

文章编号: 1000-7598 (2009) 05-1323-05

疏浚污泥资源化处理试验研究

杨媛媛¹, 胡黎明¹, Ange Nzihou², Nadia Yacoubi²

(1.清华大学 水利水电工程系 水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084; 2.阿尔比矿业学院, 法国 81000)

摘 要: 疏浚污泥的处理与处置是世界性的环保难题, 资源化处理技术的研究有重要的工程应用价值。通过化学处理技术, 在疏浚污泥中加入磷酸, 将其中的重金属转变成难溶的金属磷酸盐固化在处理产物中, 加入 FeCl_3 试剂与水作用, 改善处理后污泥的物理力学性质; 通过热处理技术大大降低有机物的含量, 使固体残留物无害化。研究了不同磷酸含量和不同 FeCl_3 含量对其物理力学和热学性质的影响。试验结果表明, 处理后的疏浚污泥污染物活性降低, 并有可能用作建筑材料。

关 键 词: 疏浚污泥; 重金属; 资源化; 建筑材料

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

Laboratory tests on valorization technique of dredged sediment

YANG Yuan-yuan¹, HU Li-ming¹, Ange Nzihou², Nadia Yacoubi²

(1. State Key Laboratory of Hydrosience and Engineering, Department of Hydraulic and Hydropower Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Ecole des Mines d'Albi, France 81000)

Abstract: The treatment and disposal of dredged sediment is one of the main environmental problems; and the valorization technique has potential application in engineering practice. By means of the proposed chemical treatment technology, heavy metals existing in dredged sediments can be chemically stabilized to insoluble metallic phosphates by adding H_3PO_4 ; the organic content can be remarkably reduced by thermal treatment; the physical property of treated sediment can be improved by adding FeCl_3 . The effect on the physical, mechanical and thermal properties of dredged sediment is investigated based on the laboratory tests on samples of different contents of additive reagent. The results show that the mobility of contaminant in dredged sediment is significantly decreased, and the treated sediment can be a kind of potential construction material.

Key words: dredged sediment; heavy metals; valorization; construction material

1 引 言

疏浚污泥是河流湖泊海洋经过疏浚处理后产生的固体沉淀物质, 其堆置处理会对环境产生污染, 是目前人类社会面临的主要固体废弃物之一。如何处理好这些疏浚污泥, 避免其造成二次污染, 是世界性的环保难题。

港口、航道的建设和维护工程一般会产生大量的疏浚污泥, 例如: 珠江三角洲地带每年产生的疏浚泥量达 $8\,000\text{ m}^3$ 左右; 在内陆河道、湖区以及海洋中每年也会产生大量的疏浚污泥^[1]。

污泥含水率高, 强度低, 含有毒、有害、难降解的有机物, 且含有病原菌、寄生虫(卵)及重金

属等污染物质。在 20 世纪 80 年代末, 当向海里倾倒污泥的传统方法被禁止后, 亟需找到一种新的处理处置疏浚污泥的方法。较早开始进行有毒有害污泥研究的国家主要有美国、加拿大、荷兰和德国, 一些以浓缩、降解、中和有毒污染物为目的的处理技术被发展起来^[2]。

疏浚直接堆放和排放易造成二次污染, 若能固化其中的有毒、有害物质, 改善其物理力学性质, 从而进行资源化利用, 即可降低处理成本, 收到良好的经济效益。本文工作围绕疏浚污泥的资源化处理技术, 采用化学及热处理方法, 固化污泥中的重金属, 研究处理过程中及处理后污泥的力学和热学性质, 研究资源化利用的可行性。

收稿日期: 2007-12-27

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-07-0480), 欧盟亚洲联系项目(No. CN /010 94-556)。

第一作者简介: 杨媛媛, 女, 1981 年生, 硕士, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。

通讯作者: 胡黎明, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 主要从事岩土工程和环境岩土工程教学和研究工作。E-mail: gehu@tsinghua.edu.cn

2 疏浚污泥处理技术

由于污泥含有大量氮、磷、多种微量元素和有机物等可利用成分,目前国内外学者进行的疏浚污泥资源性利用大多局限于堆肥农用。近年来,发达国家提出了将疏浚污泥进行固化处理后转化为土材料进行资源化利用的新技术,其基本流程是将污泥进行简单的脱水处理后焚烧,将焚烧后的焚烧灰作为建筑材料回收利用。焚烧是使污泥中的可燃成分在高温下充分燃烧,最终成为稳定的灰渣。污泥焚烧后可大大减量化,1 t 干污泥焚烧后大约产出 0.36 t 的灰渣^[3]。另外,污泥中所含有的重金属在高温下被氧化成稳定的氧化物,是制造陶粒、瓷砖等产品的优良原材料。近年来,焚烧法得到了较大的发展。但焚烧法也有它的缺点,例如:成本高,飞灰容易造成二次污染,焚烧灰含有重金属等。本文研究工作基于 Novosol 资源化技术,将污泥进行化学和干化处理固化其中的重金属后,再进行焚烧处理,使焚烧灰能够回收利用。

3 试验材料与试验方法

3.1 Novosol 处理技术

Novosol 处理技术是一种基于工业生态学方法的处理过程。一方面,固化污泥中的重金属分解了其中的有机物;另一方面,稳定处理后的污泥,将无害化的污泥重新应用于土木工程,主要是建材回用,如铺路、制砖等^[4]。Novosol 过程处理疏浚污泥主要分为 3 个部分:①化学处理,即利用 H_3PO_4 及其他化学药品与污泥混合,产生 H_2S 和 CO_2 气体以及金属磷酸盐和吸收重金属的重要物质 $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ ^[5],产生的气泡可以改变污泥的内部结构;②干化处理,也就是在恒温炉中进行对流干燥,使污泥损失大量的水分,气体的挥发导致微观孔隙的形成,干燥时间的长短主要取决于污泥的含水率;③热处理,将污泥在焚烧炉中高温下煅烧,在 500~700 °C 下煅烧时,金属磷酸盐转化为活动性较差的结晶混合物,有机物分解挥发,一部分转化为化合态的矿物质,重金属转化为更稳定的矿物

形式,并且难以被提取出来^[6]。热处理过程不仅降低了有机物的含量,同时也起到固化重金属,使固体残留物无害化的目的。

3.2 试验采用的污泥

本文试验采用的污泥为比利时 Vraimont 河的河底污泥,其含水率为 30%,包含有 Pb、As、Cr、Zn 等重金属污染物,同时也含有一些有机物,如碳酸盐、硫化物、腐植酸。

本文试验中制备的试样分别为:纯污泥试样,加入 3% H_3PO_4 的污泥试样,加入 3% H_3PO_4 和不同含量 $FeCl_3$ 的污泥试样,加入 5% H_3PO_4 的试样以及加入 5% H_3PO_4 和不同含量 $FeCl_3$ 的污泥试样。

3.3 试验内容

本文对化学处理后的疏浚污泥进行淋滤试验,分析其重金属污染物的活动性;对干化后污泥的物理和力学性质进行测试,分析不同试剂用量对其性质的影响;对焚烧处理后污泥的热学性质进行试验,研究其作为建筑材料回用的可行性。

本文试验工作在法国矿业大学环境工程研究中心完成,试验数据整理分析工作在清华大学完成。

4 试验成果与分析

4.1 污泥毒性特征淋滤试验

化学处理过程中产生的羟基磷灰石 ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) 具有良好的选择吸附性、化学稳定性和热稳定性,它的吸附作用源于特殊的微孔晶体结构,可以吸附重金属离子^[7]。加入 $FeCl_3$ 可以与污泥中的水反应,改善污泥的物理力学性质^[8-9]。

疏浚污泥经过 Novosol 过程处理后,可以通过 TCLP^[10] (toxicity characteristic leaching procedure, 毒性特征淋滤过程) 试验分析重金属的固化效果。对于纯污泥和经过 3%、5%、10% 磷酸处理的污泥分别在干燥和在 700 °C 下焚烧 3 h 后进行 TCLP 测试,结果列于表 1 中,并给出 TCLP 的毒性极限标准值。从表中可以看出,经过磷酸处理过的污泥不论在干燥或经过进一步焚烧后,各种重金属的含量基本能够满足 TCLP 对毒性极限值的限定。

表 1 TCLP 试验重金属含量测试结果
Table 1 TCLP test results for the dredged sediments

试样	干污泥的 TCLP 重金属含量/(mg/kg)							焚烧后污泥的 TCLP 重金属含量/(mg/kg)						
	Ca	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	pH 值	Ca	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	pH 值
纯污泥	12 734	6.2	1.8	1.1	1.3	273.0	4.2	14 560	6.0	0.5	12.5	1.6	38.16	4.1
3% H_3PO_4	10 282	2.8	0.5	1.3	0.6	130.4	3.9	7 756	2.4	0.4	5.5	1.4	74.60	3.9
5% H_3PO_4	10 334	4.0	0.3	1.4	0.7	126.2	3.8	5 326	6.2	0.3	2.4	1.8	66.60	3.7
10% H_3PO_4	10 444	4.8	1.1	1.8	1.4	202.8	3.2	2 654	3.8	0.1	0.9	1.8	35.40	3.5
TCLP 极限标准值									5.0	1.0	5.0	5.0	250.00	

4.2 污泥干化后的物理性质

经过第1步加入磷酸和 FeCl_3 化学处理后将污泥进行对流干燥, 测试干燥后试样的密度如图1所示。从图中可以看出, 对于含3%和5% H_3PO_4 的污泥试样, 随着 FeCl_3 含量的增加, 其试样密度不断降低, 且含3%和5% H_3PO_4 的试样密度相差不大, 但当 FeCl_3 含量为4%和5%时, 密度有一定提高, 这可能是由于试样中 H_3PO_4 和 FeCl_3 的一定配比关系, 导致与污泥反应较为强烈所致。

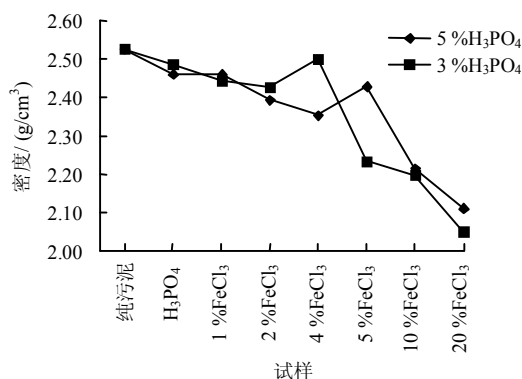


图1 干化后污泥试样密度

Fig.1 Density of dried sediment samples

4.3 污泥干化后的力学性质

污泥经过干化处理后需要进行堆放或运输, 需要了解其力学性质, 以便设计堆放场地或选择运输工具。通过对干化后污泥的力学性质试验, 可以得到不同的化学药品以及不同含量对处理后污泥力学性质的影响。本文主要研究 H_3PO_4 以及 FeCl_3 的含量对污泥力学性质的影响。

力学试验采用 Lloyd 破坏荷载测试试验设备, 可用于拉伸、压缩、从零负载开始的循环测试、聚合体测试以及结构分析等, 可测试单一材料或复合材料的物理力学性质。试验时可选择加载范围、拉伸范围、试验速度、试样的详情及数据统计分析的方法, 如计算平均值及标准偏差。本设备是一台测试材料大应变条件下力学性质的高精度试验机, 对污泥试样采用破坏试验模式, 材料的破坏点由加载力突然减小点确定。

试验研究了 H_3PO_4 含量对污泥力学性质的影响。在污泥中分别加入3%、5%和7%的 H_3PO_4 , 干燥后制成大小形状均相同的圆柱型试样进行加载直至破坏, 对比纯污泥试样, 结果如图2所示。可以看出, 随着 H_3PO_4 含量的增加, 试样的破坏强度不断降低。其原因主要有2个: 首先, 是因为当单纯加入 H_3PO_4 时, 产生的 H_2S 和 CO_2 气体使污泥内

部孔隙增加, 试样密度降低; 其次, 是由于 H_3PO_4 和一些有黏结作用的材料 (如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3) 发生反应, 降低了试样内部的结合力。

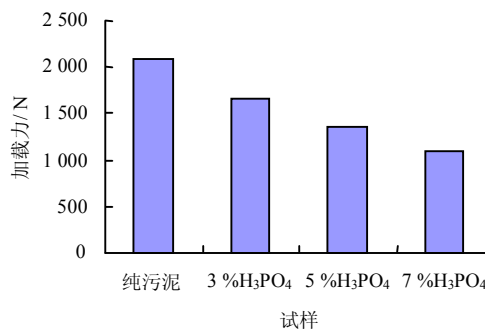


图2 不同含量 H_3PO_4 污泥试样的破坏荷载

Fig.2 Failure load of sediment samples with various contents of H_3PO_4

试验分析了 FeCl_3 对污泥力学性质的影响。化学处理时在污泥中加入 H_3PO_4 和 FeCl_3 , 混合均匀后进行对流干燥, 将干燥后的污泥制成圆柱型试样进行加载直至破坏。试样分别为纯污泥、含有3% H_3PO_4 和同时含有1%、2%、4% FeCl_3 的污泥试样 (含有3% H_3PO_4 的试样以下简称 P3), 力学试验的结果如图3所示。从图中可以看出, 除纯污泥试样外, 随着 FeCl_3 含量的增加, 污泥强度不断增加, 说明 FeCl_3 可以增加干化后污泥试样的破坏强度, 但纯污泥试样的破坏强度最高。

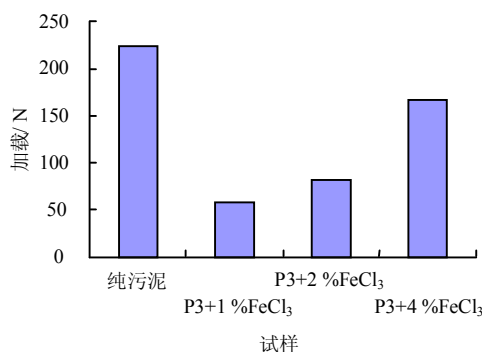
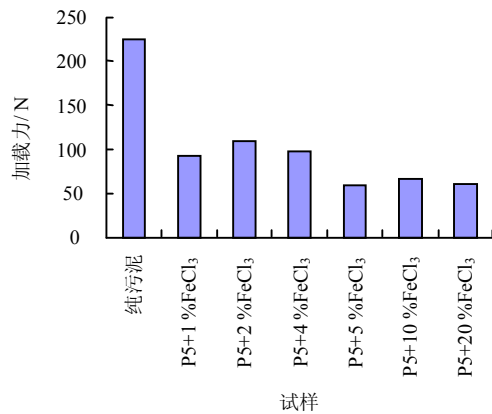


图3 不同含量 FeCl_3 的 P3 污泥试样的破坏荷载

Fig.3 Failure load of P3 sediment samples with various contents of FeCl_3

对于加入5% H_3PO_4 时不同含量 FeCl_3 的污泥试样 (含有5% H_3PO_4 的试样以下简称 P5), 加载至破坏后的力学试验结果如图4所示。当 FeCl_3 含量小于5%, FeCl_3 含量对污泥的破坏强度影响不大, 但当 FeCl_3 含量超过5%, 污泥破坏强度明显降低, 说明当化学药品与污泥混合时存在适当的配比关系, 一定的配比可使污泥破坏强度较大。

图4 不同含量 FeCl_3 的 P5 污泥试样破坏荷载Fig.4 Failure load of P5 sediment samples with various contents of FeCl_3

4.4 污泥焚烧后的热学性质

污泥焚烧后的焚烧灰想要作为建筑材料进行回收利用,主要是制砖,其热传导系数和热扩散系数是重要的热学参数。本文对污泥进行了热学性质试验。热学试验采用瞬态平面热源技术(transient plane source method, TPS),它是由瑞典 Chalmers 理工大学的 Silas Gustafsson 教授在热线法基础上发展起来的一项专利技术,采用具有热阻性的材料同时作为热源和温度传感器^[11],试验主要测得材料的 3 个热学参数:热传导系数 λ 、热扩散系数 α 、单位体积热量 ρC_p 。三者存在如下关系^[12]:

$$\alpha = \lambda / (\rho C_p)$$

式中: α 为热扩散系数 (mm^2/s); λ 为热传导系数 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$); ρ 为材料的密度 (kg/m^3); C_p 为材料的比热容 ($\text{MJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)。

试验测得污泥的热学性质结果如图 5 和图 6 所示。对于含有 3 % 和 5 % H_3PO_4 的污泥试样,不论 FeCl_3 含量多少,它们的热传导系数几乎相同,而热扩散系数也几乎相同(除含有 3 % H_3PO_4 和 4 % FeCl_3 的一个试验点外)。对比河砂与处理后污泥可知,其热扩散系数几乎相同,但污泥试样热传导系数远低于河砂,处理后的污泥是一种更好的保温隔热材料。若能代替河砂,与其他材料混合作为建筑材料,将会起到更好的保温效果。

由于热学性质是对污泥焚烧后的焚烧灰进行试验,所以本文还研究了密度对粉末状材料热导率的影响。对污泥试样(含有 5 % H_3PO_4 和 5 % FeCl_3)在不同密度下进行试验,结果如图 7 所示。

由试验结果可知,热传导系数会随着粉末状材料密度的增加单调增长^[13],这是由于空气的热传导系数小于该粉末状固体的热导率所致(空气在常温

下的热传导系数为 $0.025 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)。当粉末状材料密度增大,粉末颗粒之间变得更紧密而空气含量变少,粉末材料的平均热传导系数就会增加。

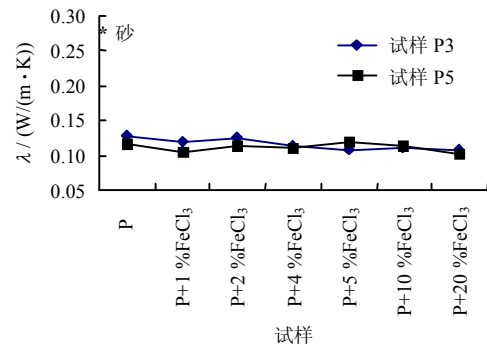


图5 不同污泥试样的热传导系数

Fig.5 Conductivity of treated sediments

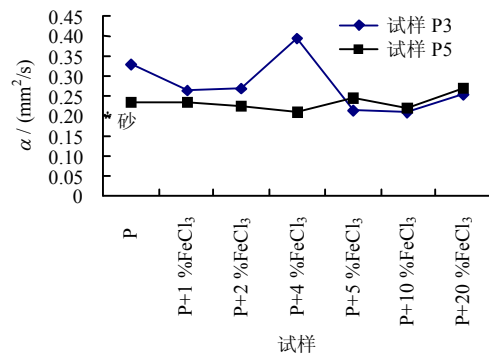


图6 不同污泥试样热扩散系数

Fig.6 Diffusivity of treated sediment samples

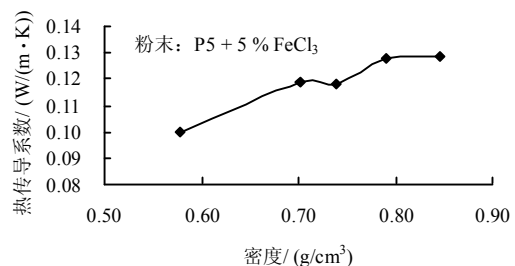


图7 热传导系数随密度变化曲线

Fig.7 Conductivity-Density curve of treated sediment

5 结 论

(1) 对于含 3 % 和 5 % H_3PO_4 的污泥试样,随着 FeCl_3 含量的增加试样密度不断降低,且 2 组试样密度相差不大。

(2) 对于含 3 % H_3PO_4 和同时含有 1 %、2 %、4 % FeCl_3 的污泥试样,随着 FeCl_3 含量的增加污泥破坏强度不断增加,但纯污泥试样破坏强度最高。对于加入 5 % H_3PO_4 的污泥试样,当 FeCl_3 含量达到或超过 5 %,污泥破坏强度明显降低。

(3) 对于含 3 % 和 5 % H_3PO_4 的污泥试样, 不论 FeCl_3 含量多少, 它们的热传导系数和热扩散系数几乎相同; 处理后污泥试样和河沙的热扩散系数几乎相同, 而污泥试样热传导系数远低于河沙, 所以处理后的污泥是一种更好的保温隔热材料。

(4) 在污泥试样中, FeCl_3 适当的配比关系会使污泥的密度、破坏强度以及热扩散系数达到最优值。针对本文试验材料, FeCl_3 的最优含量为 4 %~5 %。

(5) 处理后的污泥可能是一种优良的建筑材料。

参考文献

- [1] 余兰兰, 钟秦. 城市污泥的处置及资源化展望[J]. 环境检测管理与技术, 2006, 18(2): 32—34.
YU Lan-lan, ZHONG Qin. Disposal and reuse of sewage sludge[J]. **The Administration and Technique of Environmental Monitoring**, 2006, 18(2): 32—34.
- [2] 唐小辉, 赵力. 污泥处置国内外进展[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(3): 68—70.
TANG Xiao-hui, ZHAO Li. The development of sludge disposal strategy[J]. **Environmental Science and Management**, 2005, 30(3): 68—70.
- [3] 权进香. 城市污水处理厂污泥最终处置方式的探讨[J]. 科技情报开发与经济, 2006, 16(3): 275.
QUAN Jin-xiang. Probe into the ultimate sludge treating mode adopted by the urban sewage treatment plant[J]. **Sci.-Tech. Information Development & Economy**, 2006, 16(3): 275.
- [4] IRETSKAYA S, NZIHOU A, ZAHRAOUI C, et al. Metal leaching from MSW fly ash before and after chemical and thermal treatments[J]. **Environmental Progress**, 1999, 18(2): 144—148.
- [5] BOURNONVILLE B, NZIHOU A, SHARROCK P, et al. Stabilization of heavy metal containing dusts by reaction with phosphoric acid: study of the reactivity of fly ash[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2004, 116: 65—74.
- [6] NZIHOU A, BAILLIEZ S. Mechanisms of sintering of macroporous hydroxyapatite adsorbents[J]. **High Temperature Materials and Processes**, 2002, 21(5): 281—295.
- [7] BAILLIEZ S, NZIHOU A, BECHE E, et al. Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite adsorbent[J]. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B, Process Safety and Environmental Protection**, 2004, 82(B2): 175—180.
- [8] BAILLIEZ S, NZIHOU A. The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbents[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2004, 98: 141—152.
- [9] NZIHOU A, SHARROCK P. Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction[J]. **Waste Management**, 2002, 22: 235—239.
- [10] U.S. Environmental Protection Agency, METHOD 1311. Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) [S]. Washington D C: Environmental Protection Agency, 1994.
- [11] GUSTAFSSON S E. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials[J]. **Review of Scientific Instruments, American Institute of Physics**, 1991, 62(3): 797—804.
- [12] 何小瓦, 黄丽萍. 瞬态平面热源法热物理性能测量准确度和适用范围的标定[J]. 宇航计测技术, 2006, 26(4): 31—42.
HE Xiao-wa, HUANG Li-ping. Verification of the measurement accuracy and application range for tps method[J]. **Journal of Astronautic Metrology and Measurement**, 2006, 26(4): 31—42.
- [13] GUSTAVSSON M, KARAWACKI E, GUSTAFSSON S E. Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of thin samples from transient measurements by hot disk sensors[J]. **Review of Scientific Instruments, American Institute of Physics**, 1994, 65(12): 3856—3859.