

新型复合絮凝剂对疏浚底泥脱水 和重金属固化的研究

郭利芳¹ 迟姚玲¹ 赵华章^{2,3,†}

1. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; 3. 北京市新型污水深度处理工程技术研究中心, 北京 100871; † 通信作者, E-mail: zhaohuazhang@pku.edu.cn

摘要 模拟实际工程条件, 在实验室考察3种化学调节剂(聚合硫酸铁(PFS)、聚丙烯酰胺(PAM)和一种自配的复合絮凝剂(S003))对实际污染河流底泥的脱水效果。结果表明, 使用PFS和PAM处理后, 泥饼含水率分别为60.22%和64.77%; 用S003处理后, 泥饼的含水率为52.67%; 与PFS和PAM相比, S003处理的脱水速度更快, 具有更好的除浊效果。S003优良的脱水效果主要是由于其含有的无机成分的骨架作用和有机成分的桥接作用, 使底泥形成多孔结构的大絮体, 加快底泥沉降速度, 提高了底泥过滤性能。此外, 受污染的疏浚底泥经S003固化后, 固化体中Cr, Cu, Zn, Ni, Pb和Cd的浸出浓度分别减少55.8%, 92.1%, 89.2%, 61.4%, 34.2%和56.3%。研究表明, S003对底泥具有高效的脱水作用和重金属良好的稳定效果。

关键词 疏浚底泥; 化学调节; 脱水; 重金属; 固化

Study on New Composite Flocculants in Dewatering of Dredged Sediments and Solidification of Heavy Metals

GUO Lifang¹, CHI Yaoling¹, ZHAO Huazhang^{2,3,†}

1. School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617; 2. Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871; 3. Beijing New Sewage Depth Treatment Engineering Technology Research Center, Beijing 100871; † Corresponding author, E-mail: zhaohuazhang@pku.edu.cn

Abstract The chemical conditioners polymerized ferrous sulfate (PFS), poly(N-isopropyl-acrylamide) (PAM) and a self-made compound flocculant (S003) were used to investigate the dewatering effect on the actual polluted river sediments by simulating actual engineering conditions in the laboratory. The water content of dewatered cakes was 60.22% and 64.77% in the sediment conditioned with PFS and PAM, while the water content was 52.67% with S003. Compared with PFS and PAM, S003 achieved a faster settling rate and removed more turbidity. S003 achieved the best dewaterability of sediments because it had inorganic composition as sediments skeleton and organic compounds with bridging effect, contributing to form large dense flocs with porous structure, which speeded up the sediment settling rate and improved the filtration performance of sediments. In addition, the leaching rates of Cr, Cu, Zn, Ni, Pb and Cd in the solidified products were reduced by 55.8%, 92.1%, 89.2%, 61.4%, 34.2% and 56.3% respectively after conditioning with S003. It demonstrated that S003 greatly improved the sediment dewaterability and had excellent stabilizing effect on heavy metals.

Key words dredged sediment; chemical conditioning; dewatering; heavy metals; solidification

环保疏浚是保持河道运行通畅,同时维护水体生态环境安全和改善水体质量的有效手段,但在疏浚过程中会产生大量污染底泥^[1-2]。疏浚底泥通常就地存放,含水率高,占地面积大,含有的重金属等污染物易对周围环境造成二次污染,甚至危害人类健康^[3-5],因此底泥的处理和处置成为急需解决的问题。

底泥脱水和固化是底泥处理和处置的两大重要措施。底泥脱水的方法主要有机械脱水^[6-7]、生物脱水^[8]和化学调节脱水^[2,5]。随着河流污染程度加重,底泥中有机质增多,增加了底泥脱水的难度。在此情况下,化学调节脱水显得更有优势。化学调节剂可以加快底泥沉降速度,缩短底泥过滤时间,从而提高底泥的脱水性能^[9-10]。添加固化剂是底泥重金属固化的重要方法,通过固化剂与重金属作用,形成不溶态的复合物,从而降低重金属的溶出率。因此,研究开发出一种既能脱水又能固化重金属的絮凝剂具有重大意义。

本文以深圳茅洲河高污染疏浚底泥为研究对象,采用聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺和一种自配的复合絮凝剂对底泥进行脱水试验,通过测定脱水速度和泥饼含水率来研究脱水效果。同时,采用复合絮凝剂对疏浚底泥进行重金属固化,模拟自然条件,研究复合絮凝剂对固化体中重金属浸出浓度的影响并分析其原理。

1 材料和方法

1.1 疏浚底泥的来源和性质

本文所用底泥取自深圳茅洲河。样品储存在塑料桶内运回实验室,将底泥中的树枝和石块清除干净后,在4℃条件下保存备用。原泥(raw sediment, RS)的基本性质如表1所示。

1.2 絮凝剂

本文的实验中采用3种絮凝剂。1)自制复合絮凝剂(S003),包括阳离子聚丙烯酰胺、无水氯化钙、六水合氯化镁和二甲基二硫代氨基甲酸钠($C_3H_6NNaS_2$),质量比例为250:110:200:250。按照

配比,准确地量取各种化合物,配制溶液的总质量分数为10%,在磁力搅拌器上混合4小时制成絮凝剂。所用试剂均为分析纯,西陇化工股份有限公司提供。2)无机絮凝剂聚合硫酸铁(PFS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供,配制溶液为10%。3)有机絮凝剂阳离子聚丙烯酰胺(PAM),分析纯,天津市光复精细化工研究所提供,配制溶液为1%。

1.3 底泥脱水实验

取300 mL底泥,放入500 mL烧杯中,加入一定量的调节剂(投加量均以固含量计),在六联搅拌机上先用150 rpm的离心速度慢搅5分钟,再用250 rpm的离心速度快搅10分钟,得到混凝样品。

混凝结束后,取100 mL混凝样品添加到100 mL量筒中,进行絮凝沉淀实验。观察底泥随沉降时间的变化情况,每30分钟记录样品沉淀后的底泥体积,持续6小时。沉淀结束后,取上清液测量浊度,同时取剩余底泥进行真空抽滤,压力为0.1 MPa,抽滤时间为2分钟,随后测定泥饼的含水率。

1.4 重金属的固化实验

量取100 mL底泥,放置在250 mL烧杯中,向其中加入不同含量的絮凝剂,在六联搅拌机上搅拌10分钟,混合均匀后,将样品分5~6层装入模具,压入直径为7.5 cm,高15 cm的筒状PVC试模中,每加入一层振动3分钟,以便排除试样中的气泡,常温下养护7天,脱模。

1.5 重金属浸出实验

将养护好的样品在105℃条件下干燥8小时,计算其含水率。根据含水率,量取干泥为5 g的样品,按照水固比为10,加入烧杯中进行中性溶出实验。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Prodigy, 美国)测量上清液中重金属含量。

2 结果与讨论

2.1 不同絮凝剂对底泥沉降行为的影响

不同絮凝剂对底泥沉降行为的影响如图1所

表1 底泥的基本性质
Table 1 Basic properties of raw sediment

含水率/%	pH	有机质含量/%干底泥	重金属含量/(mg·(kg 干底泥) ⁻¹)					
			Cr	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
85.63	7.92	14.32	1281.85	33232.1	1408.65	1184.75	103.8	16.05

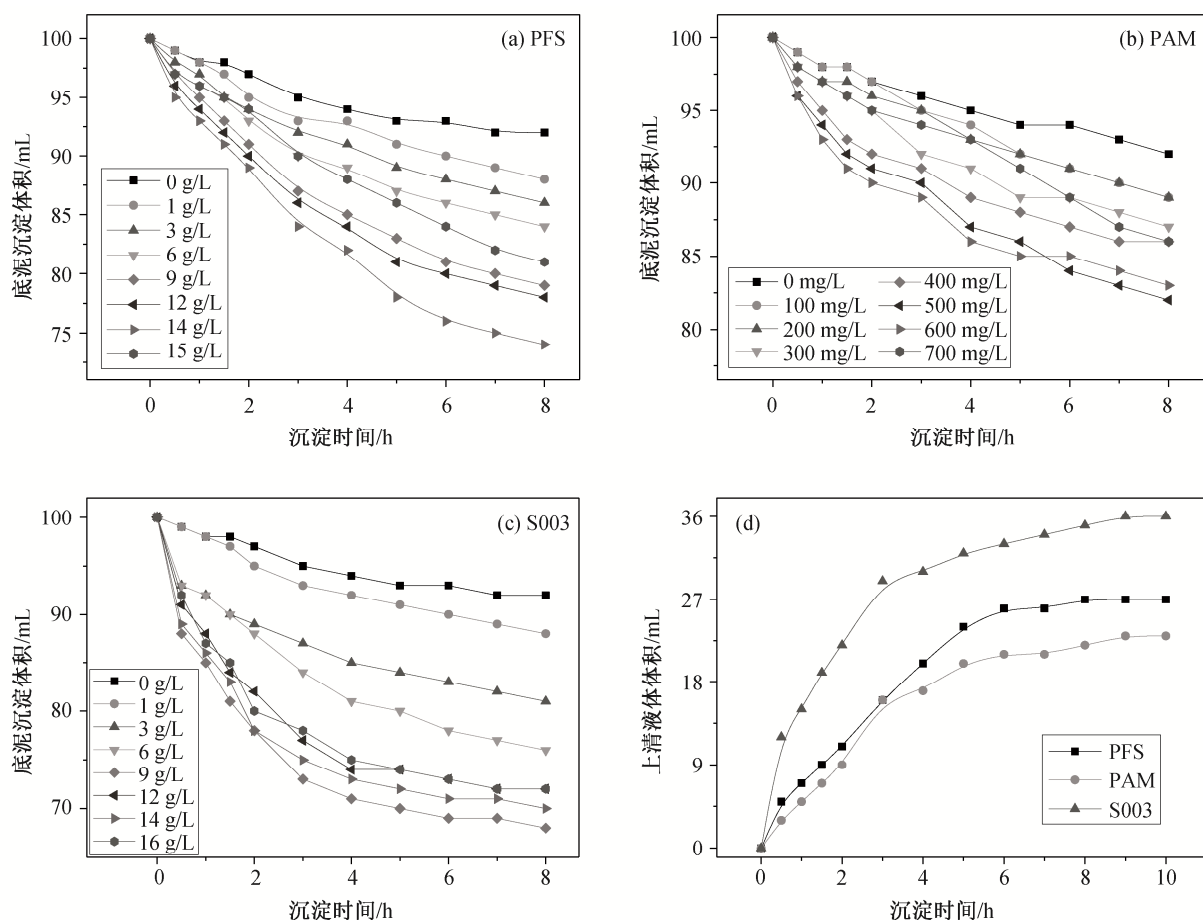


图1 絮凝剂PFS (a)、PAM (b)和S003 (c)不同投加量时沉淀底泥体积随时间的变化以及3种絮凝剂在最佳投加量的上清液体积(d)

Fig. 1 Change of sediment volume with time under different dosing quantities of PFS (a), PAM (b) and S003 (c), and supernatant volume under the optimal dosage of three flocculants (d)

示。底泥沉降体积随沉淀时间的增大而降低。随着PFS投加量的增大,底泥体积逐渐减小,当PFS投加量为14 g/L时,底泥沉降速度最快,故在此实验中,PFS最佳投加量为14 g/L。PAM对底泥沉淀体积的影响与PFS相似,当PAM投加量为500 mg/L时,底泥沉降速度最大,故PAM最佳投加量为500 mg/L。当S003的投加量从1 g/L增加至9 g/L时,底泥体积随S003投加量的增加而减小;继续增大投加量至12 g/L时,底泥体积反而随投加量的增加而增大,因此,S003对底泥脱水效果最好的投加量为9 g/L。

为了比较3种絮凝剂对底泥脱水性能的影响,在各自的最佳投加量下,比较各种絮凝剂处理下上清液体积随沉淀时间的变化(图1(d))。底泥经过PFS处理后,上清液体积随沉淀时间增加呈直线上升的趋势,当沉淀时间超过6小时后,上清液体积随沉淀

时间增加而缓慢增加。PAM处理的底泥上清液体积与PFS呈现相同的趋势。底泥经过S003处理后,在3小时内,上清液体积随沉淀时间增加而快速上升,超过3小时后,上清液体积开始随沉淀时间而缓慢上升。底泥经PFS, PAM和S003处理后,沉淀时间10小时的上清液体积分别为27, 23和36 mL,可以看出,S003对底泥的脱水效果最佳。

2.2 絮凝剂对底泥泥饼含水率的影响

在最佳投加量下,各种絮凝剂对底泥泥饼含水率的影响如图2所示。真空抽滤后,原泥泥饼含水率为79.32%。经过PFA和PAM处理后,泥饼含水率分别降低19.10%和14.55%。S003处理后的泥饼含水率显著降低,比原泥下降26.65%。S003中含有的无机物质(氯化钙和氯化镁)可以当做骨架材料,使底泥形成多孔结构^[11],增大底泥的渗透性和过滤

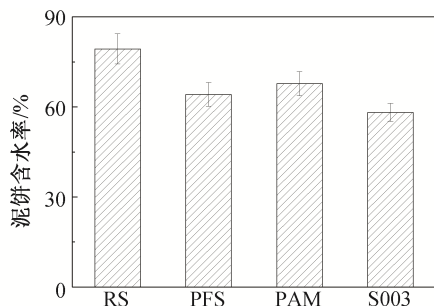


图2 各种絮凝剂最佳投加量下底泥泥饼含水率
Fig. 2 Water content of the sediments conditioned with flocculants at their optimum dosages

性。在真空抽滤过程中,底泥颗粒不易变形,避免其孔道被破坏,因此水分更容易排出,这与底泥沉降速率的结果一致。此外, S003中含有的聚丙烯酰胺可与底泥颗粒絮凝桥接,形成大絮体,致使底泥颗粒间存在的水分脱离出来^[12-13]。因此,经过S003处理后,底泥的脱水性能得到显著提高。

2.3 絮凝剂对底泥上清液浊度的影响

底泥脱水后的上清液剩余浊度可以用来评价絮凝剂的絮凝性能。图3显示不同絮凝剂处理后底泥上清液剩余浊度随絮凝剂投加量的变化。随着PFS投加量的增加,上清液的浊度出现先降低、后上升的趋势,当PFS投加量为6 g/L时,上清液的浊度最低(90 NTU)。底泥经过400 mg/L的PAM处理后,上清液的浊度最小(86 NTU);继续增大投加量,浊度增大,当PAM投加量大于500 mg/L时,上清液的浊度大于原泥上清液浊度。这是因为PAM投加量过

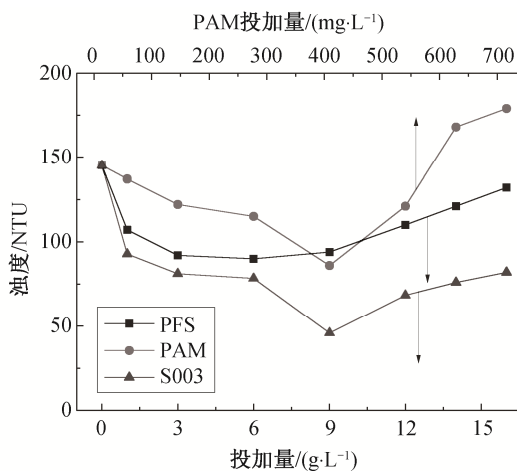


图3 不同絮凝剂下底泥上清液浊度随投加量的变化
Fig. 3 Change of turbidity of supernatant in sediment under different dosing quantities of flocculants

大时, PAM与底泥混合不均匀,使得一部分PAM溶于上清液,造成上清液中有机物含量增多,增大了上清液的浊度^[14]。当S003投加量为9 g/L时,上清液的浊度最小(45.9 NTU),继续增大其投加量,浊度增大。上清液的浊度降低主要是因为加入絮凝剂后,底泥中带负电性的颗粒与带正电性的絮凝剂发生电中和作用^[15],减小了底泥之间的排斥力,从而破坏了悬浮颗粒的稳定性,使悬浮颗粒发生沉淀。另一方面,由于絮凝剂中有机成分的絮凝桥接作用^[16],悬浮的底泥颗粒通过絮凝剂发生团聚,形成大絮体而聚沉下来,因此减小了上清液浊度。比较3种絮凝剂对底泥上清液浊度的影响, S003比PFS和PAM的除浊效果好,充分说明S003具有良好的絮凝性能。

2.4 S003对底泥中重金属浸出行为的影响

固化处理后,固化体系中大多数重金属以金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐类化合物或者其他不溶态或络合态的形式存在^[17]。这些重金属主要吸附在水合硅酸钙(calcium-silicate-hydrate, C-S-H)表面、固体材料颗粒或者被物理封闭在C-S-H中,但仍然可以释放到水中,其释放与氢氧化钙和C-S-H的溶解有关^[18]。当底泥的pH降低时,水合硅酸钙容易发生聚合,减小了对重金属的束缚力,从而增大了重金属的浸出浓度^[19]。释放出来的重金属没有化学稳定在固化体系中,而是通过物理作用固定在固化体系中,长期浸泡后,由于固化体溶解而缓慢释放出来。

模拟自然条件下固化体系中重金属的浸出行为,图4为养护7天后的原泥与经过S003处理的底泥

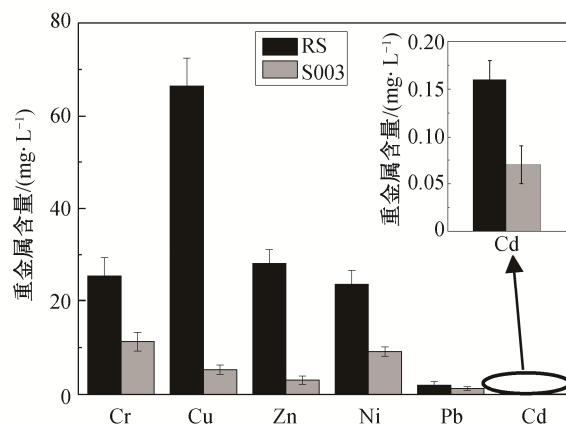


图4 底泥固化后重金属浸出浓度
Fig. 4 The content of heavy metals of sediments after solidification

表 2 常规固化剂与S003处理后底泥重金属浸出浓度的下降比

Table 2 The reduction ratio of heavy metals leaching concentration after sediments treatment with conventional curing agents vs. S003

重金属	浸出浓度的下降比例/%	
	常规固化剂 ^[20-21]	S003
Cr	14.3~53.8	55.8
Cu	50.1~69.5	92.1
Zn	45.3~79.8	89.2
Ni	56.4~86.9	61.4
Pb	18.2~78.5	34.2
Cd	32.1~79.1	56.3

中重金属的浸出浓度对比。可以看出，S003处理后的底泥比原泥的重金属浸出浓度小很多。如表2所示，与用常规底泥重金属固化剂(如水泥、石灰、粉煤灰、膨润土等)处理后的底泥重金属浸出浓度减少率^[20-21]相比，S003对Cr、Cu和Zn的固化效果优于常规固化剂，对Ni、Pb和Cd的固化效果居于常规固化剂中间。可以看出，S003絮凝剂对底泥的重金属稳定性具有积极作用，固化处理在整体上促进了固化底泥中重金属的稳定，能有效地减少对周围环境的污染。这主要是因为S003中含有的二甲基二硫代氨基甲酸钠(C₃H₆NNaS₂)是一种金属沉淀剂，溶于水后，形成含S的阴离子基团，是一种弱碱性基团，而重金属离子呈弱酸性，更容易使两者结合，形成不溶态的络合物，从而将重金属牢牢地固化在底泥中^[22]。

3 结论

本文采用PFS、PAM和S003对实际疏浚底泥进行脱水实验，并研究S003对底泥中重金属的固化效果，得到以下结论。

1) 底泥经过PFS、PAM和S003处理后，加快了自沉降速度，其中S003对底泥自沉降速度影响最大，其最佳投加量为9 g/L；经过3种絮凝剂的处理，泥饼含水率也明显降低，其中经过S003处理后的泥饼含水率为52.67%，比原泥下降26.65%，显著地提高了底泥的脱水性能。

2) 比较3种絮凝剂对底泥上清液中剩余浊度的影响，结果表明，在最佳投加量下，S003的除浊效果最明显，分别比PFS和PAM降低49%和46%，说明

S003具有良好的絮凝性能。

3) 毒性浸出实验结果表明，受污染疏浚底泥经S003固化后，重金属浸出能力显著降低。固化体中Cr、Cu、Zn、Ni、Pb和Cd的浸出减少率分别为55.8%、92.1%、89.2%、61.4%、34.2%和56.3%。

参考文献

[1] Balcioglu I A, Oncu N B, Mercan N. Beneficial effects of treating waste secondary sludge with thermally activated persulfate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92(6): 1192–1202

[2] Cai Y Q, Wang J, Ma J, et al. A new method to improve the effectiveness of vacuum preloading on the consolidation of dredged fill in Wenzhou. *Japanese Geotechnical Society Special Publication*, 2016, 2(51): 1794–1797

[3] Zhang Haiqing, Yang Yuyou, Yi Yucheng. Effect of sulfate erosion on strength and leaching characteristic of stabilized heavy metal contaminated red clay. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(3): 666–675

[4] Dell’Orso M, Mangialardi T, Paolini A E, et al. Evaluation of the leachability of heavy metals from cement-based materials. *J of Hazardous Materials*, 2012, 227/228: 1–8

[5] Kasmi A, Abriak N E, Benzerzour M, et al. Effect of dewatering by the addition of flocculation aid on treated river sediments for valorization in road construction. *Waste and Biomass Valorization*, 2016, 8 (3): 585–597

[6] Berilgen S A, Bulut B T. Laboratory investigations for dewatering of golden horn dredged sludge with geotextile tubes. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2015, 34(7): 638–647

[7] Oh K H, Cho Y C. Economical feasibility of the treatment methods of the dredged sediments from contaminated agricultural reservoirs. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 2013, 35 (10): 756–762

[8] Smith K E, Banks M K, Schwab A P. Dewatering of contaminated sediments: greenhouse and field studies. *Ecological Engineering*, 2009, 35(10): 1523–1528

[9] Winterwerp J C, Manning A J, Martens C, et al. A heuristic formula for turbulence-induced flocculation of cohesive sediment. *Estuarine, Coastal and Shelf*

- Science, 2006, 68(1/2): 195–207
- [10] Wang Dongxing, Abriak N E, Zentar R. Dredged marine sediments used as novel supply of filling materials for road construction. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2016, 35(4): 472–480
- [11] Yu Jie, Guo Minhui, Xu Xinhua, et al. The role of temperature and CaCl_2 in activated sludge dewatering under hydrothermal treatment. *Water Research*, 2014, 50: 10–17
- [12] Wang Danfeng, Zhao Tianqi, Yan Liuqing, et al. Synthesis, characterization and evaluation of dewatering properties of chitosan-grafting DMDAAC flocculants. *Int J Biol Macromol*, 2016, 92: 761–768
- [13] Lin Qintie, Peng Huanlong, Zhong Songxiong, et al. Synthesis, characterization, and secondary sludge dewatering performance of a novel combined silicon-aluminum-iron-starch flocculant. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 199–206
- [14] Zheng Huaili, Sun Yongjun, Guo Jinsong, et al. Characterization and evaluation of dewatering properties of PADB, a highly efficient cationic flocculant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(7): 2572–2582
- [15] Lee C H, Liu J C. Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes conditioning. *Water Research*, 2000, 34(18): 4430–4436
- [16] Zentar R, Miraoui M, Abriak N E, et al. Natural dewatering of marine dredged sediments. *Drying Technology*, 2011, 29(14): 1705–1713
- [17] Li X D, Poon C S, Sun H. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 82(3): 215–230
- [18] Zhang Junli, Liu Jianguo, Li Cheng, et al. Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 1179–1185
- [19] 邝臣坤, 张太平, 万金泉. 城市河涌受污染底泥的固化/稳定化处理. *环境工程学报*, 2012, 6(5): 1500–1506
- [20] 陈果. 重金属污染土壤化学修复剂的研究进展. *应用化工*, 2017, 46(9): 1810–1813
- [21] 李倩倩, 李义久, 相波. 高分子螯合剂在重金属废水处理中的应用. *工业水处理*, 2004, 24(7): 5–8
- [22] 何厚华, 朱挺健, 刘泽, 等. 二甲基二硫代氨基甲酸钠处理锌冶炼含镉废水. *化工环保*, 2015, 35(3): 293–296