

超声波对底泥中腐殖酸的分解作用

张春雷,陈凤兰,宋怀辉,李晓东

(河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098)

摘要 针对超声波对污染底泥中腐殖酸的作用,研究超声波作用时间、作用功率、底泥水土质量比、腐殖酸初始质量分数等影响因素对超声波作用下腐殖酸的分解规律。结果表明,超声波可以促进底泥中腐殖酸的分解,被分解的腐殖酸主要是土颗粒结合态的腐殖酸。超声作用会促进孔隙水中腐殖酸质量分数的增加,但随着超声波的继续作用,孔隙水中的腐殖酸会逐渐被分解。在一定的超声波功率范围内,超声波功率对腐殖酸的分解影响不明显,泥浆的水土质量比越大对底泥中腐殖酸的去除越有利。在实际工程应用中应以小功率、长时间、高水土质量比的超声条件组合才能取得较好的效果。

关键词 超声波;底泥;腐殖酸;分解

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2010)02-0070-04

Decomposition of humic acid in dredged sediment under ultrasound treatment

ZHANG Chun-lei, CHEN Feng-lan, SONG Huai-hui, LI Xiao-dong

(Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract : In order to examine the effect of ultrasound on the humic acid (HA) in dredged sediment, the factors of ultrasound action time, power, water to soil mass ratio, and initial HA content in the decomposition properties of HA were studied. Test results showed that ultrasound could expedite decomposition of the HA in sediment, and the decomposed parts were mainly bound by soil particles. The HA content in pore water increased, at first, under ultrasound treatment, but it decreased as the ultrasound treatment continued due to composition. The ultrasound power had no obvious effect on the decomposition of HA up to a certain power value. The larger the water to soil mass ratio was, the more beneficial it was to HA decomposition. In practice, low power, a long duration, and a high water to soil mass ratio could achieve greater HA elimination.

Key words : ultrasound; sediment; humic acid; decomposition

在河湖的治理工程中,底泥清淤已经成为水质改善的常用内源去除手段。而在底泥中通常含有大量的有机质,如杭州西湖底泥中的有机质达到 25.53%^[1],云南滇池底泥中的有机质约为 8%^[2]。有机质在底泥中经微生物作用,很快就会分解为腐殖质^[3],而腐殖质的主要成分为稳定状态的腐殖酸。为了减少疏浚底泥的占地并将其转化为土资源进行再生利用,固化资源化方法以其处理效果好、处理成

本低的优点,已经在国内众多的底泥处理工程中得到应用^[4]。然而在对底泥进行固化处理时,腐殖酸的存在会显著降低固化处理的效果,根据朱伟等^[5]的研究,当腐殖酸质量分数小于 3.62% 时,腐殖酸的增加使底泥的固化效果呈直线下降趋势,当腐殖酸质量分数高于 3.62% 时,固化处理的效果就变得非常差。因此,如何降低底泥中的腐殖酸质量分数是影响底泥固化资源化处理的关键问题。

基金项目:水利部公益性行业科研专项(200701045,200801065);海洋公益性行业科研专项(200705006);河海大学自然科学基金(2008427611)

作者简介:张春雷(1978—),男,讲师,博士,从事固体废弃物控制方面的教学和科研工作。E-mail: chunleizhang@hhu.edu.cn

针对底泥中有机质的去除,笔者根据超声空化对有机质的作用原理,探索利用超声波作为底泥中有机质的去除工具。目前超声波已经在污水和污泥的处理中得到较多的研究和应用^[6-7],还被用来处理污染土壤和污染底泥中的重金属和难降解有毒有机污染物^[8-9],也有对水中天然有机质作用的研究报道^[10-11],但是对于底泥中有机质的去除效果的研究还未见报道。笔者利用腐殖酸作为有机质掺加到底泥中,采用室内试验的方法研究超声波功率、超声波作用时间、泥浆水土质量比以及腐殖酸初始质量分数对腐殖酸去除效果的影响。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验用的底泥采自深圳大鹏湾,其物理化学指标:干基含水率为65.7%,土颗粒比重为2.74,容重为14.6 kN/m³,大于75 μm 颗粒质量分数为6%,5~75 μm颗粒质量分数为60%,小于5 μm 颗粒质量分数为34%,孔隙水中TC、IC、TOC的质量浓度分别为17.91 mg/L、4.48 mg/L、13.43 mg/L,干泥中TC、IC、TOC的质量分数分别为1.18%、0.95%、0.23%,由于底泥中初始的有机质质量分数较小,采用人工添加腐殖酸的方法来配制含有机质底泥。采用的腐殖酸为化学纯黑褐色粉末,分子式为C₉H₉NO₆,分子量为227.17。底泥颗粒主要为粉粒和粘粒(占94%),粗颗粒的质量分数较小。

1.2 试验方法

本研究主要考虑超声波作用时间、超声波作用功率、底泥水土质量比、腐殖酸质量分数(腐殖酸质量/干泥质量)4个因素的影响,试验方案见表1。试验前按照表1中腐殖酸质量分数和水土质量比,在底泥中加入腐殖酸溶液,调整成不同腐殖酸和水土质量比的泥浆,搅拌20 min使其充分混合后,放在阴凉处密封放置3 d以上,每次试验取样前搅拌均匀。

表1 试验方案

超声波作用时间/min	超声波作用功率/W	水土质量比	腐殖酸质量分数/%
10、20、30、40	760	10	7
10	190、380、570	10	3
10	760	20、30、40	5
10	760	10	1、3、5

根据试验设计配比,每次取200 g调配好的泥浆,放入500 mL烧杯中供超声波作用。超声波发射仪采用宁波新芝生物科技股份有限公司生产的JY98-III型超声波细胞粉碎机(最大功率为950 W、频率为21~25 kHz),参数设置为温度25℃、振幅15 μm、作用时间3 s、间歇时间1 s。设置完成后,将烧杯

置于超声波隔音箱中,插入超声波探针至液面下20 mm,设定不同的超声时间和超声功率进行处理。超声结束后,拔出探针,从隔音箱中取出烧杯,接下来将烧杯静置24 h,取出上清液和风干底泥采用岛津TOC-V_{CPN}(带SSM-5000)仪器分别分析水样和干泥中TC和IC的质量分数,二者之差即为TOC质量分数,笔者用TOC指标来反映腐殖酸质量分数的变化。

2 超声波作用时间的影响

干泥和孔隙水中TOC质量分数随超声波作用时间的变化如图1所示。由图1可见,随着超声波作用时间的增加,干泥中的TOC质量分数呈直线下降趋势,表明随着超声波作用时间的增加,颗粒吸附的腐殖酸质量分数直线减少。而孔隙水中TOC的质量分数在超声波作用25 min之前随时间的增加而增加,表明在超声波作用的前期阶段时,颗粒上的腐殖酸一部分会进入到孔隙水中。当作用时间超过25 min以后,孔隙水中的TOC质量分数也开始下降,这表明随着超声波作用时间的增加,孔隙水中的腐殖酸也被分解掉。对底泥和孔隙水中的TOC总去除率随超声时间的变化进行分析,结果见图2。由图2可见,随着超声时间的延长,总的腐殖酸去除率呈线性增加趋势。根据超声波空化作用的原理,在泥浆中局部会产生5 000℃的温度和500个大气压的压力^[12],在这样的条件下,会对有机质产生热解

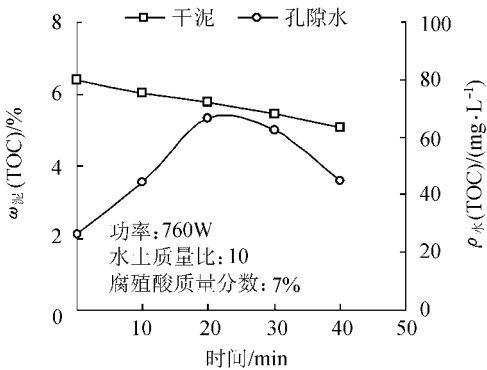


图1 TOC随超声波作用时间的变化

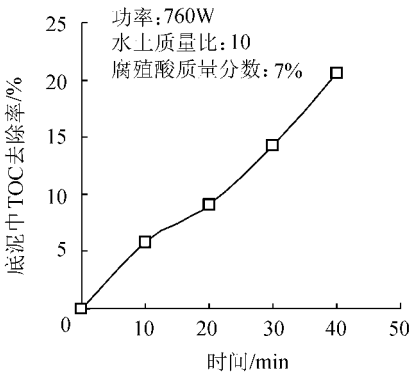


图2 底泥中TOC去除率随超声波作用时间的变化

和氧化作用^[10],底泥中腐殖酸的超声分解符合一级反应动力学方程,回归系数达到 0.99。当超声波作用 40 min 时,TOC 的去除率呈线性增长的趋势,在进一步的研究中还需要对更长的超声波作用时间进行试验,以找到最佳的超声波作用时间。

3 超声波作用功率的影响

超声功率是指单位时间内通过垂直于声传播方向单位面积的平均声能量,笔者对 190 W、380 W、570 W 和 760 W 4 个功率作用下超声波对底泥中有机质的作用效果进行试验,结果如图 3 所示。由图 3 可见,在 4 种超声波功率下干泥的 TOC 质量分数几乎不变,孔隙水中的 TOC 在 570 W 以前也几乎不变,在功率高于 570 W 以后稍有增长。这一现象表明超声功率增大对有机质的分解作用不显著。陈伟^[13]的研究发现,超声功率对降解效果的影响与有机物的性质有关,声功率对疏水性、易挥发的有机物的降解影响较小,但对亲水性、难挥发的有机物的降解率影响较大,而底泥中大量含有的腐殖酸、富里酸等腐殖质都属于疏水性难降解有机质,因此超声功率对其分解影响不大。在实际工程应用中应以小功率、长时间的作用会取得较好的去除效果,同时采用小的功率也会节省电能。

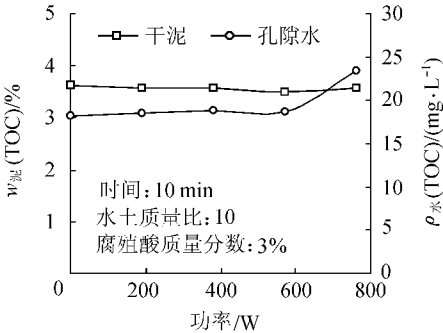


图 3 TOC 随超声波功率的变化

4 底泥水土质量比的影响

泥浆的浓度会影响超声波空化作用的效果,对水土质量比分别为 10、20、30 和 40 的 4 种泥浆下超声波对有机质的去除效果进行试验,结果见图 4。由图 4 可见,随着水土质量比的增加,干泥中 TOC 的去除量在增加,而孔隙水中的 TOC 质量浓度普遍高于超声波作用前,但是随着水土质量比的增加,孔隙水中 TOC 质量浓度越来越接近于超声波作用前。由图 5 可见,底泥中腐殖酸的去除率随水土质量比的增大在水土质量比小于 20 之前变化不大,当水土质量比超过 20 以后,TOC 去除率随水土质量比的增加而快速增长,表明泥浆越稀越有利于腐殖酸的分解。

但是过量的水分会使需要处理的尾水量增大,因此在实际应用中应根据实际条件选用较高含水量的泥浆。

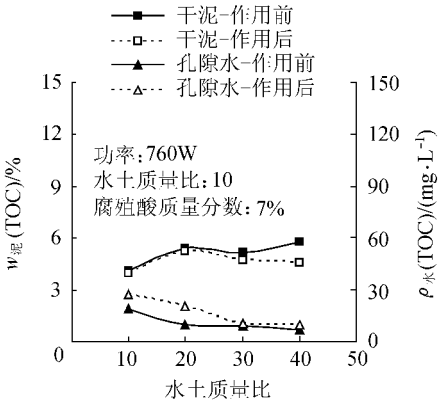


图 4 TOC 随水土质量比的变化

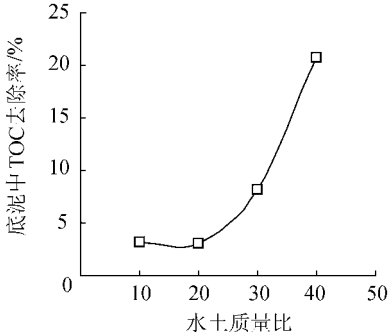


图 5 底泥中 TOC 的去除率随水土质量比的变化

5 腐殖酸质量分数的影响

对 4 种不同腐殖酸质量分数情况下经过超声波作用前后 TOC 的变化量进行分析,结果如图 6 所示。由图 6 可见,当腐殖酸初始质量分数为 3% 时干泥中的 TOC 达到最大,当腐殖酸质量分数高于 5% 时,就没有去除效果。而孔隙水中 TOC 的去除效果随腐殖酸初始质量分数几乎没有变化。目前关于溶液中污染物初始浓度对超声降解反应的影响,不同研究者有不同的结论,文献^[14-15]认为有机物降解速度随溶液初始浓度的升高而下降,文献^[16]

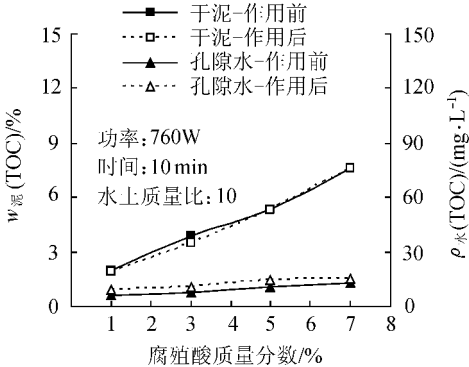


图 6 TOC 质量分数随腐殖酸质量分数的变化

发现有机物的降解速度随溶液初始浓度的升高而增大,还有研究表明,溶液的初始浓度对反应速度影响不大^[17]。对底泥中腐殖酸浓度对超声波分解的影响还需要进行深入的研究。

6 结 论

- a. 超声波可以促进底泥中腐殖酸的分解,分解部分主要是土颗粒结合态的腐殖酸,底泥中腐殖酸的超声分解符合一级反应动力学方程。
- b. 在超声波作用下,干泥中的腐殖酸质量分数会减小,孔隙水中的质量分数会增大,随着超声波作用的加强,孔隙水中的腐殖酸也逐渐被分解。
- c. 在一定的超声波功率范围内,超声波功率对腐殖酸的分解影响不明显,泥浆的水土质量比越大对底泥中腐殖酸的去除越有利,腐殖酸浓度较低时,超声波的作用效果比较明显。
- d. 在实际工程应用中应以小功率、长时间、高水土质量比的超声条件组合才能取得较好的效果。

参考文献：

[1] 朱本岳,朱荫湄. 西湖底泥加工复混肥的研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(3): 175-176.

[2] 彭丹,金峰,吕俊杰,等. 滇池底泥中有机质的分布状况研究[J]. 土壤, 2004, 36(5): 568-572.

[3] SCHNITZER M, KHAN S U. Humic substances in the environmen[M]. New York :MARCEL DEKKER. INC, 1972.

[4] 张春雷,朱伟,李磊,等. 湖泊疏浚泥固化筑堤现场试验研究[J]. 中国港湾建设, 2007 (1): 27-29.

[5] 朱伟,曾科林,张春雷. 淤泥固化处理中有机物成分的影响[J]. 岩土力学, 2008, 29(1): 33-36.

[6] KHANAL S K, GREWELL D, SUNG S, et al. Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment :a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007, 37(4): 277-313.

[7] 朱昌平,黄波,倪才华,等. 功率超声的声学参数对废水处理效果的影响[J]. 水资源保护, 2008, 24(3): 57-61, 65.

[8] CHOWDHURY P, VIRARAGHAVAN T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes :a review[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(8): 2474-2492.

[9] MEEGODA J N, PERERA R. Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 85(1-2): 73-89.

[10] 张胜华,靳慧征,张奎. 超声空化作用于水中天然有机质特性研究[J]. 声学技术, 2008, 27(3): 365-368.

[11] OLSON T M, BARBIER P F. Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone[J]. Water Research, 1994, 28(6): 1383-1391.

[12] SUSLICK K S. Sonochemistry[J]. Science, 1990, 247 :1439-1445.

[13] 陈伟. 超声辐射降解水中有机污染物的研究[D]. 上海 : 同济大学, 1999.

[14] DE VISSCHER A, VAN LANGENHOVE H, VAN EENOO P. Sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution : a product study[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4(2): 145-151.

[15] DE VISSCHER A, VAN EENOO P, DRIJVERS D, et al. Kinetic model for the sonochemical degradation of monocyclic aromatic compounds in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(28): 11636-11642.

[16] BHATNAGAR A, CHEUNG H M. Sonochemical destruction of chlorinated C1 and C2 volatile organic compounds in dilute aqueous solution[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(8): 1481-1486.

[17] SHIRGAONKAR I Z, PANDIT A B. Degradation of aqueous solution of potassium iodide and sodium cyanide in the presence of carbon tetrachloride[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4(3): 245-53.

(收稿日期: 2009-07-01 编辑: 徐 娟)

联合国秘书长 2010 年世界水日致辞

水是生命之源,也是维系地球上所有生命的纽带。水直接关系到我们联合国的各项目标:改善孕产妇和儿童健康,提高预期寿命,增强妇女力量,粮食安全,可持续发展,以及适应和减缓气候变化。正是因为认识到这些联系才宣布 2005 ~ 2015 年为“生命之水”国际行动十年。

我们不可缺少的水资源确实具有巨大的复原力,但它们越来越脆弱也日趋受到威胁。不断增长的人口对食物、原材料和能源用水的需求与大自然本身对维持濒危生态系统和继续提供我们赖以生存的服务的水量需求之间竞争日趋激烈。人类每天都向世界各水系中倾倒千百万吨未经处理的污水以及工业和农业废物。清洁饮水已经成为稀缺资源,而且随着气候变化的到来将变得更加稀缺。穷人将首当其冲地受到污染、缺水和缺乏适当卫生条件的影响。

今年世界水日的主题是“保障清洁水源,创造健康世界”,强调水资源质量和数量都面临威胁。因饮用不卫生的水而死亡的人数超过了包括战争在内等一切形式暴力的死亡人数。这些死亡是对我们共同人性的侮辱,也破坏了许多国家充分发挥发展潜力的努力。

世界已掌握解决这些难题的专门技能,能够更好地管理水资源。水对于我们的所有发展目标都至关重要。现在,该国际行动十年已为期过半,我们期待今年举行千年发展目标首脑会议,让我们保护水资源并对之进行可持续管理,以增进穷人和弱势群体的利益,保护地球上的所有生命。

(本刊编辑部供稿)