

重金属污染河道疏浚底泥稳定化实验研究

宋迪, 陶红, 董继锋, 闻海峰

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:以底泥浸出毒性为指标,采用了直观分析、方差分析和单因素分析,探索了生石灰、磷酸二氢钾和天然斜发沸石协同作用对重金属稳定化效果。结果表明:生石灰、磷酸二氢钾稳定重金属效果显著,沸石效果较差;最优配比为底泥:生石灰:磷酸二氢钾:天然斜发沸石为 100: 6: 6: 0,底泥中 Mn、Cd、Pb、Cu、Zn 浸出浓度分别降低了 96.6%、95.9%、98.7%、99.5%、94.7%;固化剂达到最优配比时,重金属浸出毒性满足填埋场污染物控制标准和上海市污水综合排放标准,为填埋处理和资源化提供了依据。

关键词: 重金属污染; 底泥; 底泥疏浚; 稳定化; 生石灰; 磷二氢钾; 天然斜发沸石; 方差分析

中图分类号: X522

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2015)01-0063-05

Experiment on stabilization of bottom sediment in river polluted by heavy metal

SONG Di, TAO Hong, DONG Jifeng, WEN Haifeng

(School of environment and architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Taking sediment leaching toxicity as an index, the paper used visual analysis, variance analysis and single factor analysis to explore the effect of quicklime, potassium dihydrogen phosphate and natural clinoptilolite synergistic reaction on stabilization of heavy metals. The results show that quicklime and potassium dihydrogen phosphate have significant influence on heavy metal stabilization, while the natural clinoptilolite has poor effect. The optimum ratios of sediment, quicklime, potassium dihydrogen phosphate and natural clinoptilolite are 100: 6: 6: 0. In this case, the leaching concentrations of Mn, Cd, Pb, Cu, Zn are reduced by 96.6%, 95.9%, 98.7%, 99.5%, 94.7% respectively. When the curing agent achieved the optimum ratios, the heavy metals leaching toxicity satisfied the standard for pollution control on the landfill site of municipal solid waste and integrated wastewater discharge standard of Shanghai. The result can provide reference for landfill disposal and recycling.

Key words: pollution of heavy metal; sediment; sediment dredging stabilization; quicklime; potassium dihydrogen phosphate; natural clinoptilolite; variance analysis

随着电镀、电池、有色金属冶炼等行业蓬勃发展,大量的重金属如 Pb、Cd 等排入河流,逐渐沉积和积累在底泥中,成为潜在污染源。2012 年 3 月,上海苏州河底泥疏浚工程完工,疏浚底泥约 100 万 m³,全部运往位于南汇老港的底泥处置场^[1]。在实际施工中,疏浚底泥处置方式依然是吹填和堆弃,不仅造成土地被占用和资源浪费,而且可导致污染物析出,形成二次污染。

添加化学药剂或材料稳定底泥中重金属是较普

遍的方法。现有研究中,添加生石灰可提高土壤 pH 值,通过共沉淀作用,促使重金属沉淀和矿化,增加土壤颗粒表面的可变电荷,从而增加对重金属的吸附,降低重金属浸出毒性,大大降低重金属被生物富集的可能性^[2-3]。磷酸盐促使重金属游离态向残渣态转换,由溶度积常数($Mn^{2+} > Zn^{2+} \approx Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$)可知,与其它磷酸盐沉淀或矿物相比,含铅、锰等重金属的磷酸盐难溶于水。底泥含有的氧化铝和氧化铁含量,具有一定的专性吸附磷酸盐的

收稿日期:2014-07-07; 修回日期:2014-12-16

基金项目:上海科委重点支撑项目(13230502300);沪江基金研究专项(D14004)

作者简介:宋迪(1990-),男,安徽滁州人,硕士研究生,研究方向为环境功能材料的研制及应用研究。

通讯作者:陶红(1967-),女,贵州贵阳人,博士,教授,研究方向为环境功能材料的研制及其在水处理中的应用研究。

能力^[4],导致底泥表面所带负电荷数量增加或溶液偏碱性,协同吸附重金属。Basta 等^[5]通过实验研究发现,石灰石、磷酸盐矿石、磷酸氢二铵在处理 Cd、Pb 和 Zn 污染土壤时,发现磷酸氢二铵稳定化效果优于其他两种固化剂。沸石是一种含有碱金属和碱土金属氧化物的结晶硅酸铝盐^[6],具有较大比表面积和很强的离子交换性能^[7]。李鹏等^[8]利用沸石修复镉污染土壤及植生性的实验,取得了良好效果。Sprynskyy 等^[9]通过添加斜发沸石,使得底泥中迁移形态的 Cu、Cd 得以稳定。但是,单以生石灰、磷酸盐、沸石为添加剂具有局限性,对于 Pb、Cd 等重金属稳定化能力效果较差。因此,多种化学材料相互协同作用的研究具有较强现实意义。

本研究以黄浦江支流蕴藻浜为研究对象,取样点位于沪太路附近(31°20′03.96″N 121°22′54.64″E)河段,以生石灰、磷酸二氢钾和天然斜发沸石为添加剂,通过正交实验研究底泥重金属稳定化效果。以底泥浸出毒性为重要指标,通过直观分析和方差分析得出最佳配比,考察不同化学添加剂对重金属稳定化效果的影响,为日后底泥资源化利用提供一定的研究基础。

1 材料与方案

1.1 设备与仪器

NexION 300X ICP – MS(PE 公司)、WX – 8000 微波消解仪(PreeKem 公司)、DW – 86L286 立式超低温保存箱(海尔公司)、AHL – 1002P 纯水仪(艾利浦公司)、S20KIS20 pH 计(梅特勒 – 托利多仪器有限公司)、TCLP – 12B 翻转式振荡器(博科试验设备研究所)。

1.2 试剂和材料

三水磷酸二氢钾(国药集团化学试剂有限公司)CP 级试剂、生石灰(建德市新安江永合塑胶厂)、天然斜发沸石(巩义市豫嵩给排水器材厂)、冰醋酸为 AR 级(阿拉丁试剂上海有限公司)、0.45 μm 针头式过滤器(国药集团化学试剂有限公司)和 30 mL 注射器(国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 方法与过程

底泥采集后,静置沉淀 24 h,倒出上覆水,剔除石砾、碎玻璃、金属片、动植物残体等,充分搅拌,制得鲜底泥样品。选用磷酸二氢钾(P)、生石灰(Q)和天然沸石(Z)按 L₁₆(4³)方案做 3 因素 4 水平正交试验,按照表 1 设置试验因素和水平,每组试验设置 3 个平行组。实验组每隔 12h 搅拌一次,持续 7

d,再置于阴凉处,直至自然风干。底泥浸出毒性测定方法参考 HJ/T 300 – 2007《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法》^[10],采用其浸提取剂 1[#](pH = 4.93 ± 0.05),处理后的底泥样品破碎后过 9.5 mm 筛,根据样品含水率,以固液比为 1:20 加入浸提取剂,调节转速为 30 ± 2 r/min,往复振荡 18 h。利用注射器和针式过滤器加压过滤,由 ICP – MS 测定分析重金属含量。

表 1 正交试验方案			g/kg
试验号	Q 添加量	P 添加量	Z 添加量
1	0	0	0
2	0	30	30
3	0	60	60
4	0	90	90
5	30	0	30
6	30	30	0
7	30	60	90
8	30	90	60
9	60	0	60
10	60	30	90
11	60	60	0
12	60	90	30
13	90	0	90
14	90	30	60
15	90	60	30
16	90	90	0

根据正交结果进行直观分析和方差分析,获得最优配比,并得出每种添加剂对重金属固化效果的影响。

2 结果和分析

2.1 底泥化学性质

此次用于试验的底泥粒径为 5 ~ 75 μm 之间,pH 为 7.63,含水率为 52.3%,SiO₂ 含量 63.77%,Al₂O₃ 含量 15.97%,Fe₂O₃ 含量 5.74%,CaO 含量 5.30%,MgO 含量 3.27%,K₂O 含量 3.12%,其组成与陆地上一般的表层土壤无太大区别。对底泥化学性质进行监测,并经过微波消解法测得底泥中重金属含量,其中 Mn 含量 756.6 mg/kg,Cd 含量 8.6 mg/kg,Pb 含量 81.1 mg/kg,Cu 含量 167.7 mg/kg,Zn 含量 974.6 mg/kg。

测得各种金属在醋酸条件下的浸出性与相应国家标准作为对比,如表 2 所示。当底泥直接用于填埋时,与生活垃圾填埋场污染控制标准^[11]相对比发

现,Pb 和 Cd 浸出毒性明显超标,不可直接用于填埋处理。用于填方材料或资源化时,由雨水侵蚀产生的污水排入Ⅳ、Ⅴ类环境功能水域或第三、第四类环境功能海域,需满足上海市污水综合排放标准^[12]; Pb 和 Cd 属第一类污染物需达到排放限值 B 级标准,Mn、Cu、Zn 属第二类污染物排放限值二级标准;底泥未处理时,Cd、Pb 和 Cu 超出标准值,用于资源化尚需稳定化处理。与生活饮用水卫生标准^[13]作为比较,5 项均为超标,在自然酸雨(pH = 4 左右)长期影响下,重金属会重新释放,影响河流水质,甚至对生活用水质量造成影响。

表 2 浸出毒性与相应国家标准		mg/L				
项目	HJ/T 2007 浸出浓度					
	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	
底泥浸出液	0.462	1.521	2.689	1.369	4.539	
填埋场污染物控制标准	0.15	0.25	40	100		
污水综合排放标准	0.1	1.0	1.0	4.0	2.0	
生活饮用水卫生标准	0.005	0.01	1.0	1.0	0.1	

注:污水综合排放标准中,Cd 和 Pb 对应第一类污染物 B 级标准排放限值,Cu、Zn 和 Mn 对应第二类污染物殊保护水域标准。

2.2 结果及分析

2.2.1 正交结果和直观分析 在正交试验中,以底泥 Mn、Cd、Cu、Zn、Pb 的醋酸浸出浓度为安全评价指标,综合多个指标择取最优配比。各因素正交实验结果如表 3,浸出浓度越低证明添加剂稳定化效果越好。

表 3 正交实验结果						mg/L
试验号	HJ /T300 - 2007 醋酸缓冲溶液法					
	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	
1	0.421	1.544	2.705	1.232	4.739	
2	0.121	0.010	0.664	0.776	1.362	
3	0.105	0.009	0.558	0.724	1.195	
4	0.098	0.008	0.497	0.684	1.118	
5	0.251	0.773	1.443	0.415	2.825	
6	0.063	0.013	0.299	0.644	0.718	
7	0.012	0.015	0.010	0.157	0.152	
8	0.057	0.013	0.024	0.164	0.192	
9	0.043	0.595	0.161	0.370	0.488	
10	0.014	0.018	0.019	0.015	0.169	
11	0.011	0.012	0.002	0.059	0.147	
12	0.009	0.010	0.002	0.020	0.112	
13	0.087	0.625	0.344	0.490	0.986	
14	0.044	0.047	0.143	0.042	0.508	
15	0.020	0.656	0.030	0.033	0.241	
16	0.008	0.010	0.001	0.026	0.116	

以重金属 Mn、Cd、Cu、Zn、Pb 醋酸浸出浓度为评价指标,采取直观分析法进行数据处理。首先对各个单因素(生石灰:Q、磷酸二氢钾:P、天然斜发沸石:Z)进行分析,如表 4 所示。根据极差值和各水平的 k_i 值,得出各指标的最优条件,综合权衡并寻求兼顾各个指标的最佳配比。

从实验结果可以看出各个因素的极差值和主次排列顺序。①针对 Cd、Cu、Zn 的极差分析,固化剂

表 4 正交直观分析								
项目	因素	置信水平				R	最优水平	主次排列
		k_1	k_2	k_3	k_4			
Cd 浸出性	Q	0.186	0.096	0.019	0.040	0.167	3	Q > P > Z
	P	0.200	0.060	0.037	0.043	0.163	3	
	Z	0.126	0.100	0.067	0.053	0.073	4	
Pb 浸出性	Q	0.393	0.203	0.158	0.336	0.235	3	P > Q > Z
	P	0.884	0.222	0.173	0.012	0.872	4	
	Z	0.396	0.362	0.166	0.166	0.230	3	
Cu 浸出性	Q	1.105	0.445	0.045	0.130	1.060	3	Q > P > Z
	P	1.163	0.281	0.150	0.131	1.033	4	
	Z	0.752	0.534	0.246	0.218	0.534	4	
Zn 浸出性	Q	0.853	0.343	0.113	0.173	0.740	3	Q > P > Z
	P	0.627	0.369	0.241	0.224	0.403	4	
	Z	0.488	0.311	0.358	0.337	0.177	2	
Mn 浸出性	Q	2.100	0.970	0.229	0.460	1.871	3	P > Q > Z
	P	2.260	0.689	0.434	0.385	1.875	4	
	Z	1.430	1.135	0.674	0.606	0.824	4	

稳定化能力:生石灰>磷酸二氢钾>沸石,最佳方案分别是 $Q_3P_3Z_4$ 、 $Q_3P_4Z_4$ 、 $Q_3P_4Z_2$ 。②Pb 稳定化效果:磷酸二氢钾>生石灰≈沸石,磷酸盐对 Pb 的固化效果远比其他两种添加剂要好,最佳方案是 $Q_3P_4Z_3$ 。③Mn 浸出性的各因素顺序为 $P>Q>Z$,由于 P 和 Q 的极差较为接近,可以判断磷酸二氢钾≈生石灰>沸石。可以得出:Mn 稳定化最佳方案是 $Q_3P_4Z_4$ 。

权衡 5 种重金属浸出性,由直观分析得出最佳方案: $Q_3P_4Z_4$,即底泥、生石灰、磷酸二氢钾、天然斜

发沸石质量比为 100: 6: 9: 9。可见,添加剂含量达到了底泥质量的 24%,添加量较大,增加了稳定化成本。可根据各种重金属浸出性、添加剂种类和投加量,结合经济性、有效性、标准限值等,对单因素进一步分析,选择最优配比。

2.2.2 单因素分析 考察生石灰、磷酸二氢钾和天然沸石稳定化效果的影响,可根据表 5 中各置信水平和 k_i 值可分析,投加量与稳定化效果的关系,如图 1 所示。

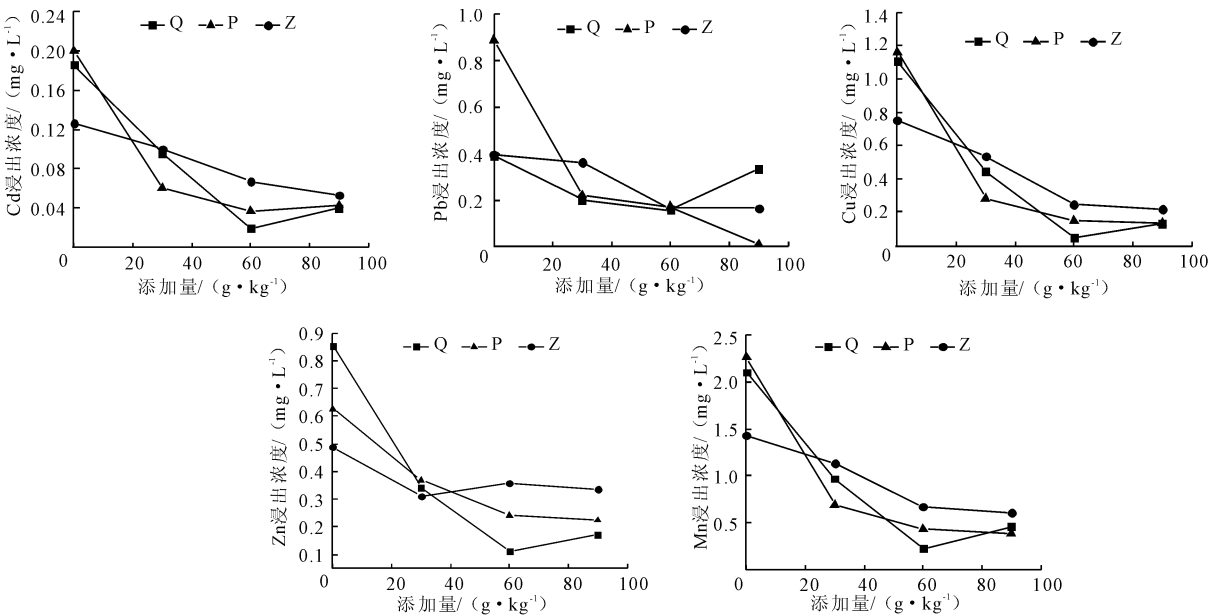


图1 重金属浸出浓度随各因素的变化

生石灰:对于 Mn、Cd、Cu、Zn 的稳定化效果较好,随生石灰添加量增大而不断增大,当添加量超过 60 g/kg 时,固化效果最好,浸出的浓度最低。故最优水平取 Q_3 , Mn、Cd、Pb、Cu、Zn 浸出浓度分别降低了 83.1%、90.0%、59.5%、95.7%、87.3%。

磷酸二氢钾:对于 5 种重金属浸出浓度的影响较大,在 90 g/kg 的添加量时达到了最好稳定化效果,但是在 60 g/kg 的添加量时也具有出色的稳定性。综合经济成本和稳定化效果考虑,磷酸二氢钾最优水平选 P_3 , Mn、Cd、Pb、Cu 浸出液浓度分别减少了 80% 以上。

天然斜发沸石:随着沸石添加量增加,5 种重金属浸出浓度也逐渐降低,但是降幅较缓慢,与前两种添加剂相比效果较差。当添加量为 90 g/kg 干底泥时,仅有 Zn 浸出浓度降低了 64%,其他 4 种重金属浸出浓度减少率均小于 45%。由此,考虑不添加天然斜发沸石,以节约成本,需通过方差分析进一步验证。

2.2.3 方差分析 为了深入探究各个单因素对稳

定化效果的显著性影响,故对正交试验结果做方差分析,如表 5。当对各因素显著性进行判断时,如果 $F_{\text{比}} > F_{0.01}$,说明该因素水平的改变对实验结果有很显著的影响,记作“*”。当 $F_{\text{比}} > F_{0.05}$ 时,说明该因素水平的改变对实验结果有显著的影响,记作“*”。当 $F_{\text{比}} > F_{0.10}$ 时,说明该因素水平的改变对实验结果有一定的影响,记作“O”。

表 5 的显著性分析结果与直观分析结果一致。对 Mn、Pb 稳定化效果,磷酸二氢钾效果显著;对 Cd、Cu、Zn 稳定化效果,生石灰的效果显著;石灰对于 Zn 的稳定化效果起到决定性作用;相比之下,沸石的影响较小,可以忽略。因此,最优配比是 $Q_3P_3Z_1$,即底泥、生石灰、磷酸二氢钾、天然斜发沸石质量比为 100: 6: 6: 0。

最优配比的稳定化效果如表 6,底泥中 Mn、Cd、Pb、Cu、Zn 浸出浓度分别降低了 96.6%、95.9%、98.7%、99.5%、94.7%,与单因素分析结果相比,重金属浸出量进一步削减。重金属浸出浓度已达到填

埋场污染物控制标准,稳定后的底泥可用于填埋;达到上海市污水综合排放标准,稳定后的底泥在资源化利用时,在酸雨、强降雨等条件下不会对Ⅳ、Ⅴ类环境功能水域或第三、第四类环境功能海域产生显著影响;但是,Mn、Cd、Pb 的浸出毒性还未满足生活用水标准,因此在处理底泥时,应远离居民生活用水水源地和生态敏感区。

表 5 方差分析								
项目	因素	S_T	f_T	$F_{比}$	$F_{0.01}$	$F_{0.05}$	$F_{0.1}$	显著性
Cd 浸出性	Q	0.067	3	5.154				*
	P	0.072	3	5.538	3.290	4.760	9.780	*
	Z	0.014	3	1.077				
	误差	0.030	6					
Pb 浸出性	Q	0.195	3	0.759				
	P	1.998	3	7.774	3.290	4.760	9.780	*
	Z	0.183	3	0.712				
	误差	0.510	6					
Cu 浸出性	Q	2.780	3	4.732				O
	P	2.911	3	4.955	3.290	4.760	9.780	*
	Z	0.812	3	1.382				
	误差	1.180	6					
Zn 浸出性	Q	1.399	3	26.904				**
	P	0.416	3	8.000	3.290	4.760	9.780	*
	Z	0.082	3	1.577				
	误差	0.100	6					
Mn 浸出性	Q	8.352	3	5.387				*
	P	9.475	3	6.111	3.290	4.760	9.780	*
	Z	2.032	3	1.311				
	误差	3.100	6					

表 6 最优配比稳定化效果					
项目	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
未处理/(mg·L ⁻¹)	0.415	1.641	2.584	1.232	4.664
稳定后/(mg·L ⁻¹)	0.017	0.021	0.012	0.065	0.158
减少量/%	95.9	98.7	99.5	94.7	96.6

3 结 语

(1)由直观分析平衡各种重金属浸出浓度,得到添加剂最佳配比是生石灰、磷酸二氢钾和沸石,添加量分别为 60、90、90 g/kg 干底泥,但添加量较多,经济成本较高;方差分析可知,生石灰、磷酸二氢钾作用显著;沸石几乎不发挥显著作用,可不添加。

(2)权衡直观分析、方差分析、各因素浸出毒性结果和经济性可得出,最佳配比底泥: 生石灰: 磷酸二氢钾:沸石为 100: 6: 6: 0。生石灰和磷酸二氢钾的共同作用,底泥中 Cd、Pb、Cu、Zn、Mn 浸出浓度分

别降低了 95.9%、98.7%、99.5%、94.7%、96.6%。

(3)固化剂达到最优配比时,底泥重金属浸出毒性达到填埋场污染物控制标准和上海市污水综合排放标准,为其填埋处理和资源化提供了支持和保障;但 Cd、Pb 等浸出浓度仍未满足生活用水标准,不宜在环境较为敏感区域处理底泥,避免二次污染。

参考文献:

[1] 石凯峰. 苏州河黑臭底泥首次大规模疏浚工程完工 [EB/OL]. [2012-03-28] [2014-06-10]. <http://jingji.cntv.cn/20120328/116008.shtml>.

[2] Illera V, Garrido F, Serrano S, et al. Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum-and lime-rich industrial by-products[J]. European Journal of Soil Science, 2004,55(1):135-145.

[3] 苏良湖,梁美生,赵由才. 不同固化剂对底泥重金属稳定化效果的研究[J]. 环境工程学报,2010,4(7):1655-1658.

[4] Agbenin J O. Phosphate-induced zinc retention in a tropical semi-arid soil[J]. European Journal of Soil Science, 1998, 49(4):693-700.

[5] Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil [J]. Environmental pollution, 2004,127(1):73-82.

[6] 冯玉杰,孙晓君,刘俊峰. 环境功能材料[M]. 北京:化学工业出版社,2010:143-144.

[7] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003,97(1-3):219-243.

[8] 李 鹏,安志装,赵同科,等. 天然沸石对土壤镉及番茄生物量的影响[J]. 生态环境学报,2011,20(6):1147-1151.

[9] Sprynskyy M, Kosobucki P, Kowalkowski T, et al. Influence of clinoptilolite rock on chemical speciation of selected heavy metals in sewage sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,149(2):310-316.

[10] 国家环境保护总局. HJ/T300-2007 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007.

[11] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB16889-2008 生活垃圾填埋场污染控制标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2008.

[12] 上海市环境保护局,上海市质量技术监督局. DB31/199-2009 污水综合排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.

[13] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2006.