

某橡胶企业地块污染土壤危险特性鉴别实例分析及研究

贾彦来, 张刚, 王京敏

山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

收稿日期: 2024年1月3日; 录用日期: 2024年2月2日; 发布日期: 2024年3月20日

摘要

某橡胶企业地块污染状况调查过程中发现污染土壤, 通过分析地块及周边企业原辅材料、生产工艺及污染土壤检测结果, 对污染土壤的危险特性进行鉴别, 并提出了相关建议及要求, 为污染土壤科学处置提供技术依据, 为同类型污染土壤危险特性的鉴别工作提供参考。

关键词

橡胶企业, 污染土壤, 危险特性鉴别

Case Analysis and Research on Identification of Hazardous Characteristics of the Contaminated Soil in a Rubber Enterprise Plot

Yanlai Jia, Gang Zhang, Jingmin Wang

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: Jan. 3rd, 2024; accepted: Feb. 2nd, 2024; published: Mar. 20th, 2024

Abstract

The contaminated soil was found during the investigation of the pollution status of a rubber enterprise plot. According to the analysis of the raw and auxiliary materials, production process of the enterprises in and around the plot, combined with the contaminated soil test results, the ha-

zardous characteristics of contaminated soil are identified, and relevant suggestions and requirements are put forward, which provides a technical basis for the scientific disposal of contaminated soil and reference for the identification of the hazardous characteristics of the same type of contaminated soil.

Keywords

Rubber Enterprises, Contaminated Soil, Identification of Hazardous Characteristics

Copyright © 2024 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. 引言

土壤是人类社会发展的基础,我国是工业发展大国,随着我国社会经济的快速发展,土壤污染问题日益突出[1] [2] [3]。污染土壤尤其是工业用地污染土壤的合理处置,对工业用地合理、安全转化为城市建设用地,对城市可持续发展、降低城市发展用地耕地转用比例,具有重要意义[4] [5]。某橡胶企业地块后期土地利用类型调整为住宅用地,在对地块土壤和地下水污染情况调查中,发现本次待鉴污染土壤,污染土壤的异位修复,须明确污染土壤的危险特性,根据国家较完善的鉴别体系[6],明确污染土壤的危险特性,为污染土壤后续处置提供技术依据,实现工业用地安全、绿色地向城市建设用地转换。

2. 生产工艺

企业以橡胶为主要原料,经备料、密炼、混炼、切料、成型、硫化、检修、包装等工序生产橡胶制品,简介如下:

1) 备料:经烘胶工序预处理后的合成胶、天然胶、合成胶、炭黑等,按配方要求进行称料。

2) 密炼、混炼:备料后的原辅材料进入密炼机进行均匀混合加工,加工后进入混炼机进行混练,通过添加硫磺等辅料,在混炼过程中使橡胶制品适应各种不同的使用条件、获得各种不同的性能。

3) 切料、成型:混炼后经切料压延,进入成型工序。把切好的原料,放到模具里,通过成型机的高温,把原料溶化在模具里。

4) 硫化工序:产品成型后进入硫化工序,硫化工序使橡胶中的药品和原材料发生化学变化、物理变化后变成有弹性制品。

5) 检修、包装:产品经硫化工序后,进入检修工序,对产品进行性能检测,合格产品包装成品外售,不合格产品返修。

企业生产过程中,生产工艺对污染土壤主控制因素:企业在生产过程中物料的跑冒滴漏、环保设施稳定达标运行情况和企业后期拆除工作中土壤扰动等,这些因素引起厂区部分区域污染,产生污染土壤。

3. 污染土壤固废属性判定及危险废物属性初筛

固废属性判定:根据中华人民共和国生态环境部《关于污染土壤外运是否需要对其进行危废鉴定的回复》中关于判断异位修复的污染土壤外运是否属于固体废物的主要依据是:《固体废物鉴别标准通则》(GB34330-2017)中“4 依据产生来源的固体废物鉴别”和“6 不作为固体废物管理的物质”的有关规定:

“在污染地块修复、处置过程中,采用下列任何一种方式处置或利用的污染土壤属于固体废物:1) 填埋;

2) 焚烧; 3) 水泥窑协同处置; 4) 生产砖、瓦、筑路材料等其他建筑材料”, 判定污染土壤为固体废物。

核查《国家危险废物名录(2021年版)》, 名录中无与污染土壤相匹配的类别。根据《国家危险废物名录(2021年版)》中“第六条对不明确是否具有危险特性的固体废物, 应当按照国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法予以认定”, 污染土壤需进行危险特性鉴别。

4. 污染土壤危险特性判别

污染土壤危险特性判别基于危险特性理论分析及辅助检测分析。

4.1. 危险特性理论分析

理论分析主要基于分析引起土壤污染的主要原辅材料: 橡胶、炭黑、活性剂、硫磺、阻燃剂、钢丝绳、邻苯二甲酸酯、煤等, 分析如下:

1) 橡胶: 天然橡胶主要成分为聚异戊二烯、蛋白质、脂肪酸等, 无明显特征污染物, 合成橡胶主要成分为顺式-1,4-聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶, 橡胶合成过程中因添加剂、催化剂, 可能引入、镍、钴、钛等重金属, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有苯乙烯、镍、钴、钛等。

2) 炭黑: 石炭黑主要有含碳物质(煤、天然气、重油、燃料油等)在空气不足的条件下经不完全燃烧或受热分解而得的产物, 可能含有多环芳烃、苯系物、砷等重金属, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有多环芳烃、苯系物、砷等重金属。

3) 活性剂: 主要成分氧化锌, 含有锌等重金属, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质锌。

4) 钢丝绳: 成品钢丝绳, 无明显特征污染物。

5) 硫磺: 以 S 元素为主, 查阅 GB3150-2010 硫磺标准, 硫磺可能含有砷、硫化物, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质硫化物、砷等重金属。

6) 阻燃剂: 主要成分氢氧化铝, 根据 GB-T 4294-2010, 氢氧化铝含有铝、铁、钠, 另外含有痕量的 Cd、Hg、Pb、As、六价铬, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质 Cd、Hg、Pb、As、六价铬。

7) 邻苯二甲酸酯: 根据产品标准, 主要邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二辛酯, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二辛酯。

8) 煤: 通过资料查询[7] [8], 煤含有硫化物、苯类、多环芳烃、酚类、铅、汞、砷等重金属, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有硫化物、苯类、多环芳烃、氰化物、铅、汞、砷等。

地块周边不涉及有色金属矿采选、金属冶炼、石油加工、大型化工、焦化、电镀、制革、造纸等行业, 对地块影响较小, 无明显特征污染物。

综合地块企业原辅材料及地块周边企业分析, 污染土壤可能含有的污染因子主要有腐蚀性 pH、铜、六价铬、铜、镍、铅、锌、镉、砷、汞、铬、钴、石油溶剂、苯、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽, 苯并[k]荧蒽、二苯并[a, h]蒽、氟化物、氰化物、苯乙烯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、氯乙烯、硫化物。

4.2. 危险特性判别

为了对理论分析进行佐证和补充, 对污染土壤初筛样品并开展检测, 结合理论分析与检测结果对污染土壤危险特性进行判别。

1) 易燃性鉴别

根据土壤理化性质、含水率等因素, 污染土壤在标准温度和压力下, 性质稳定, 不具有易燃性的危险特性。

2) 反应性鉴别

污染土壤含水率较高,不属于废弃氧化剂或者有机过氧化物,排除爆炸特性及遇水反应性。污染土壤可能含有硫化物、氰化物,根据初筛检测数据,污染土壤遇酸反应性氰化氢均未检出,硫化氢最大值为 0.15 mg/kg,远低于标准限值(硫化氢 500 mg/kg、氰化氢 250 mg/kg),污染土壤不具有反应性危险特性。

3) 腐蚀性鉴别

对污染土壤初筛样品进行了 pH 检测, pH 检测结果在 8.67~11.19 之间,不超标,腐蚀性 pH 为污染土壤的特征污染因子,需进一步分析。

4) 浸出毒性鉴别

根据浸出毒性定量分析及 ICP-MS 金属定性及半定量扫描,气相色谱质谱质谱法(GC-MS)扫描分析,定量检测项目中铜、铬、镉、六价铬、四氯乙烯、三氯甲烷、1,4-二氯苯、硝基苯、2,4,6-三氯苯酚检测值远低于标准限值或未检出,予以排除,因锌、铅、苯并[a]芘、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、无机氟化物、邻苯二甲酸二辛酯等为特征污染物,予以保留。ICP-MS 金属定性及半定量扫描、气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描检测出涉及 GB5085.3-2007 浸出毒性物质硒、铍,须进一步分析。综上,污染土壤浸出毒性检测项目为锌、铅、镍、砷、汞、硒、铍、苯并[a]芘、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、无机氟化物、邻苯二甲酸二辛酯。

5) 毒性物质含量鉴别

根据定量监测项目六价铬、铜、镍、铅、锌、铬、钴、石油溶剂、苯、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽,苯、氟化物、氰化物等检测结果,基于 GB 5085.6-2007 附录物质,根据风险最大化原则及元素化合物可能存在形式,选取镍、铅、锌、砷、汞,钴、石油溶剂、苯、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽,苯并[k]荧蒽、二苯并[a, h]蒽、氟化物、苯乙烯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯列入毒性物质含量检测指标进一步分析。根据 ICP-MS 金属定性及半定量扫描及气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描分析结果,基于风险最大化原则及元素化合物可能存在形式,相比定量检测项目,新增涉及 GB 5085.6-2007 附录物质硒。

综上,污染土壤毒性物质含量检测项目为硒、镍、铅、锌、砷、汞,钴、石油溶剂、苯、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽,苯并[k]荧蒽、二苯并[a, h]蒽、氟化物、苯乙烯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

6) 急性毒性鉴别

按最不利暴露途径,对污染土壤进行口服毒性半数致死量 LD₅₀ 检测,检测 LD₅₀ 值均大于 2000 mg/kg,污染土壤不具有急性毒性的危险特性。

综上所述,可排污染土壤具有急性毒性、易燃性、反应性超标的可能性,后续需对污染土壤腐蚀性 pH、浸出毒性、毒性物质含量开展进一步的鉴别检测。

5. 危险特性检测和结果分析

根据污染土壤的面积、污染土壤的深度、土方量,确定污染土壤取样个数为 24 个,不同深度样品,等间隔取样,样品份样量不少于 1000 g。

根据检测结果,腐蚀性 pH 的检测结果为 8.69~11.61,均不超标,表明污染土壤不具有腐蚀性的危险特性,浸出毒性检测指标锌、铅、镍、砷、汞、硒、铍、苯并[a]芘、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、无机氟化物、邻苯二甲酸二辛酯等均不超标,表明污染土壤不具有浸出毒性的危险特性,毒性物质含量检测指标硒、镍、铅、锌、砷、汞,钴、石油溶剂、苯、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽,苯并[k]荧蒽、二苯并[a, h]蒽、氟化物、苯乙烯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯,折算涉及 GB 5085.6-2007 附录相关物质,均不超标,同时 GB5085.6-2007 标准附录 A 至附录 E 不同毒性物质与标准限占比和最大值为 0.3650,小于限值 1,表明污染土壤不具有毒性物质含量的危险特性。

6. 结论

根据地块土壤污染状况调查报告等材料,依据《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)、《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-GB 5085.7)等标准,对污染土壤进行危险特性分析及监测,结果表明该橡胶企业污染土壤为一般固废。

异位修复的污染土壤须明确污染土壤的危险特性,本文可以为类似企业异位修复的污染土壤危险特性鉴别工作及研究提供参考。

污染土壤可经过陶粒协同处置,在满足《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ1091-2020)的要求下,实现污染土壤无害化、资源化,实现工业用地安全、绿色向城市建设用地转变。

参考文献

- [1] 周金凤. 化工遗留场地土壤污染情况调查及治理分析[J]. 资源节约与环保, 2022(2): 87-90.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-2251.2022.02.026>
- [2] 李晓春. 土壤污染与环境保护现状及防治措施探析[J]. 清洗世界, 2023, 39(4): 135-137.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-8909.2023.04.045>
- [3] 解丽娟, 谢志远, 郭光光. 试论我国土壤污染的现状、危害及治理策略[J]. 新农业, 2020(19): 63-64.
- [4] 段芳. 土壤污染程度城市土地规划方法研究[J]. 环境科学与管理, 2022, 47(10): 29-33.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-1212.2022.10.010>
- [5] 任佳, 文晖. 建设用地土壤污染初步调查工作开展的方法研究[J]. 科技资讯, 2022, 20(10): 92-94.
<https://doi.org/10.16661/j.cnki.1672-3791.2201-5042-1489>
- [6] 吴晓霞, 孙裘明, 李根强, 等. 危险废物鉴别标准体系的发展与实践研究[J]. 再生资源与循环经济, 2022, 15(2): 15-17.
- [7] 秦攀. 煤燃烧重金属生成规律的研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [8] 陈栋. 不同煤级煤中多环芳烃(PAHs)的分布特征[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2020.
<https://doi.org/10.27352/d.cnki.gylgu.2020.001882>