

重金属污染底泥固化稳定化应用研究

赖佑贤¹ 彭瑜² 杜河清²

(1. 广州市水电建设工程有限公司, 广东 广州 510600;
2. 珠江水利科学研究院, 广东 广州 510600)

【摘要】 由于长期大量的工农业污水排向河道,河道底泥中重金属污染严重超标,如何高效经济地修复污染底泥,并拓展资源化利用路径是个难点问题。目前采用的传统的底泥重金属稳定化技术大多借用污泥处置或者土壤修复方面的经验和技能,有pH值偏高等固有的弱点。本次实验研究采用了新型改性剂,对重金属稳定后,浸出浓度达到地表Ⅲ类水标准,修复后土壤偏中性,表明产品适合在工程中推广应用。

【关键词】 污染底泥; 重金属; 固化稳定化

中图分类号: TV213.4

文献标志码: A

文章编号: 2096-0131(2017)03-0022-04

Research on the application of curing and stabilization of heavy metal polluted sediment

(LAI Youxian¹, PENG Yu², DU Heqing²)

(1. Guangzhou Hydropower Construction Engineering Co., Ltd., Guangzhou 510600, China;
2. Pearl River Water Conservancy Science Research Institute, Guangzhou 510600, China)

Abstract: Heavy metal pollution in the river sediment exceeds standard seriously since a lot of industrial and agricultural sewage is discharged into rivers for long time. How to restore polluted sediment efficiently and economically, and explore resource-based utilization path is a difficult issue. Experience and technology in the aspects of sludge disposal or soil restoration are mostly adopted in traditional sediment heavy metal stabilization technology which is adopted at present. Such technology has inherent disadvantages of high pH, etc. Novel modified agent is adopted during research in the experiment. Water with leaching concentration up to surface water grade III standard is restored after heavy metal stabilization, the soil is neutral after restoration, and it is obvious that the product can be popularized and applied in projects suitably.

Key words: polluted sediment; heavy metals; curing and stabilization

1 引言

珠江三角洲地区河网水系发达,随着工农业的迅猛发展,大量工农业废水进入河道水体,且受潮汐作用水动力不足,因而污染物最终进入河道底泥中;重金属是河道底泥中的主要污染物,具有较大毒性并且能在食物链中积累传递,威胁人类的生存环境和健康^[1-2]。

随着经济社会的发展,对环境质量也要求更高更紧迫,“水十条”要求到2020年,珠三角区域力争消除劣V类的水体。

城市黑臭水体治理的基本技术路线系“控源截污;内源治理;活水循环;清水补给;水质净化;生态修复。”内源治理是黑臭河道治理的重要环节,污染底泥的处理处置也备受关注。

目前,对河道底泥中重金属污染的研究已经取得一些成果,但是其中大部分都集中在天然河道底泥重金属的释放和利用植物或微生物修复重金属的污染问题^[3],而对受重金属污染底泥的稳定化、资源化处置的研究较少。本次,针对肇庆市独河的重度污染底泥,对新研发的 WNG 型底泥改性剂进行实验分析研究。

2 河道底泥样本的污染状态

独河位于肇庆市大旺高新技术产业区内一条自然型河流,起源于四会市,东西横跨开发区,全长约 7.2km,平均宽约 30m,最后经泵站排入北江。四会城市的工业及生活污水,长期直排入独河,河床底泥污染严重,鱼类无法生存。

独河系珠三角的典型黑臭河道,本次以独河受污染底泥为研究对象,其基本理化性质及污染特性分析如下:①含水率为 60%~80%;②pH 值偏中性,污染物主要是重金属。

2.1 河道底泥样本的重金属检测

本次对独河原状底泥的重金属总量检测,重金属污染物包括镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、砷(As)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)7种有毒有害元素,见表1。

表1 独河底泥重金属元素含量

单位:mg/kg,以干重计

项 目	Cd	Pb	Cr	As	Cu	Zn	Ni
1 号	1.55	84.2	1190	20.4	1720	1450	449
2 号	1.58	62.3	1030	31.2	1820	1570	960
3 号	1.87	79.9	1440	37.4	1780	1860	869
广东省土壤背景值	0.056	36.0	50.5	8.9	17.0	47.3	14.4
土壤环境质量标准(三级)	1.0	500	80.0	40.0	400.0	500.0	200.0

注 原状底泥中重金属含量指 mg 重金属/kg 干底泥。

河道底泥重金属含量虽然差异较大,但都远远超过广东省土壤背景值,也超过《土壤环境质量标准(三级)》(GB 15618—1995)规定的重金属含量值,所采集的三个检测点的底泥中所含重金属镉、铬、铜、镍、锌都

超标,其中铜、镍、锌超标非常严重。其中镍超标倍数最高接近 4 倍,铜超标倍数多达 3 倍,锌超标多达 2.5 倍。镉超标倍数相对较低,为 0.8 倍。

2.2 原状底泥的重金属浸出检测

由于我国尚无污染底泥中重金属浸出的环境质量标准,考虑到底泥处理处置的具体情况,目前国内普遍采用《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)、《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)对原泥中重金属的浸出状况进行判别。首先对原泥的重金属浸出毒性进行了测定,测定结果见表2。

表2 独河底泥重金属浸出毒性

单位:mg/kg,以干重计

项 目	Cd	Pb	Cr	As	Cu	Zn	Ni
1 号	0.1	0.23	4.04	0.46	14.78	36.42	7.79
2 号	0.03	0.19	3.26	0.29	27.36	39.80	20.89
3 号	0.08	0.11	3.06	0.18	14.04	36.89	16.62
污水综合排放	0.1	1.0	1.5	0.5	2.0	5.0	1.0
地表水环境质量标准(Ⅲ类)	0.005	0.05	0.05	0.05	1.0	2.0	—

参考《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中浸出液污染物浓度标准评价,独河受污染底泥中铬、铜、锌、镍均超标,其中超标最为严重的是镍,超标倍数超过 20 倍,铜的超标倍数达到十几倍,以《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类标准进行评价,独河重金属超标指数更为严重。

3 固化稳定化技术的实验评价

3.1 固化稳定化技术的发展现状评价

在美国超级基金项目的土壤修复工程中,固化稳定化技术占有主导地位。国内的土壤修复工程近年来已成为热点,固化稳定化技术亦是主流技术。固化稳定化修复技术特点:较大程度上削减底泥对上覆水体污染的贡献率;修复周期较短,适应性较强,也更经济。

为有效消除河道底泥对河流的影响,并避免底泥

对水体的二次污染,污染底泥中污染物迁移机理、底泥重金属的稳定化机理研究、重金属固结剂的研发、及工程应用等方面也受到国内外科学家的广泛关注^[4-7]。

国内有很多学者在固结的研发应用方面做了研究。按照 Tessier^[8]提出的五步连续提取法,可将底泥重金属分为水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物态、有机质硫化物结合态和残渣态等6种形态。

传统的底泥重金属稳定化技术大多借用污泥处置或者土壤修复方面的经验和技術,如水泥固化技术^[9]、石灰固化技术^[10],使有毒有害物质转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程。石灰稳定化工艺可有效降低污泥中铅、镉、铬、铜、锌等的浸出浓度^[11-12],过氧化钙由于其碱性和氧化性对废水中铅、镉、铜等重金属离子去除率高达99.9%^[4,13]。重金属向稳定态转化,主要原因是:经过固化处理后,底泥基质的pH值得到提高,多数重金属离子能与OH⁻结合,生成不溶于水的盐类,如Cr、Cu和Pb;固化剂中含有一些黏土矿物,这些物质对重金属离子有较好的离子交换吸附作用;固化剂与水发生反应后,生成的水化产物对重金属离子有包裹和吸附作用^[5]。

总之目前的技术,主要是靠pH值升高有助于磷酸盐的生成,也能使重金属化合物在碳酸盐矿物上沉积。pH值和Eh较高时,有利于Fe/Mn氧化物的生成,从而使有毒有害物质转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质,并包容在密实的惰性基材中的过程。但固结后的固化土pH值偏高,随着环境条件的变化,重金属化合物易被溶解释放,且碱性土也不利于资源化利用。所以研发pH值偏中性的,更稳定的固化剂非常有必要。

3.2 WNG型底泥改性剂的机理研究

本次研发的WNG型底泥改性剂有别于传统的固化剂,产品是以无机物为主,但采用了有机与无机的高分子聚合材料,运用高分子吸附、螯合重金属的原理。以大分子有机物与无机物吸附、螯合重金属离子,并通过水化反应等化学反应改变底泥的胶体结构,使底泥

转化为新的晶体结构,使螯合体在稳定的晶格内固定不动;达到底泥矿化稳定化的目的。以此对底泥进行的化学改性,pH值偏中性,并提高了重金属在自然环境中的稳定性。

3.3 WNG型底泥改性剂的实验检测及评价

污染底泥直接取自独河,其污染状况如前所述,底泥经过预处理后,WNG固化改性剂与原状湿泥按照混合比(质量比,下同)的7%、10%、13%均匀混合,在自然条件下养护14天,改性固结底泥为1号、2号、3号实验样品。使用检测设备为原子吸收光谱仪;采用原子吸收光谱分析法检测浸出液重金属含量,见表3。

表3 独河底泥重金属浸出液毒性对比分析

单位:mg/L

	镉	铬	砷	铜	镍	铅	锌
原泥	0.06	3.44	0.34	16.27	14.58	0.16	38.63
改性泥1号	0.004	1.01	0.12	1.18	0.95	0.06	1.62
改性泥2号	0.003	0.06	0.04	0.84	0.63	0.03	1.27
改性泥3号	0.003	0.03	0.01	0.55	0.39	0.02	0.86
污水综合排放标准	0.1	1.5	0.5	2.0	1.0	1.0	5.0
地表水环境质量标准(Ⅲ类)	0.005	0.05	0.05	1.0	—	0.05	1.0

检测结果表明:相应浓度限值采用7%WNG固化改性剂处理14天后的底泥其重金属浸出浓度值基本都能满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的要求,添加13%的WNG固化改性剂处理后的能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类浓度限值的要求;表明底泥经过固化稳定化后重金属离子基本上都能够被稳定,对环境的风险在可接受的水平内,且固化改性后底泥的pH值为7.5,偏中性。固化改性后的底泥可进行土地利用、建材及陆地填筑等资源化处置。

4 结 论

选择珠江三角洲地区典型河道独河的重金属污染底泥为对象,采用WNG型固化改性剂,对重金属污染

底泥固化稳定化处理,实验结果表明,固化稳定化后的底泥重金属离子浸出浓度大幅降低,浸出浓度可达到地表Ⅲ类水标准,达到了环境质量要求标准。固化稳定化重金属污染底泥 pH 值小于 8.0,偏中性。改性土可作为绿化营养土、建材用土等利用,拓宽了重金属污染底泥的资源化利用途径,为有效地解决珠三角地区底泥量大,污染重等问题,提供了可行的技术方案。◆

参考文献

- [1] 陈良杰,黄显怀. 河流污染底泥重金属迁移机制与处置对策研究[J]. 环境工程,2011(29):209-216.
- [2] 张文强,黄益宗,招礼军. 底泥重金属污染及其对水生生态系统的影响[J]. 现代农业科学,2009(4):155-157.
- [3] 余光伟,雷恒毅,刘广立,等. 重污染感潮河道底泥释放特征及其控制技术研究[J]. 水资源保护,2016,32(2):5-8.
- [4] 周雪飞,张亚雷,章明,等. 金山湖底泥重金属稳定化处理效果及机制研究[J]. 环境科学,2008(6):7-10.
- [5] 包建平,朱伟,汪顺才,等. 固化对底泥中重金属的稳定化效果[J]. 水利发展研究,2014(9).
- [6] 白晓慧,杨万东,陈华林,等. 城市内河沉积物对水体污染

修复的影响研究[J]. 环境科学学报,2002,22(5):562-565.

- [7] 方宇翹,姚振淮,孙为民,等. 城市河流中底泥再悬浮释放重金属的研究[J]. 环境科学学报,1987,7(3):289-296.
- [8] TYAGI R D, MEUNIER J, BLAIS J F. Simultaneous sewage sludge and metal leaching: effect of temperature[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996(46):422-431.
- [9] BUTLER L G, CARTLEDGE F K, CHALASANI D, et al. Immobilization mechanisms in solidification stabilization using cement silicate fixing agents[D]. Baton Rouge; Louisiana State University, 1988. 42-61.
- [10] TYAGI R D, MEUNIER J, BLAIS J F. Simultaneous sewage sludge and metal leaching: effect of temperature[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996(46):422-431.
- [11] 徐娜,章川波,安从章. 制革污泥中的铬形态分析及稳定化研究[J]. 中国皮革,2005,34(23):24-26.
- [12] 邹凯旋,刘辉利,朱义年. 工业重金属污泥的稳定化试验[J]. 桂林工学院学报,2007,27(2):231-235.
- [13] 翟永清,丁士文,姚子华,等. 过氧化钙的常温水相法合成及其在废水处理中的应用试验研究[J]. 中山大学学报(自然科学版),2003,42(A19):122-125.

(上接第 12 页) 水对河岸产生的冲刷,过滤掉外界的磷、氮等污染物,并为水生生物和鸟类提供栖息场所。缓冲带在进行布置时,要尽可能选择河道和水系原有的品种,尽量少用外来物种。按照植物进化法进行搭配,在河边种植乔木、灌木、草类等植物,为生物提供生存栖息地。

3.4 设计河道平面形态

在设计河道平面形态时结合河道的自然形态,营造蜿蜒曲折的河道形态。可以将泥沙、巨石等堆放到河道的两侧,构建出接近自然河道的凹岸和凸岸,使河道平面呈弯曲线状。

4 结 论

综上所述,槐泗河在未进行治理之前污染情况非常严重,例如,在输入性污染物计算中,化学需氧量综

合排放量为 5.55t/d,年综合排放量达 2026t。经过综合整治后,估算年削减化学需氧量约 1774t,控制入河化学需氧量综合排放量 0.69t/d,年综合排放量约为 252t,仅为 2012 年的 12%,效果显著。此外,对河道进行治理后,减轻了槐泗河流域防洪压力、排涝压力,河道行洪水位下降 7~50cm,排涝水位降低 60cm,为保障工程区域及下游平原圩区防洪排涝安全创造了有利条件。◆

参考文献

- [1] 地表水环境质量标准 GB 3838—2002[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 王瑜. 基于生态视角下的河道景观探析[D]. 天津:天津大学,2014.
- [3] 王思元. 城市边缘区绿色空间的景观生态规划设计研究[D]. 北京:北京林业大学,2012.