温烧结资源化技术进行异地修复治理。

参考文献:

- [1] 丁秋华,李玉平,姜鑫,等.热分解法处理 TNT 红水污染土壤[J].火炸药学报,2016,6(39):49-54.
DING Qiu-hua, LI Yu-ping, JIANG Xin, et al. Treatment of TNT red water polluted soil by thermal decomposition method [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 6(39): 49-54.
- [2] 蔡震峰,姜鑫,谷振华,等.火炸药生产废水污染土壤修复的研究进展[J].化工环保,2017,37(4):395-397.
CAI Zhen-feng, JIANG Xin, GU Zhen-hua, et al. Research progresses on remediation of explosives wastewater contaminated soil [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2017, 37(4): 395-397.
- [3] 徐文杰,张振中,赵泉林,等.物化法修复火炸药污染土壤研究进展[J].环境科学与技术,2015,38(6P):294-298.
XU Wen-jie, ZHANG Zhen-zhong, ZHAO Quan-lin, et al. Research progress on physical and chemical remediation of explosives-contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(6P): 294-298.
- [4] 张天宇,赵泉林,张振中,等.生物淋洗法修复 2,4-DNT-3-SA 污染土壤[J].北京大学学报(自然科学版),2017,53(5):899-904.
ZHANG Tian-yu, ZHAO Quan-lin, ZHANG Zhen-zhong, et al. Treatment of 2,4-DNT-3-SA contaminated soil by a biological leaching method [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, 53(5): 899-904.
- [5] 丛鑫,姜久宁,刘寒冰,等.堆肥化处理 TNT 红水污染土壤[J].环境科学研究,2017,30(11):1732-1738.
CONG Xin, JIANG Jiu-ning, LIU Han-bing, et al. Composting for soils contaminated by TNT red water [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(11): 1732-1738.
- [6] 蔡震峰,程晓龙,董娟,等.TNT 红水污染土壤热处理技术研究[J].环境工程,2019,37(增刊):972-973.
CAI Zhen-feng, CHENG Xiao-long, DONG Juan, et al. Study on the treatment technology of TNT red water polluted soil [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(Suppl.): 972-973.
- [7] 丛鑫,姜久宁,刘寒冰,等.TNT 红水污染土壤中二硝基甲苯磺酸盐的分析方法[J].中国环境监测,2018,34(2):103-108.
CONG Xin, JIANG Jiu-ning, LIU Han-bing, et al. Determination of dinitrotoluene sulfonates in soil samples from TNT red water contaminated sites [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, 34(2): 103-108.
- [8] 解静芳,郭栋生,高越,等.取代苯化合物生物富集系数的估算[J].应用生态学报,2006,17(12):2399-2402.
XIE Jing-fang, GUO Dong-sheng, GAO Yue, et al. Estimation of bio-concentration factor of benzene derivatives [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(12): 2399-2402.

Restoration of TNT Red Water Contaminated Soil Using High Temperature Sintering Resourcing Technology

JIANG Xin¹, LIU Xun¹, ZHANG Zheng¹, MA Huan-song², ZHAO Qian-yun², WU Yuan-jun³, ZHAO Cai-yun²

(1. Beijing North Energy Conservation and Environmental Protection Co., Ltd., Beijing 100070, China; 2. Yuhuan Environmental Science and Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China; 3. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Baiyin 730090, China)

Abstract: To select an optimum treatment technology to solve the TNT red water contaminated soil problem in explosive industry, the high temperature sintering resourcing technology was developed. Contaminated soil and clay soil were mixed in a volume ratio of 4:6, dried for 26 h in the drying section of a tunnel kiln by residual heat from the roasting section, and then roasted for 24 h in the roasting section at 1100 °C. Sintering tail gas of the tunnel kiln was emitted into ambient air from its 43 m high funnel after treatment of desulfurization and denitrification facilities. Finished bricks were cooled down naturally out of the kiln. The featured pollutant-dinitrotoluene sulfonate in contaminated soil is completely decomposed, sintering tail gas reaches the emission standards, resource-based products meet the quality standard of building material bricks without any featured pollutant residue, and soil restoration target (the content of dinitrotoluene sulfonate in soil less than 100 mg·kg⁻¹) is met. The effectiveness and practicability of the high temperature sintering resourcing technology in TNT red water contaminated soil restoration was verified through engineering application.

Key words: TNT red water; soil; dinitrotoluene sulfonate; high temperature sintering; resourcing technology

CLC number: TJ55; X53

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020296

(责编:姜梅)