

DOI: 10.3876/j.issn.1000-1980.2011.01.006

固化对淤泥中重金属的稳定化效果

包建平¹, 朱伟^{1,2}, 汪顺才¹, 张春雷¹

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心, 江苏 南京 210098)

摘要:采用添加量为 100 kg/m^3 的固化剂对遭受重金属污染的淤泥进行固化试验, 根据试验结果研究了原泥中重金属 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb 和 Zn 的含量及固化处理前后重金属的赋存形态分布, 并对原泥和固化淤泥进行了浸出毒性试验. 试验结果表明, 在淤泥固化处理过程中, 重金属的赋存形态发生了改变, 稳定态质量分数有了不同程度的增加; Cd, Cr, Cu, Ni 和 Zn 得到很好的稳定化处理, 5 种重金属的浸出量、浸出率均有明显降低而且达到标准要求. 固化剂对重金属的稳定化作用, 除了通过改变重金属的赋存形态, 促进重金属非稳定态向稳定态转变来实现外, 还可以通过其他方式来实现.

关键词:淤泥 重金属 固化处理 赋存形态 浸出

中图分类号: X703; X820.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-1980(2011)01-0024-05

水体污染物易在底泥中累积和富集, 并且底泥中的营养盐、重金属和难降解有机物(POPs)等污染物的质量浓度往往要比上覆水体中相应污染物的质量浓度高很多^[1]. 因此, 水体底泥污染和底泥的安全处置问题受到世界各国的普遍关注^[2]. 遭受污染的底泥清淤后淤泥的处置也成为水利工程和环境工程关心的问题. 由于固化/稳定化技术能够改善淤泥的物理力学性质并有一定的稳定其中污染物的作用, 国内外围绕这一技术在淤泥固化材料选取, 固化机制, 固化体力学性质(强度和抗冲刷性), 固化体中总磷、氨氮和重金属向水体溶出等方面进行了较多的研究^[3-9]. 为了探讨固化剂对淤泥中重金属的稳定化效果和机制, 笔者选择广东某城市严重污染河流的污染淤泥, 采用固化剂对污染淤泥进行固化处理, 并研究了淤泥固化后重金属的赋存形态和浸出规律.

1 试验材料与试验方法

1.1 样品采集及预处理

a. 样品采集. 广东某城市运河长期接纳污水并承担城市排洪功能, 沿流域电镀、漂染、洗水、印花、造纸和制革 6 大行业排放的污水一部分直接进入城市运河. 污染物中的重金属由于颗粒物的沉降作用或与有机物等发生反应, 在城市运河底泥中沉积. 利用淤泥采样器从该运河采集表层 80 cm 底泥, 样品采集后搅拌均匀并装入密封袋后置于 4°C 的冰箱中密封保存.

b. 样品预处理. 取上述淤泥按 100 kg/m^3 的添加量加入固化剂, 搅拌均匀后密闭养护 7 d.

1.2 分析方法

a. 试验仪器采用金坛市荣华仪器制造有限公司生产的 SHA-BA 型恒温水浴振荡器、上海安亭科学仪器厂生产的 TDL-40B 型台式离心机以及 Leeman Labs Prof 生产的电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES).

b. 淤泥理化指标的测定依据文献[10]中的相应方法进行.

c. 重金属形态测定采用 Tessier 5 步连续萃取法(简称 Tessier 法)^[11]. 首先将重金属的形态分为可溶可交换态(Fr. 1)、碳酸盐结合态(Fr. 2)、铁锰氧化物结合态(Fr. 3)、有机物结合态(Fr. 4)和残渣态(Fr. 5) 5 种, 然后称取 5 ~ 10 g 样品置于具盖容器中, 于 105°C 下烘干, 计算样品含水率, 根据含水率计算 1 g 干固体所需淤泥样品质量, 最后采用 Tessier 法进行形态分离.

收稿日期: 2010-01-18

基金项目: 水利部公益性行业科研专项(200801065, 200701045) 国家自然科学基金(50979028) 海洋公益性行业科研专项(200705006)

作者简介: 包建平(1983—), 男, 江苏宜兴人, 硕士研究生, 主要从事河道淤泥处理研究. E-mail: smalllbao@163.com

d. 淤泥样品中重金属的浸出毒性试验参照文献[12]中的方法进行. 根据样品的含水率,按液固比为 10 L:1 kg 计算出所需浸提剂的体积,加入浸出液进行振荡浸出.

1.3 重金属元素分析

采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)分析样品中 Cd,Cr,Cu,Ni,Pb 和 Zn 6 种元素的质量分数.

2 试验结果与分析

2.1 污染淤泥的理化特性及重金属赋存形态分布

实测结果表明 淤泥 pH 为 7.3 ,含水率和有机质质量分数分别为 61.5%和 12.7% 淤泥中 Cd,Cr,Cu,Ni, Pb 和 Zn 的含量分别为 12.39,396.34,1272.39,280.71,80.07 和 782.01 mg/kg. 由于我国尚无污染底泥环境质量标准,考虑到淤泥拟进行土地处理的具体情况,套用 GB15618—1995《土壤环境质量标准》^[13] 规定的二级标准(土壤中 Cd,Cr,Cu,Ni,Pb 和 Zn 的含量应分别小于或等于 0.30,200.00,100.00,50.00, 300.00 和 250.00 mg/kg)进行对比分析. 对比结果表明,该城市运河淤泥除 Pb 外,其他几种主要重金属 Cd,Cr,Cu,Ni 和 Zn 含量的实测值均超过了 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》^[13] 规定的二级标准值,其中 Cd 和 Cu 含量的实测值是标准值的 10 倍以上,Cr,Ni 和 Zn 含量的实测值也都大大超过标准值. 可以认为,清淤产生的淤泥不通过无害化处理,是难以作为土地利用材料进行使用的.

一般认为,Fr. 1 和 Fr. 2 重金属与固相物质(土壤或者淤泥)的结合能力较弱,极易释放为游离态的金属离子而被生物直接利用,其稳定性较差,污染风险也较大. Fr. 3 和 Fr. 4 重金属则会由于存在环境的改变(如淤泥的 pH、Eh、氧化还原条件和微生物作用等)而从淤泥中释放被生物间接利用. Fr. 5 重金属被禁锢于矿物(如石英等)中,其迁移性很小,很难被生物利用^[14]. 由此可知,5 种形态重金属的迁移性和生物可利用性(E)由强到弱的顺序为: $E_{Fr.1} > E_{Fr.2} > E_{Fr.3} > E_{Fr.4} > E_{Fr.5}$. 因此,将重金属的前 3 种形态称为非稳定态,后 2 种形态称为稳定态. 实测污染淤泥中重金属赋存形态分布见表 1.

由表 1 可见,不同重金属在污染淤泥中的赋存形态存在较大差异. 对 Cd 和 Cu 而言,Cd 质量分数超标严重,且 65% 左右为非稳定态; Cu 质量分数很高,但其稳定态质量分数也很高,达到 99%. 在 Cr,Ni 和 Zn 3 种重金属中,Cr 的稳定态质量分数为 50% 左右,而 Ni 和 Zn 的稳定态质量分数较低,均为 35% 左右. Pb 不但质量分数低,稳定态的质量分数也高. 在该城市运河淤泥中,Cu 和 Pb 主要以稳定态赋存,而 Cd,Ni 和 Zn 则主要以非稳定态赋存.

2.2 固化淤泥中重金属形态分布

固化处理后淤泥中重金属形态的测定结果见表 2. 淤泥经固化处理后,其中的重金属赋存形态均发生了改变. 由表 2 可以看出,6 种重金属都表现出稳定态质量分数增加的趋势. 对超标严重的 Cd 和 Cu,尤其是非稳定态质量分数较高的 Cd 而言,稳定态质量分数的增加尤为明显. 对稳定态质量分数较低的 Ni 和 Zn 而言,稳定态的质量分数也由原来的 35% 左右变为 60% 以上.

为了了解固化过程中重金属形态的变化规律,将固化前后各种形态的质量分数进行了比较,结果见表 3. 对超标严重、非稳定态质量分数较高的 Cd 而言,主要变化是 Fr. 2 的质量分数减少,Fr. 4 和 Fr. 5 的质量分数增加,其增减量基本平衡,可以认为,固化过程中 Cd 的 Fr. 2 转变成 Fr. 4 和 Fr. 5. 而对超标严重但本来稳定态质量分数就很高的 Cu 而言,形态变化不明显,稳定态质量分数稍有增加. Zn 则表现出与 Cd 较为相近的变化规律,主要是 Zn 的 Fr. 2 转变成 Fr. 4 和 Fr. 5,只是转变量较 Cd 稍小. Cr 和 Ni 主要表现为 Fr. 3 的质量分数

表 1 淤泥中重金属赋存形态分布

Table 1 Form distribution of heavy metals in sludge %						
重金属形态	$w(Cd)$	$w(Cr)$	$w(Cu)$	$w(Ni)$	$w(Pb)$	$w(Zn)$
Fr. 1	3.15	3.76	0.02	10.94	0.54	1.48
Fr. 2	34.74	2.15	0.02	12.69	4.59	24.18
Fr. 3	26.95	43.77	1.05	41.28	30.18	37.55
Fr. 4	20.42	23.70	86.89	28.06	14.16	29.33
Fr. 5	14.74	26.61	12.02	7.03	50.53	7.45

注: $w(Cd)$, $w(Cr)$, $w(Cu)$, $w(Ni)$, $w(Pb)$ 和 $w(Zn)$ 分别表示 Cd,Cr,Cu,Ni,Pb 和 Zn 的质量分数.

表 2 固化淤泥重金属赋存形态分布

Table 2 Form distribution of heavy metals in solidified sludge %						
重金属形态	$w(Cd)$	$w(Cr)$	$w(Cu)$	$w(Ni)$	$w(Pb)$	$w(Zn)$
Fr. 1	6.91	0.82	0.01	6.25	0.40	0.05
Fr. 2	4.14	0.24	0.01	3.96	0.13	1.38
Fr. 3	22.56	15.25	0.01	22.73	27.57	37.41
Fr. 4	37.31	31.52	84.91	43.94	14.71	47.69
Fr. 5	29.08	52.17	15.05	23.13	57.20	13.47

减少以及 Fr. 4 和 Fr. 5 质量分数的增加,Cr 的 Fr. 5 质量分数增加尤为明显,可以达到 25% 以上.对本来质量分数较低的 Pb 而言,Fr. 5 质量分数也明显增加.

淤泥经过固化处理后,重金属形态由非稳定态向稳定态转化,主要原因是 经过固化处理后,淤泥基质的 pH 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.

2.3 固化前后重金属浸出毒性的变化

首先对原泥的重金属浸出毒性进行了测定, 的质量分数. 测定结果见表 4. 由于我国尚无污染底泥中重金属浸出的环境质量标准,考虑到淤泥拟进行土地处理的具体情况,采用 GB 5085.3—1996《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》^[15] 对原泥中重金属的浸出状况进行判别. 判别结果表明,除 Pb 的浸出量不超标以外,其他 5 种重金属的浸出量均已达到危险废物的标准,超标量达到 2 ~ 3 倍,故该城市运河的淤泥属于危险废物.

表 4 固化前后重金属浸出量与文献[15]中浸出毒性标准值的对比

Table 4 Comparison between leaching contents of heavy metals in sludge before and after solidification and those in Reference [15]																		mg/L
Cd			Cr			Cu			Ni			Pb			Zn			
固化前 浸出量	固化后 浸出量	浸出毒性 标准值 ^[15]	固化前 浸出量	固化后 浸出量	浸出毒性 标准值 ^[15]	固化前 浸出量	固化后 浸出量	浸出毒性 标准值 ^[15]	固化前 浸出量	固化后 浸出量	浸出毒性 标准值 ^[15]	固化前 浸出量	固化后 浸出量	浸出毒性 标准值 ^[15]	固化前 浸出量	固化后 浸出量	浸出毒性 标准值 ^[15]	
0.75	0.13	≤0.30	3.288	0.18	≤10.00	128.10	10.20	≤50.00	36.11	10.86	≤10.00	1.97	2.05	≤3.00	115.10	19.30	50.00	

采用文献[13]标准以重金属含量进行评价时,6 种重金属含量的超标倍率差距很大,分布在 1.9 ~ 41.3 之间,而采用文献[15]标准以浸出量进行评价时,超标倍率分布在 2.0 ~ 3.0 之间,各种金属之间的差异有所减小.但从浸出量的绝对值排序与重金属含量绝对值的排序来看,两者基本一致.这说明重金属浸出量与重金属含量之间有较为密切的关系.

经过固化处理后,除 Pb 的浸出量未发生变化以外,其他 5 种重金属的浸出量都大幅度降低,并且都能够降到浸出毒性标准值^[15] 以下.可以认为,固化淤泥可作为一般废物进行处理.从这一结果也可以看出,固化本身起到了无害化处理的效果.

2.4 重金属形态变化与浸出毒性

淤泥固化并不能够减少重金属的含量,但能够改变重金属的形态而使其形态更加稳定.为了解形态和浸出量的关系,将固化前后的形态和浸出率进行了对比,结果见表 5.

表 5 重金属非稳定态质量分数和浸出率

Table 5 Unstable mass percentages and leaching ratios of heavy metals in sludge												%
Cd				Cr				Cu				
固化前		固化后		固化前		固化后		固化前		固化后		
非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	
64.81	6.12	33.62	1.12	49.72	0.84	16.31	0.15	1.14	10.13	0.12	0.91	
Ni				Pb				Zn				
固化前		固化后		固化前		固化后		固化前		固化后		
非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	非稳定态 质量分数	浸出率	
64.93	12.92	32.10	4.12	35.01	2.51	28.12	2.81	63.22	14.73	38.81	2.72	

从浸出率来看,原泥中重金属的非稳定态质量分数并不直接决定浸出率的高低.在这一规律上,Cu 的表现最为直接,虽然其非稳定态质量分数只有 1% 左右,但浸出率可以达到 12%,至少有 11% 稳定态的 Cu 参与了浸出,说明不同重金属的同一种形态,其浸出的难易程度会有所不同.但是,对同一种重金属而言,随着稳定态质量分数的增加,浸出率会明显降低.可以认为,固化过程使重金属的非稳定态向稳定态转化,从而减少了浸出率.

由于浸出试验使用了酸性浸提剂,不同重金属在酸性条件下的活性不同,其浸出率也出现了差异.即使在这种酸性环境下,固化促使重金属稳定态质量分数增加而使浸出率降低的趋势也很明显.当然,不同重金属的固化作用存在差异,对 Cu 来说,稳定态质量分数增加不明显,浸出率却得到明显的降低,说明固化剂对重金属的稳定化作用主要体现在改变其形态,使重金属的非稳定态向稳定态转化上,但在其他方面也有体现,如固化剂对重金属的包裹作用、淤泥基质 pH 的增大增强了对酸性溶浸提液的缓冲能力等.此外,固化后 Pb 的浸出浓度略有增加.产生此现象的原因可能有 2 个:固化处理过程中 Pb 的稳定态质量分数增加不明显.碱性条件下固化剂水化反应产生的 C-S-H(水化硅酸钙)对 Pb^{2+} 有很好的吸附作用^[16],但在酸性浸出条件下,这种吸附作用被破坏.

3 结 论

a. 本次研究的城市运河淤泥重金属超标严重,但经过固化处理后,淤泥中重金属浸出量和浸出率都得到明显下降,浸出量可从超标 2~3 倍降低到标准值以内,说明固化剂对淤泥中的重金属有很好的稳定化效果.

b. 对淤泥添加固化剂进行固化处理后,淤泥中重金属赋存的形态发生改变,由迁移性强的非稳定态向迁移性弱的稳定态转化,稳定态重金属质量分数得到增加,尤其是对于超标严重、非稳定态质量分数较大的 Cd 而言,稳定态质量分数的增加尤为明显.

c. 固化淤泥中重金属浸出量的减少与稳定态含量的增加有着明显的关系,但不同重金属这种表现强弱不同.可以认为,固化除增加了重金属的稳定态含量以外,还具有其他抑制浸出的作用.

参考文献:

- [1] 阿伦 R J, 贝尔 A J. 水和沉积物中有毒污染物评估[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 13-140.
- [2] BLOM G, WINKELS H J. Modeling sediment accumulation and dispersion of contaminants in IJsselmeer (the Netherlands) [J]. Water Science Technology, 1998, 37(6/7): 17-24.
- [3] 李玉华, 吕炳南, 张景成, 等. 河底淤泥固化处理及相关试验[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32(6): 66-69. (LI Yu-hua, LU Bing-nan, ZHANG Jing-cheng, et al. The treatment of solidifying river bed silt and correlative examination [J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture, 1999, 32(6): 66-69. (in Chinese))
- [4] 何俊志. 水泥固化废弃物中有害金属离子的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2007.
- [5] 李磊, 朱伟, 赵建, 等. 西五里湖疏浚底泥资源化处理的二次污染问题研究[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2005, 33(2): 127-130. (LI Lei, ZHU Wei, ZHAO Jian, et al. Research of secondary pollution induced by reutilization of dredged sediment from west Wulihu Lake [J]. Journal of Hohai University: Natural Sciences, 2005, 33(2): 127-130. (in Chinese))
- [6] ALONSO A E, CALLEJON M M, JIMENEZ S C, et al. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants [J]. Chemosphere, 2002, 47(7): 765-775.
- [7] 吴芳, 罗爱平, 李楠. 含重金属水处理污泥的固化和浸出毒性研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(12): 40-43. (WU Fang, LUO Ai-ping, LI Nan. Experimental study on solidification and soaking test of sewage sludge containing heavy metal ion [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(12): 40-43. (in Chinese))
- [8] 朱萍, 李晓晨, 马海涛, 等. 污泥中重金属形态分布与可浸出性的相关性研究[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2007, 35(2): 121-124. (ZHU Ping, LI Xiao-chen, MA Hai-tao, et al. Correlation between chemical forms and leachability of heavy metals in sludge samples [J]. Journal of Hohai University: Natural Sciences, 2007, 35(2): 121-124. (in Chinese))
- [9] BARNA R, SANCHEZ F, MOSZKOWICZ P, et al. Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 52(2/3): 287-310.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 231-235.
- [11] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSEON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical

Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.

[12] HJ/T300—2007 固体废弃物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法[S].

[13] GB15618—1995 土壤环境质量标准[S].

[14] 金相灿. 沉淀物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 132-135.

[15] GB5085.3—1996 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S].

[16] 蓝俊康, 王焰新. 利用复合水泥固化 Pb^{2+} 的机理探讨[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(4): 10-15. (LAN Jun-kang, WANG Yan-xin. Mechanisms of Pb^{2+} solidified by composite cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005, 24(4): 10-15. (in Chinese))

Stabilization effect of heavy metals in solidified sludge

BAO Jian-ping¹, ZHU Wei^{1, 2}, WANG Shun-cai¹, ZHANG Chun-lei¹

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China ;

2. National Engineering Researching Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract : The solidification tests on the sludge polluted by heavy metals were performed by adding curing agent of 100 kg/m³. On such a basis, the contents of heavy metals of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the original sludge as well as their form distributions before and after solidification were studied. The hazardness leaching tests on the original sludge and the solidified sludge were carried out. The test results show that the forms of heavy metals change during the solidification of the sludge, and the stable mass percentages increase to some extent. The heavy metals of Cd, Cr, Cu, Ni and Zn are well stabilized, and their leaching amount and leaching ratio obviously decrease and meet the requirements. The stabilization effect of the curing agent on the heavy metals is realized by changing the form distribution of the heavy metals and further improving their transformation of unstable state into stable one, and it may be also realized by other ways.

Key words : sludge ; heavy metal ; solidification ; form distribution ; leaching