

铜冶炼项目竣工环保验收监测中若干问题的分析

周宇翔¹, 宋毅倩²

(1. 南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006; 2. 山东省环境监测中心站, 山东 济南 250013)

摘要:以某大型火法铜冶炼企业竣工环保验收监测项目为例,从监测因子的选择,监测、分析过程中的质量保证,固体废物检查,周边环境质量监测等方面,对铜冶炼项目环保验收监测中发现的问题进行了分析。提出,应开展重金属元素Sb的毒理方面的研究,并出台相关排放标准;在监测项目的选择时,考虑金属元素在矿材中的伴生问题;重视验收监测中的质量控制,尤其是分析过程中的空白扣除和加标回收;对涉及重金属及As的项目,适时开展环境影响后评价及跟踪监测。

关键词:铜冶炼;环保验收监测;重金属

中图分类号:X830.3

文献标志码:C

文章编号:1674-6732(2015)05-0068-03

Analysis on Problems during Environmental Protection Check and Acceptance Monitoring of Copper Smelt Project

ZHOU Yu-xiang¹, SONG Yi-qian²

(1. Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China; 2. Shandong Environmental Monitoring Center, Jinan, Shandong 250013, China)

Abstract: Based on environmental protection check and acceptance monitoring after the construction of a large fire-based copper smelt company, problems that were existing during the monitoring were analyzed, including the choice of monitoring factors, quality assurance during the monitoring and analysis, inspection of solid waste, as well as surrounding environmental quality monitoring. It was proposed to initiate a toxicology study for the heavy metal Sb and to introduce a relevant discharge standard. For the choice of monitoring projects, metal companions in the mineral materials should be taken into consideration. Quality control should be observed during the monitoring, especially for blank subtraction and recovery of spiked samples during the analysis. For projects related to heavy metals as well as As, post evaluation and tracking monitoring of the environmental impact is advised.

Key words: Copper smelt; Environmental protection check and acceptance monitoring; Heavy metal

铜工业是国民经济的重要产业之一,铜在电器和电子设备、电力、轻工等方面应用广泛,需求量很大。但铜冶炼也是传统的高污染行业,在冶炼过程中产生大量含重金属及砷的废气、废水、废渣。随着《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467-2010)的颁布实施,对铜冶炼项目的验收监测提出了更高的要求。铜冶炼行业涉及重金属、类金属种类繁多,验收监测应做到监测因子全面,监测过程应严格落实质量控制措施,对环保设施和风险防范措施的检查应到位。

现以某大型火法铜冶炼项目为例,对铜冶炼项目验收监测中遇到的问题进行分析,并提出相关建议。

1 监测因子的选择

监测因子的选择,应从原料入手,结合工艺过程及相关标准,同时考虑特征污染物对环境 and 人体健康的影响,综合分析确定^[1]。环评给出的铜精矿成分,见表1。

环评中给出了As、Pb、Sb、Bi的含量,而《GB 25467-2010》中未给出Sb、Bi的排放标准,且无其他排放标准可参照。目前,对于无评价标准的项目是否监测尚存在争论,笔者认为废气、废水中都应监测Sb、Bi。考虑到Sb、Bi是As的同族元素,易挥发,熔炼时易进入气、尘中。Sb、Bi与As伴生,中国

收稿日期:2015-05-04;修订日期:2015-05-27

作者简介:周宇翔(1981—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

表1 混合铜精矿主要成分

成分	Cu	S	Fe	SiO ₂	As	Sb	Bi	Pb	Zn	Au
含量	27%	32%	26%	6%	0.25%	0.03%	0.03%	0.3%	0.7%	8.875 g/t

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749 - 2006)中规定As的标准限值是0.01 mg/L, Sb的标准限值是0.005 mg/L, 可见Sb比As的毒性至少大1倍。Sb及其化合物被美国环保局及欧盟列为优先污染物。有文献表明:无机Sb的毒性>有机Sb化合物的毒性,不同价态的无机Sb化合物的毒性大小顺序为:Sb(0) > Sb(III) > Sb(V)。Sb(III)与红细胞具有高亲和性,毒性较大, Sb₂O₃被认为是致癌物质^[2]。

有研究表明:Sb会严重影响水稻的产量,随浓度的增加产量降低^[3]。鉴于以上原因,在本项目的验收监测中,对Sb、Bi都进行了监测。但目前中国仅在《地表水质量标准》(GB 3838 - 2002)中规定了Sb的环境标准限值,对废气、废水污染源中Sb的浓度均无标准可依,而Bi目前尚无任何标准,故监测结果无法评价。

此外,矿物分析虽未提供Cd、Hg的数据,因Cd、Hg与Cu都属亲硫元素,常在各类矿物中伴生,《GB 25467 - 2010》中也有相关标准限值,本项目也监测了Cd、Hg。

2 监测分析过程中的质量保证

2.1 关于用酸问题

项目监测过程涉及多种重金属和类金属,在监测分析过程中大量使用盐酸、硝酸消解处理样品,而国产酸中含有多种重金属,如不能正确用酸,将带来较大的空白误差。目前有的GR级试剂是由小作坊式工厂生产,贴着知名厂家的标签,质量难以保证,即使同一厂家生产的同一批次的酸类,不同瓶的空白也不相同。

曾发生过海南省的“砒霜门”事件,也发生过同一血铅相差几百倍的报道^[4]。为解决空白对分析结果的影响,应将9瓶(4~5 L)GR级盐酸或硝酸在干净的5 L玻璃瓶中混合均匀,详细测定空白值,从结果中扣除。水样固定剂、样品前处理及分析、标准系列制备均用此酸^[5],该酸此后应专门保存使用。

2.2 分析方法的选择

在验收监测方案制定中,曾考虑使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析重金属和类金属。

考虑到虽然ICP-MS检出限低、灵敏度高,但空白也高,如不能准确扣除空白,将带来较大误差。另外,本次验收监测主要针对污染源,一般测定成分可能含量较高。ICP-MS中的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰(或称基体效应)。质谱干扰有:同量异位素重叠干扰,多原子或分子质谱干扰,难溶氧化物干扰,双电荷离子干扰;非质谱干扰有:抑制和增强效应,由高盐引起的物理效应等^[6]。这些干扰的产生,多与基体成分有关。污染源样品成分复杂,采用ICP-MS法将带来多种干扰,影响监测结果的准确性。

铜冶炼项目重金属的监测,并非痕量分析,对分析方法的检出限要求并不高,这里选择方法时以抗干扰能力强的方法为佳。原子荧光、原子吸收法的检出限已完全能满足要求,且抗干扰能力更强。故最终的监测方案中,As、Hg、Sb、Bi用原子荧光法分析,这是比ICP-MS和原子吸收更好的分析方法,其他金属元素用火焰原子吸收法分析。

2.3 其他质量控制措施

在本项目监测过程中,每批样品带3个全程序空白,作为干扰的指示,如发现空白值异常,应及时分析原因,排除干扰。平行样在现场监测时采集,同时加固定剂,进行前处理和分析,而不是简单地同一个样品重复测定。平行双样的意义在于:判断分析全过程的操作水平和质量;观察水中污染物分布是否均匀、采样误差有多大,以判断水样的代表性。另外,按规范分析加标回收样,在样品前处理时加入标准物质,而不是在上机分析前加入。

有的监测人员认为,如已进行标准质控样的分析,则不需要做加标回收,这种做法并不妥当。目前,各级环境监测站使用的质控样都是纯试剂用纯水配制,不含任何基体成分,很容易达到质控要求。而污水的基体成分复杂,干扰因素较多,按规范进行加标回收分析是判断监测数据准确性的重要方法^[7-8]。

3 固体废物检查

本项目产生的固体废物主要为砷滤饼、铅滤饼、中和渣及废触媒等,都属于危险废物。在环境

管理检查中,严格检查危险固废转移联单,涉及到跨省转移的,必须提供转出及转入省份同意转移的证明文件及转移联单,并对产生、暂存、转移的危险固废的量进行核实,确保产生的所有危险固体废物都得到合法、合理的安全处置,防止对环境产生二次污染。

在本项目环境管理检查中,企业曾提出,铅滤饼回收利用价值高,全部返回冶炼系统,不再有铅滤饼产生。但经分析,铅滤饼中含铅较高,如返回冶炼系统,不断累积,系统中铅含量将大量增加,影响冶炼系统的稳定性,故初步认定企业的说法不够合理。经进一步检查,发现铅滤饼暂存于危险固废的库内,并未返回系统。

4 周边环境质量监测

由于在铜冶炼过程中,和铜伴生的 As、Sb、Hg 等都易随排放气体进入环境,随着干沉降和湿沉降对企业周边水体、土壤、农作物等产生的影响,直接影响到周边居民的身体健。对于验收监测是否应监测企业周边环境质量的问题,目前尚有争论。有观点认为,如环评批复有明确要求监测的,则在验收监测中开展相关外环境的监测,如环评批复未作要求,则不作监测。原因在于,验收监测一般仅监测 2~3 d,监测频次并不符合对环境质量状况评价的要求。

笔者认为,对此类涉及重金属冶炼的项目,应进行周边环境的监测,监测数据可作为项目正式运行后周边环境中污染物累积情况的参考。中国发现的血铅超标事故中,有的企业铅的有组织及无组织排放都达标,但由于 Pb 等金属成分易在环境中累积,导致污染事故。而最根本有效的方法,应是企业和地方监测站的日常监测,尤其是重金属及 As 的监测。故应对照环评,检查企业日常监测情况,包括相关仪器的配备,监测人员的能力和资质,以及监测项目、监测频次是否符合要求。参考地方环境监测站对周边环境的日常监测数据,对环评中未作要求,且地方监测站未开展监测的,建议适时开展环境影响后评价及跟踪监测。

5 结论及建议

铜冶炼项目的验收监测涉及多种重金属及 As 等中国“十二五”期间重点控制的污染元素,且废

气、废水的监测点位较多。应通过原料成分、工艺过程、相关标准及元素毒性等多方面分析,确定监测因子。其中水、气的无组织排放监测也十分重要。选择合适的分析方法,做好全过程质量控制工作,确保数据的准确可靠。在环境管理检查中,重点检查危险固体废物的暂存、转移、处置情况,尤其是转移联单制度的执行情况。企业的日常监测、地方监测站对周边环境的监测情况,也是检查的重点之一。

对于目前铜冶炼项目验收监测中存在的问题,建议:

(1)开展重金属元素 Sb 的毒理研究,尤其是废气中 Sb 对环境的影响,尽快出台相关的污染物排放限值标准;

(2)在选择监测项目时,一定要考虑金属元素在矿材中的伴生问题,如亲硫、亲氧、亲石等性质;

(3)验收监测中质量控制十分重要,尤其是空白扣除和加标回收,应引起各级环境监测站的高度重视;

(4)对涉及重金属及 As 的项目,建议开展环境影响后评价及跟踪监测。

[参考文献]

- [1] 李凤明. 电镀行业验收监测案例分析[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(1): 29-31.
- [2] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 131-135.
- [3] HE M C, YANG J R. Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue[J]. The Science of the Total Environment, 1999, 243/244: 149-155.
- [4] 齐文启, 尤洋. 铅中毒及血铅测定中的问题分析[J]. 现代科学仪器, 2010(3): 138-139.
- [5] 周宇翔, 钱震, 钱莲英, 等. 建设项目竣工环保验收监测中 Pb、Cd、Hg、As 数据的一些初步分析[J]. 中国环境监测, 2013, 29(5): 150-153.
- [6] 齐文启, 孙宗光, 石金宝, 等. 环境监测实用技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [7] 齐文启, 梁富生, 连军, 等. 从排放污水 pH 9.04 超标收费想到的[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 2-4.
- [8] 唐松林, 尹卫萍. 电镀污染物排放标准在建设项目竣工环保验收监测中的应用——以印制电路板项目为例[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(4): 12-22.

栏目编辑 周立平