

疏浚物去污染技术的研究进展*

黎晓霞 张珞平 叶 歆 杨春霖

摘 要 世界各国的沿海和内陆城市的河流湖泊以及海湾均需进行疏浚, 而如何安全经济地处理和处置疏浚物已成为迫切需要解决的难题。目前国外对疏浚物处理技术的研究已取得了一定的成果, 但大多数处理技术仍停留在实验室和中试阶段。文章综述了目前国外主要的 8 种疏浚物处理方法, 详细地介绍和评述了各方法的原理、特点、处理效率和优缺点, 并介绍了这些方法的发展动向和前景, 尤其是美国在处理疏浚物方面的研究现状和进展。

关键词 去污染技术; 疏浚物; 进展

疏浚物系指从湖泊、河流、港口和其他水体底部挖掘出的物质。多数的疏浚工程是为了保持或加深航道、锚地或靠泊区以保障船舶的通行安全, 少数用于其他用途。疏浚物中含有大量的城市、工业和港口污染物。长期以来, 疏浚物主要是通过两种方法进行处理。一种方法是吹填的方法, 就是在需要填方的地区修建围堰, 然后将疏浚物吹填在内的方法。另一种方法就是抛泥的方法, 一般是在特定的海域内设置倾倒入区, 将疏浚物运输至此倾倒入海洋。使用吹填处理的最大问题就是吹填用地问题, 吹填地基由于十分软弱, 在后期的开发使用时需要花费昂贵的地基处理费用; 另外吹填施工往往出现泥水向围堰外部扩散, 引起二次污染的问题。海洋抛泥的方法由于海洋倾倒入区大部分设置在河口、近海海域, 这些海域又大多是海洋捕捞、水产养殖、幼鱼幼虾保护和各类经济活动活跃的重要区域, 疏浚物的倾倒入会影响其他海洋资源的有效利用并可能对海洋环境造成危害, 因此疏浚物倾倒入与其他海洋活动及海洋环境保护之间的矛盾越来越突出。另外, 疏浚物海洋倾倒入面临着现有倾倒入区由于使用多年, 容量日趋饱和, 难以容纳未来大型工程疏浚物的倾倒入等问题。鉴于疏浚物海洋倾倒入及吹填造地高昂的处置成本以及产生的一系列环境问题, 国际上于 20 世纪 90 年代中、后期开始进行疏浚物去污染处理及其综合利用研究, 其中美国、加拿大、日本及欧洲各国等已经取得了一定的研究成果。目前, 国内的许多研究者主要集中在研究疏浚物海洋倾倒入对海洋环境的

影响, 而有关疏浚物去污染技术的研究尚未见报道, 本文介绍和评述了这方面的研究进展。

一、疏浚物去污染技术

根据疏浚泥的性质和目前国外疏浚物的处理情况, 常见的处理方法主要有物理分离法、稳定固化法、淋洗法、电渗析法、超声波降解法、浮选法、热解法、生物降解法等。

1. 物理分离法

物理分离法是用来去除含有高污染物的小颗粒物。该方法包括离心分离、絮凝、旋流分离、筛分和沉淀。旋流分离法是通过离心作用将大于 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 的较大颗粒从小颗粒中分离出来。筛分是将大于 1mm 的颗粒筛分出来。物理分离法的关键是将污染物集中在更小的体积上, 以便于更好地处理。

德国汉堡于 1993 年建立了大规模的 METHA (机械分离) 处理厂, 对疏浚物进行脱水 and 机械分离, 利用机械分离法把疏浚物分成两部分, 一部分为清洁沙子 ($d > 63 \mu\text{m}$), 另一部分为被污染的部分 ($d < 63 \mu\text{m}$), 该部分进行堆放处置。1995 年德国的 Detzner 等人研究了新的机械法处理疏浚物, 对疏浚物进行进一步的分离, 根据其泥样的分析结果, 污染物大部分富集在细小颗粒部分 ($d < 20 \mu\text{m}$)。该方法通过物理分离技术将疏浚物分成细小沙子部分 ($20 \sim 150 \mu\text{m}$) 和有害淤泥部分 ($d < 20 \mu\text{m}$)。该方法的主要程序和技术组成是: 用

*基金项目: 福建省科技重点项目(2004I001)。

旋流分离器以 20 μm 为界进行分离;用螺旋离心机以分离细小有机物;真空带过滤器使细小沙子脱水。

分离后细小沙子颗粒可作为建筑材料综合利用,淤泥部分采用填埋处置。该方法已经进行了实验室及中试试验,分离效果好。Detzner 等人在 1996 年 2 月决定建一个运用该方法处理的试验厂,试验厂的处理能力为 50 t/h。

经过物理分离法处理,大部分疏浚物可综合利用,既减少了占地又节省了资金。但是,由于绝大部分污染物富集在细小淤泥部分,该部分淤泥直接填埋易对周围环境造成有害影响。

2. 稳定固化法

稳定固化法是通过添加固化材料减少金属污染物的迁移。一般固化材料包括石灰、飞灰、水泥及其他化学材料。固化法适合处理砷、铅、铬和汞等重金属。对其他重金属如镉、铜、锌等的固化也可取得较好的效果。水泥和石灰作为固化材料处理疏浚物的效果好且费用低,其他含铁离子的固化材料也已进行了实验研究。德国 Muller 和 Pluquet 等人于 1994 年采用含铁离子的固化材料对不来梅港口的疏浚物进行实验室规模和中试规模的固化研究。五种固化材料分别选用红泥、自来水管厂的污泥、钢铁厂研磨铁后的废料、废弃的铁矿、废弃的钢弹。研究表明,红泥和自来水管厂的污泥处理效果最好,处理后的疏浚物用 NH_4NO_3 进行萃取,镉和锌的萃取量比处理前均减少了 50% 以上, DTPA (二乙基三胺五乙酸) 减少了 20%,说明固化处理能有效减少疏浚物中污染物的析出。但中试处理效果并不理想。红泥由于含有大量的铬和铝离子,增加了铬污染的风险,不宜使用。因此,当自来水管厂的污泥砷浓度很低时,自来水管厂的污泥最适合作为固化材料。

含水量、颗粒大小及砂砾会影响固化效果,除此之外,固化材料和疏浚物的混合程度也是处理的关键。目前,固化技术处理效果较好,但由于固化材料的加入导致体积增大 30%,增大了处置占地;另外,由于固化处理是可逆的,污染物有析出的可能性。

3. 淋洗法

淋洗技术是在污泥中加入淋洗液使污泥中的污染物溶解在淋洗液里,淋洗法最适用于结合较弱的金属化合物。可用的各种淋洗液有表面活性剂、螯合剂、硝酸、盐酸和硫酸等。理论上淋洗液可以循环使用。污泥淋洗费用约为 40~250 美元/t。通常,淋洗技术可有效处理粗糙颗粒中的污染物,但很难去除细小颗粒中的污染物。

美国 Biogenesis 公司采用机械和化学相结合的方法处理疏浚物。淋洗液由表面活性剂,螯合剂和氧化剂组成,采用高压喷射去除疏浚物中的无机和有机污染物。

螯合剂使重金属从疏浚物中溶解出来。有机污染物的去除是通过高压水射产生气泡使局部温度迅速增高从而破坏水里的有机污染物成分。可浮选的有机污染物在浮选槽中进行表面撇弃,残留在疏浚物中的重金属进行垃圾填埋。根据实验室结果可知,有机污染物的去除率达 90%,无机污染物的去除率为 70%。具体的去除效果与疏浚物污染物的组分有关。

处理的末端产品可以和腐殖酸、石灰和其他有机材料结合形成人造土壤,添加剂的增加使疏浚物中污染物的浓度被稀释,使得残留在疏浚物中得污染物浓度进一步降低,达到无危害的程度。

Biogenesis 公司的淋洗技术已进行了实验室和中试阶段,并准备开始进行大规模试验。

4. 电渗析法

电渗析是在直流电场的作用下,离子透过选择性离子交换膜而迁移,使带电离子从水溶液和其他不带电组分中部分分离出来的一种电化学分离过程。电渗析技术由于具有能耗低、操作简便、使用寿命长、无污染等特点。广泛地应用于海水、苦咸水脱盐。

丹麦 Nystrom 等人于 2003 年对电渗析处理疏浚物进行了实验室研究,该实验的疏浚物来源有两种,一种是含钙质的,另一种是不含钙质的港口污泥。实验采用两个装置,一个带有搅拌器,另一个不带搅拌器。

实验用的电解质是 0.01 mol 的 NaNO_3 ,加入 HNO_3 调节 pH 小于 2,共进行了 6 组实验。采用带搅拌器的装置处理不含钙的污泥,经过 24 天,重金属去除率最高,为:镉 94%,锌 91%和铜 Cu73%。根据六组实验结果可知,重金属的去除率是镉 > 锌 > 铅 > 铜。

电渗析法可有效去除疏浚物细小颗粒中的污染物,但砂砾的组分、潮湿度、温度及其他不同成分的污染物、氧化物、岩石以及颗粒大的重金属将影响电渗析效果。

5. 超声波降解法

超声波泛指频率在 20 kHz~500 MHz 以上的声波,是物质介质中的一种弹性机械波,能在水中产生一系列接近于极端的条件,如急剧的放电、产生瞬间的局部高温(几千摄氏度)和高压(数百个大气压)、超高速射流等。当超声空化发生时,液体中产生很高的剪切力作用于其中的物质上,同时伴随发生的高温高压并将产生明显的声化学反应。这种反应是由于高温热解和高活性的自由基引起的,它是引起污水中难生物降解有机物分解的主要原因。

自 1993 年超声波技术被引入污泥研究中以来,10 年内已有美国、英国、德国、瑞士、日本、西班牙和我国台湾等地科学家积极利用该技术进行污泥处理,研究内容包括可行性、优化条件、机理等。然而采用超声波技术处

理疏浚物方面研究甚少,美国 Meegoda 等人进行了超声波与真空压力法处理疏浚物中重金属的实验室研究,该实验包括两个主要处理过程:处理 1(处理粗糙颗粒)和处理 2(处理细小颗粒部分),试验流程见图 1。

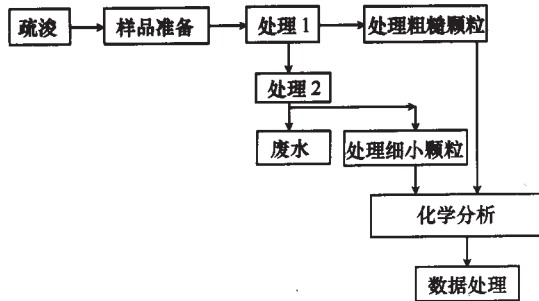


图 1 超声波法处理疏浚物的实验流程

实验结果表明,对于粗糙颗粒,在 1 200 W 能量,水土比 15 1, 15 psi 真空压力以及 15 min 的停留时间的处理水平上,铬的最高去除率可达 92%;对于细小颗粒的疏浚物,泥沙部分在在 1 200 W 能量,水土比 50 1 及 90 min 的停留时间的处理水平上,铬去除率为 83%。而在黏土中铬很稳定,去除效率不高,但采用 TCLP 法测定,黏土中铬的沥出率仅为 0.059×10^{-6} ,远远小于 5×10^{-9} (EPA 标准),因此对环境来说是安全的。

由于超声波在水中产生的各种效应十分复杂,至今没有统一的解释。为了更好地利用超声波技术处理疏浚物,必须进一步研究超声波在疏浚物处理中的不同效应,优化操作条件。另外,超声波技术所耗电能很大,如何降低处理成本尚有待进一步发展。

6. 浮选法

浮选法最初应用于矿物选矿,近几十年来,浮选法扩展应用于选矿以外的领域,尤其在固体废物的处理利用,如粉煤灰的回收利用、废渣的处理、废弃塑料回收等中得到应用。

浮选即泡沫浮选,是很独特的液固气三相分离方法。它是依据各种物料的表面性质的差异,在浮选剂作用下,借助气泡的浮力,从物料悬浊液中分选物料的过程。浮选过程最基本的行为是浮选的物料颗粒吸附于气泡。疏水性越强的颗粒越容易固着于气泡上,处理效果越好。

比利时 Cauwenberg 等人研究了在不同 pH 值情况下采用浮选法处理被污染的疏浚物,该实验采用 Denver D12 的实验室规模的浮选设备,称 100 g 的湿污泥放入浮选槽内,加入 0.1 mol 的 1.1LNaHCO₃、25 mL 甲基异丁基甲醇(v/v 1/1 000) (Merck)浮选剂和 0.5 mL 煤油(Merck),处理时间为 10 min(1 000 转/min),调

节 pH 值至 8~12,结果表明,在 pH 为 12 时重金属的去除效率最大可达到 80% 以上。

一般在大小为 20~50 μm 之间的颗粒浮选效率最高,但通常疏浚物中小于 20 μm 的颗粒物所占比例最大,浮选法很难去该部分上的重金属,这些小颗粒影响了浮选的使用。另外,有机物的存在也降低了浮选的去除效率。

7. 热解法

热解是通过蒸发或分解来去除污染物的。蒸发是由污染物的沸点决定的。有机污染物也可能分解成更小的分子。所有的有机物在 850 °C 时都可以达到沸点或者分解。从热解去除污染物的经验来看,温度介于 500~600 °C 时有机污染物去除率可到 99% 以上。但是在这个温度,重金属除了汞以外,其他的均不能被去除。旋转炉是主要的热处理设备。热解处理的缺点是处理时产生有害气体,必须配合一套处理设备来去除这些有害气体。热解法的处理费用为 35~1 000 美元/t。

1992 年荷兰 Johan Rienks 采用焚烧炉设备进行实验室规模的热解,热解发生在熔化炉中,温度为 550~600 °C。汞、六氯苯、PCB、呋喃和二氧芑的去除率达 90%~95%。有机成分的去除率为 92%~99%。但该方法处理费用非常高,因此没有进一步进行实验研究。Johan Rienks 从 1992 年开始采用旋转炉和流化床设备进行实验室研究,经过 5 年的实验,证实了这两种设备是最可行的处理设备。在实验室研究成果的基础上,开始进行大规模处理试验,大规模热解处理试验主要考虑容量、预干燥及污染物释放到空气中等问题。大规模试验厂采用旋转炉设备,处理条件为:温度 600 °C,热解时间 38.5 h,疏浚物(脱水后 680 吨)来源于阿姆斯特丹石油港口,疏浚物淤泥中污染物的去除率为:矿物油去除率为 99.8%,PAH 为 99.9%,汞为 80%。

热处理仅适合处理汞等挥发性的金属,并且处理费用昂贵,另外热处理设备对污泥粒径大小和污泥含水量要求较高。

8. 生物处理法

生物技术是用微生物来降解有机污染物,像矿物油、PAH、PCB 和氯苯。荷兰在 1989—1997 年制定了 POSW 计划,由 Vlerken 等人开展了从实验室到大规模的生物处理技术的研究,他们将生物降解技术分为四种:原地生物处理、填埋处置、土地处置、反应堆。原地生物处理技术不用进行疏浚,直接在底泥处的水表面投加营养物、微生物等,经过一段时间沉到底泥里和底泥进行反应,主要为厌氧反应,处理效率差;填埋处置分两个步骤进行,先进行厌氧处理,脱水后进行好氧处理;土地处置法是在易排水的土地上铺上一薄层(0.4~1 m)

的疏浚物，由蒸发和排水使得疏浚物脱水逐渐干化，疏浚物厚度变得更薄，氧气更易扩散到疏浚物里，则开始进行好氧微生物降解；反应堆是将疏浚物溶解在水里，进行机械曝气和搅拌，处理后疏浚物必须进行脱水。根据实验结果可知，疏浚物经过土地处置和反应堆处理，PAH 浓度均减少 60%~85%，矿物油浓度减少 60%~95%，同时沥出液的 PAH 浓度减少 99.9%。

美国 Tang 等人对疏浚物中 PCB 的去除进行了实验室研究，该实验模拟限定装置中疏浚物的光降解、生物转化和挥发，经过 5 个月周期性的搅拌，PCB 的去除率达 40%。实验结果表明，周期性搅拌对疏浚物中 PCB 的去除起了很大的作用，因为周期性搅拌可以使更多的疏浚物表面直接接触空气和阳光。分析结果显示，PCB 的去除是由光降解、挥发和生物降解三者共同作用的结果。

尽管生物处理法占地大，处理耗时长，但生物处理法具有耗能少，无有害气体释放到空气中，疏浚物的自然成分不会被破坏及费用低的优点，具有潜在的发展潜能。

9. 小结

疏浚物的处理方法除了以上几种，还包括溶剂萃取法、超临界水氧化、湿式空气氧化等。上述处理方法在实验室阶段处理疏浚物都取得了较好的去除效果，但大规模的运作较少，仅物理分离法、淋洗法、热解法进行了一定程度的大规模试验。许多方法处理效果好，但所需处理费用十分昂贵，不适用大规模处理，因此发展实用性强且处理效果好的处理方法是一项紧迫的任务。

二、综合处理技术进展

在疏浚物处理方面，美国和荷兰已经进行了大量研究并形成了系统的处理链。由美国环保局、美国陆军工程兵团等部门及其他科研单位对疏浚物处理计划进行了研究。纽约和新泽西港的疏浚物处理工作计划是把疏浚物的处理技术组成一个处理和综合利用的处理链 (WRDA)。在 WRDA 中不同技术根据高、中、低三个温度划分。处理链的低温技术包括制造土壤、固化和淋洗；中温包括热解吸和溶剂萃取；高温包括流化床、旋转窑烧，等离子体焰炬。预计 WRDA 的去污染处理费用为 39 美元 / m³。该处理计划的处理技术已经进行了实验室规模 (15L) 和中试阶段 (15~500 m³)。九个进行实验室测试 (15L) 的技术，包括淋洗、溶剂萃取、热解吸和热破坏等，污染物的去除率见图 2。

中试实验验证了实验室的研究结果，并且也为大规模处理技术提供了数据。中试实验结果展示了经淋洗法处理的疏浚物可作为土壤，高温处理法更适合处理重度

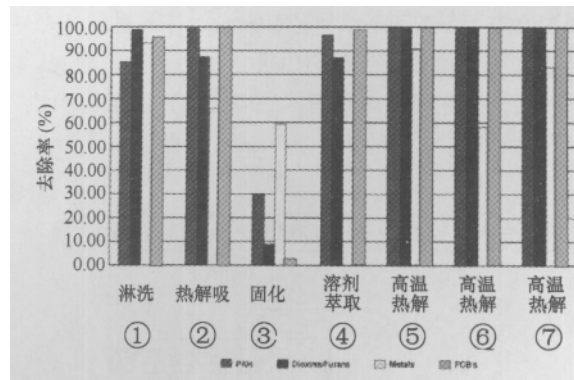


图 2 疏浚物去污染技术处理效果

注：技术提供的公司分别为：BioGenesis, International Technology Corporation, Marcor, Metcalf&Eddy, Biosafe, Gas Technology Institute, Westinghouse.

污染的疏浚物，最终可用来生产水泥、玻璃等。该处理链已经在小规模的污泥处理及综合利用上取得了成功。处理费用比目前其他处理技术具有更大市场价值。

BioGenesis 公司将淋洗技术和 Gas Technology Institute 将旋转炉热化学处理技术应用于疏浚物处理，首先投入大规模运行时期为 2001—2002 年，处理污泥量约为 23 000~60 000 m³。

三、结语

就目前来看，使用最多、费用最低且效果较好的处理技术当属分离技术。另一种普遍使用的方法是固化法，美国对这种方法已进行了大量的试验，结果比较满意，但其耐久性和某些金属污染物质的渗析问题尚待进一步研究。选择合理的处理技术，不仅要考虑技术可行性和价格承受能力，还应遵守当地环保法规。到目前为止，国际上尚未建立统一的处理技术标准，无疑会给疏浚物处理的技术研究带来一定的混乱，并制约其发展。疏浚物的去污染技术将是今后一个重要的研究方向，并且存在着巨大的研究空间。笔者也正在从事这方面的研究工作。

参考文献

- 1 朱伟, 张春雷, 刘汉龙, 等. 疏浚泥处理再生资源技术的现状. 环境科学与技术, 2002, 25(4)
- 2 张和庆, 谢健, 朱伟, 等. 疏浚物倾倒现状与转化为再生资源的研究——中国海洋倾废面临的困难和对策. 海洋通报, 2004, 23(6)

(余略)

(作者单位 厦门大学环境科学研究中心)