



引江济淮工程疏浚泥浆快速泥水分离试验研究*

周和友^{1,2}, 张玉明¹, 韩久春¹, 张 琼¹, 周旭阳², 徐得潜², 冯景伟²

(1. 安徽建工交通航务集团有限公司, 安徽 合肥 230022;

2. 合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽省农村水环境治理与水资源利用工程实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要: 针对疏浚泥浆颗粒细小、结构松散、比表面积大, 其表面和内部的胞外聚合物(EPS)持水能力强导致泥水分离困难的问题, 采用芬顿(Fenton)氧化-复配混凝剂法开展疏浚泥浆快速泥水分离试验。以泥浆体积削减率最大化为目标, 采用正交试验和响应面法优化工艺条件, 并对 EPS 浓度进行分析。结果表明, 影响 Fenton 氧化泥水分离效果的主要因素为药剂投加量; 同成本条件下 Fenton 氧化-聚合氯化铝混凝的泥水分离效果最佳; 响应面法确定的泥水分离效果影响因素排序为: 助凝剂种类>搅拌速度>助凝剂投加量, 试验条件下最优工艺条件为: 聚丙烯酰胺投加量 0.255 g/L, 搅拌速度 125 r/min; 经 Fenton 氧化-复配混凝后 EPS 中带正电荷的蛋白质含量大幅增加, 可中和泥浆负电荷的作用, 实现疏浚泥浆的快速泥水分离。研究成果对于疏浚泥浆的快速泥水分离工程实践具有理论指导意义。

关键词: 疏浚泥浆; Fenton 氧化; 复配混凝; 泥水分离; 胞外聚合物

中图分类号: U616; X705

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2023)12-0022-06

Experimental study on rapid slurry and water separation of dredged slurry from project of water diversion from Yangtze River to Huaihe River

ZHOU Heyou^{1,2}, ZHANG Yuming¹, HAN Jiuchun¹, ZHANG Qiong¹, ZHOU Xuyang², XU Deqian², FENG Jingwei²

(1. Anhui Construction Engineering Traffic & Shipping Group Co., Ltd., Hefei 230022, China;

2. School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology,
Anhui Provincial Engineering Laboratory for Rural Water Environment and Resources, Hefei 230009, China)

Abstract: Aiming at the problems of fine particles, loose structure, large specific surface area and strong water holding capacity of extracellular polymer substances (EPS) on the surface and inside of dredged slurry, which makes it difficult to separate water from the dredged slurry, Fenton oxidation-compound coagulant method is used to carry out the rapid slurry and water separation test of dredged slurry. With the goal of maximizing the slurry volume reduction rate, the orthogonal test and response surface method are used to optimize the process conditions, and the change of EPS concentration is analyzed. The results show that the main factor affecting Fenton oxidation effect is chemical agent dosage. Under the same cost condition, the slurry and water separation effect after Fenton oxidation-polyaluminum chloride treatment is the best. The order of the factors influencing slurry and water separation effect determined by the response surface method is coagulant additives type>stirring speed>coagulant additives dosage. Under the conditions of this experiment, the optimal process conditions are that the polyacrylamide dosage is 0.255 g/L and the stirring speed is 125 r/min. After Fenton oxidation-composite coagulation, the content of positively charged protein in EPS increases significantly, which can neutralize the negative charge of slurry and realize the rapid slurry and water separation of dredged slurry. The research results have theoretical significance for the practice of rapid slurry and water separation engineering of dredged slurry.

Keywords: dredged slurry; Fenton oxidation; composite coagulation; slurry and water separation; extracellular polymer substances

收稿日期: 2023-03-24

*基金项目: 安徽省交通运输行业重点科技项目(2021-KJQD-021); 引江济淮航运部分科研项目(2021-HY-07)

作者简介: 周和友(1967—), 男, 高级工程师, 从事污泥处理与资源化技术等研究。

引江济淮工程是一项涉及城乡供水、江淮航运、灌溉补水、改善巢湖及淮河水生态环境等多功能的大型跨流域调水工程, 其中疏浚工程 215.6 km, 通常采用绞吸、吹填方式将底泥扰动成泥浆再输送至抛泥区进行泥水分离。由于疏浚泥浆颗粒细小、结构松散、比表面积大, 表面带负电, 颗粒间互相排斥, 长期维持悬浮状态, 导致泥水分离困难, 造成抛泥区长期被占用, 对疏浚作业的顺利开展带来极大影响^[1]。

国内外疏浚泥浆泥水分离的方法主要有: 自然沉淀法、主动开沟排水法、底部排水法、预压法、管袋法、电渗析法、混凝剂法等^[2-4]。混凝剂法简单、适用范围广, 在国内外应用较为广泛^[5-6]。为克服单一混凝剂的不足, 复配混凝剂应用于疏浚泥浆泥水分离和混凝工艺条件优化是主要的研究发展方向。持水能力强的胞外聚合物(EPS)是导致疏浚泥浆泥水难以分离的关键因素^[7-8]。芬顿(Fenton)氧化广泛应用于污水厂污泥的脱水调理, 通过破坏 EPS 使结合水和吸附水得到释放, 有利于后续的脱水处理^[9-11]。由于污水厂污泥和疏浚泥浆理化性质的差异, Fenton 氧化对疏浚泥浆的泥水分离是否有效值得探讨。

本文提出采用 Fenton 氧化-复配混凝剂实现疏浚泥浆快速泥水分离, 以疏浚泥浆体积削减率和上清液悬浮物(SS)浓度为评价指标, 开展 Fenton 氧化处理疏浚泥浆正交试验、同成本条件下的混凝剂筛选试验和基于响应面法的 Fenton 氧化-复配混凝剂快速泥水分离试验, 以期为 Fenton 氧化-复配混凝剂快速泥水分离法的工程应用提供技术支撑。

1 材料与方

1.1 试验材料与仪器

采用引江济淮工程(安徽段)巢湖航道疏浚泥浆开展试验, 泥浆基本理化性质指标见表 1。

表 1 疏浚泥浆理化性质指标				
含水率/%	pH	有机质/%	EPS/(mg·L ⁻¹)	含沙量/%
90	7.30	2.85	3.24	0.9

试验材料: 硫酸亚铁、H₂O₂、硫酸、氢氧化钠、聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁、聚合硅酸铝铁、聚合氯化铁、氧化钙、硫酸铝、聚合硫酸铁、骨胶、聚丙烯酰胺(PAM)、海藻酸钠。

试验仪器: MY3000-6 四联搅拌器、PHS-3C 精密 pH 计。疏浚泥浆快速泥水分离试验装置见图 1。

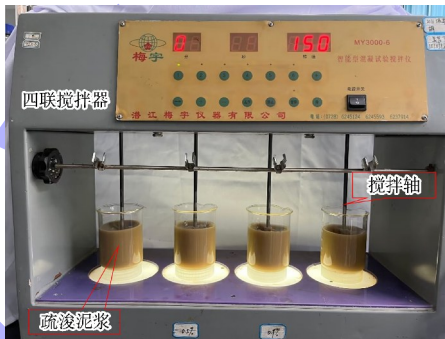


图 1 疏浚泥浆快速泥水分离试验装置

1.2 试验方法

1) Fenton 氧化疏浚泥浆正交试验。设计了三因素五水平共 25 组正交试验(表 2), 在 50 mL 具塞比色管中加入含水率 90%的泥浆, 调整泥浆 pH 后加入 Fenton 试剂, 混匀后静沉 40 min, 记录泥浆体积。

表 2 正交试验要素		
H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ (摩尔比)	Fenton 试剂投加量/ (mmol·L ⁻¹)	疏浚泥浆 pH
1、3、5、7、9	1、3、5、7、9	5.0、6.0、7.0、8.0、9.0

2) 混凝剂筛选试验。采用同经济成本条件下的混凝剂投加方案(表 3)开展试验, 在含水率 90%的泥浆中依次加入 Fenton 试剂(H₂O₂:Fe²⁺ = 1:1 (摩尔比), 3 mmol/L)和混凝剂, 按表 4 条件搅拌, 静沉 15 min, 记录泥浆体积并测上清液 SS 浓度。

表 3 相同经济成本条件下的混凝剂投加方案								mg/L
投加方案	聚合氯化铝铁	聚合硅酸铝铁	PAC	聚合氯化铁	氧化钙	硫酸亚铁	硫酸铝	聚合硫酸铁
1	50.0	62.5	108.7	100.0	142.9	76.9	108.7	55.6
2	100.0	125.0	217.4	200.0	285.7	153.8	217.4	111.1
3	200.0	250.0	434.8	400.0	571.4	307.7	434.8	222.2

表 4 混凝剂筛选试验搅拌条件

搅拌模式	速度梯度 $G/(s^{-1})$	搅拌速度 $I/(r \cdot min^{-1})$	搅拌时间/s
快速	100	140	30
中速	44	80	120
慢速	10	30	300

3) 基于响应面法的 Fenton 氧化-复配混凝剂快速泥水分离试验。采用中心组合设计 (Box-Behnken Design) 进行响应面试验 (表 5)。在含水率 90% 的泥浆中依次加入 Fenton 试剂 ($H_2O_2:Fe^{2+} = 1:1$ (摩尔比)、3 mmol/L)、PAC 和助凝剂, 搅拌后再静沉 15 min, 记录泥浆体积并取上清液测其 SS 浓度。

表 5 试验影响因素编码及水平

影响因素水平	助凝剂种类	助凝剂投加量 $(g \cdot L^{-1})$	搅拌速度 $(r \cdot min^{-1})$
-1	海藻酸钠	0.10	87
0	PAM	0.25	140
1	骨胶	0.40	180

1.3 疏浚泥浆各指标分析方法

采用电极法 (HJ 1147—2020) 测定 pH; 采用改良劳里法 (Lowry) 测定蛋白质浓度, 苯酚硫酸法测定疏浚泥浆的多糖浓度, 蛋白质和多糖浓度的加和计为 EPS 含量^[12]。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 氧化疏浚泥浆泥水分离效果分析

Fenton 氧化 40 min 时, 试验组 5、16、22 的泥浆体积消减率最高达 27%~35% (图 2)。虽然 Fenton 氧化法在 pH 为 2.5~4.0 范围内效果最佳, 但 pH 较高时 H_2O_2 可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 通过压缩双电层、网捕卷扫等作用使泥浆脱稳, 加速泥水分离。由于 Fenton 氧化实现了羟基自由基氧化和 Fe^{3+} 混凝同步进行, 因此加速了泥水分离速度。试验组 6、8、9、11、18 的泥浆体积消减率小于 10%, 主要是因为药剂投加量较小、氧化能力不足 (试验组 6、11); Fe^{2+} 在较高 pH 时沉淀, 无法起到催化效果 (试验组 8、9); $H_2O_2:Fe^{2+}$ 摩尔比较高且试剂投加量较大, 起到了清除羟基自由基的作用, 生成的过氧化氢自由基亦可与羟基自由基反应从而降低氧化能力^[13] (试验组 18)。有研究发现

过量的 Fenton 试剂会导致 EPS 过度氧化, 细胞破裂释放蛋白质与胞内物质, 导致泥水分离困难。

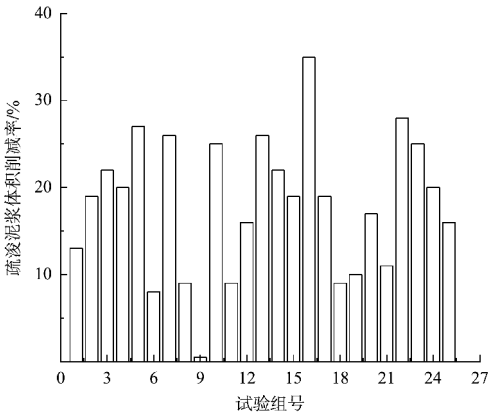


图 2 氧化时间 40 min 时 Fenton 氧化试验疏浚泥浆体积削减率

正交试验获得的最佳工艺条件为 $H_2O_2:Fe^{2+}$ (摩尔比) = 1:1、Fenton 试剂投加量 3 mmol/L、pH=5.0; 影响因素排序为药剂投加量> $H_2O_2:Fe^{2+}$ (摩尔比)>pH (表 6)。本试验中泥浆 pH 为 7.30, 基于处理成本和操作方面的考虑, 结合表 6 的结果, 后续试验未调整泥浆的 pH。

表 6 Fenton 氧化正交试验结果

指标	泥浆体积削减率/%		
	$H_2O_2:Fe^{2+}$ (摩尔比)	Fenton 试剂投加量	pH
K_1	20.2	15.2	19.4
K_2	13.6	21.6	16.2
K_3	18.4	18.2	18.8
K_4	18.0	14.4	19.2
K_5	20.0	20.8	16.6
极差	6.6	7.2	3.2

注: K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 分别代表各因素取值某一水平时相应评价指标的平均值。

2.2 混凝剂筛选试验

如图 3 所示, 与低分子混凝剂相比, 高分子混凝剂的泥水分离效果更佳, PAC 的泥浆体积削减率最高(41%), 聚合硫酸铁最低(19%); 低分子混凝剂对泥浆体积削减率为 25%~33%。高分子混凝剂形成的矾花比低分子混凝剂更大、更快, 矾花减弱了泥浆颗粒间的斥力, 更有利于泥水分离。低分子混凝剂形成的絮体较小, 下沉的重力难以克服沉降阻力, 泥水分离效果较高分子混凝剂差。

随着投加量的增加, 低分子混凝剂处理后的

上清液 SS 呈上升趋势, 而高分子混凝剂总体呈下降趋势(聚合硫酸铁除外)(图 3)。在一定范围内, 混凝剂投加量增加有助于混凝絮体增大, 电荷中和及架桥能力增强, 促进泥水分离; 而投加量超过某值后会使胶体重新稳定, 导致泥水分离困难。一般疏浚余水排放执行 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准, 此标准要求 $SS \leq 70 \text{ mg/L}$ 。无论是投加低分子混凝剂还是高分子混凝剂, 沉淀 15 min 时上清液 SS 值均不能满足疏浚余水排放标准要求。根据图 3 的结果, 选择 PAC 开展后续试验。

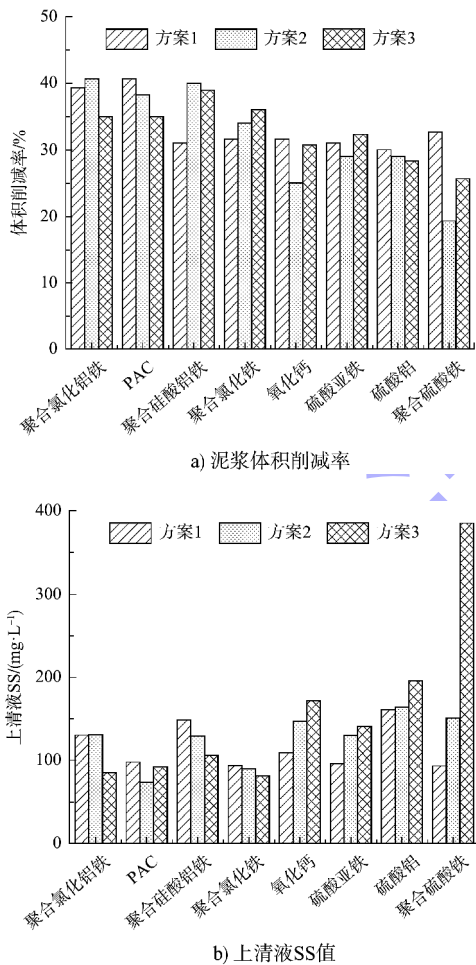


图 3 沉淀时间 15 min 时泥浆体积削减率和上清液 SS 值

2.3 响应面法优化 Fenton 氧化-复配混凝剂处理疏浚泥浆工艺

2.3.1 模型方差分析

采用 Design-Expert 软件进行方差分析, 如表 7 所示, 响应面法建立的回归模型拟合效果好, 试验参数相关性好且误差小。影响因素助凝剂种类 (A)、助凝剂投加量 (B)、搅拌速度 (C) 的 P 值分

别为 0.002 2、0.401 9、0.040 1, 说明 A、C 为显著影响因素, B 为不显著影响因素; 根据 $F(A) > F(C) > F(B)$, 条件要素对体积削减率影响程度由强到弱为 $A > C > B$ 。

表 7 响应面回归模型方差分析

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	1 064. 18	9	118. 24	19. 92	0. 000 3
A	131. 41	1	131. 41	22. 14	0. 002 2
B	4. 72	1	4. 72	0. 80	0. 401 9
C	37. 56	1	37. 56	6. 33	0. 040 1
AB	1. 78	1	1. 78	0. 30	0. 601 2
AC	4. 34	1	4. 34	0. 73	0. 420 8
BC	3. 09	1	3. 09	0. 52	0. 493 8
A ²	278. 53	1	278. 53	46. 93	0. 000 2
B ²	256. 17	1	256. 17	43. 16	0. 000 3
C ²	273. 63	1	273. 63	46. 10	0. 000 3
残差	41. 55	7	5. 94	—	—
失拟项	33. 90	3	11. 30	5. 91	0. 059 4
纯误差	7. 64	4	1. 91	—	—
总误差	1 105. 73	16	—	—	—

2.3.2 响应面分析

图 4 为助凝剂种类及其投加量交互作用对泥浆体积削减率的影响。助凝剂种类对泥浆体积削减率影响较大, PAM 的泥浆体积削减率明显高于骨胶、海藻酸钠, 投加量 0.255 g/L 时泥浆体积削减率最高。图 5 为 Fenton 氧化-PAC/助凝剂混凝试验泥水分离效果照片。PAM 分子链长且易形成曲线形状, 活性基团多向外侧延伸, 易与其他物质的活性基团连接^[14], 因此对泥浆混凝效果更好。当 PAM 投加量过大时, 胶体表面由电中性转化为带电状态, 导致颗粒间静电斥力增强, 不易形成絮凝体^[15], 出现再稳现象, 导致泥浆的体积削减率下降。

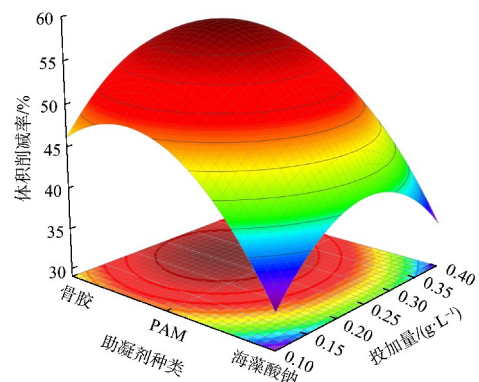
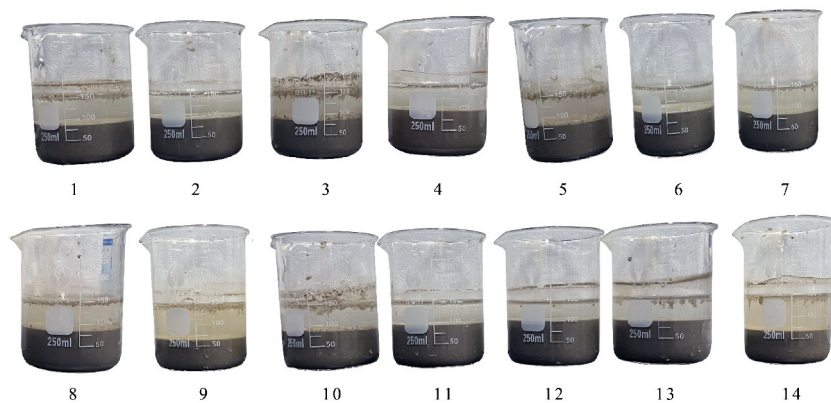


图 4 助凝剂种类和投加量交互作用响应面曲线



注:试验条件为1)助凝剂种类:骨胶(编号1、3、5、10)、海藻酸钠(编号2、4、6、11)、PAM(编号7、8、9、12、13、14);2)助凝剂投加量:0.1 g/L(编号1、2、7、12)、0.25 g/L(编号5、6、9、10、11、14)、0.4 g/L(编号3、4、8、13);3)搅拌速度:87 r/min(编号5、6、7、8)、140 r/min(编号1、2、3、4、9、14)、180 r/min(编号10、11、12、13)。

图5 Fenton 氧化-PAC/助凝剂混凝试验泥水分离效果

图6为搅拌速度和助凝剂投加量响应面曲线,泥浆体积削减率随搅拌速度的增大呈先增大后减小的趋势,搅拌速度125 r/min时,体积削减率达到峰值。速度梯度 G 是表征混凝时搅拌速度梯度重要的技术参数^[16],本试验中 G 值分别为50、100、150 s^{-1} ;当 G 值较小时形成矾花速度较慢,且矾花分散性差,导致泥浆体积削减率小。 G 值超过某值后将破坏混凝水解产物和体积大且松散的絮体,导致泥浆体积削减率下降^[17]。

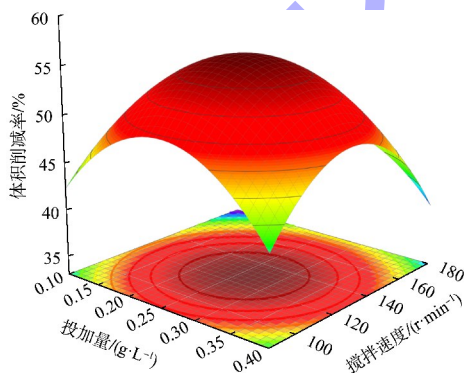


图6 搅拌速度和助凝剂投加量交互作用响应面曲线

经 Design-Expert 软件分析,获得最优工艺条件为:助凝剂种类为 PAM,投加量为 0.255 g/L,搅拌速度为 125 r/min,最大体积削减率为 57%。经测试,沉淀 15 min 时上清液 SS 均低于 70 mg/L,说明采用 Fenton 氧化-复配混凝剂方法在大幅度削减泥浆体积时可保证上清液(疏浚余水)SS 达标。

王瑞彩等^[18]采用南京江心洲边滩淤泥开展泥

浆泥水分离试验,泥浆中投加 1.6~3.2 g/L PAC 和 0.20~0.28 g/L PAM,经电动搅拌器和玻璃棒搅拌后观察泥水分离效果。结果表明,沉淀时间为 38 min 时泥浆体积削减率为 62.5%,单位时间泥浆体积削减率为 1.6%/min。徐伟杰等^[19]在南京长江边滩淤泥配制的泥浆中投加复配混凝剂开展泥水分离试验,依次投加 PAC(0.8 g/L)和 PAM(1.6~3.6 g/L),沉淀时间为 40 min 时泥浆体积削减率为 47%~58%,单位时间泥浆体积削减率为 1.2~1.5%/min。上述文献重点研究了 PAC/PAM 复配混凝剂对泥浆的泥水分离效果,由于河湖泥浆本身理化性质的差异,采用混凝法进行泥水分离时需开展试验进行混凝剂种类的筛选和投加量影响研究,以确定最佳的混凝剂种类和投加量。本研究进行了混凝剂种类的筛选和投加量的确定,重点提出 Fenton 氧化-复配混凝方法实现疏浚泥浆快速泥水分离的;向疏浚泥浆中依次投加 Fenton 试剂($H_2O_2:Fe^{2+}$ (摩尔比)=1:1,3 mmol/L)、PAC(0.11 g/L)和 PAM(0.255 g/L),沉淀时间 15 min 时泥浆体积削减率为 57%,单位时间泥浆体积削减率为 3.8%/min,明显高于上述文献报道的单位时间泥浆体积削减率。

2.4 Fenton 氧化-复配混凝剂对泥浆 EPS 的影响

Fenton 氧化、Fenton 氧化-PAC/PAM 混凝处理后泥浆中的 EPS 浓度分别增大了 114% 和 68%,PAC/PAM 混凝使得泥浆中的 EPS 向上清液中转移

(表 8)。EPS 中蛋白质的变化规律与 EPS 相同, 而经 Fenton 氧化、Fenton 氧化-PAC/PAM 混凝处理后泥浆 EPS 中多糖的含量降低。疏浚泥浆 EPS 中的蛋白质更多分布在外层, 多糖则更多分布在内部, 蛋白质中含有一NH 等基团而带正电, 多糖含有一COOH、—OH 等基团使泥浆带负电, 经 Fenton 氧化后泥浆中蛋白质含量明显增大, 多糖含量降低; 根据德亚盖因-兰多-弗韦-奥弗比克 (DLVO) 理论, 多糖含量降低使泥浆颗粒间静电斥力减少, 带正电的蛋白质大幅增加, 可起到中和负电荷的作用, 两者均有助于泥浆的快速泥水分离。

表 8 Fenton 氧化-复配混凝剂对疏浚泥浆的影响				
样品类别		指标浓度/(mg·L ⁻¹)		
		多糖	蛋白质	EPS
疏浚泥浆		1.23	2.01	3.24
Fenton 氧化后	上清液	0.74	0.03	0.77
	疏浚泥浆	0.92	6.00	6.92
Fenton 氧化-PAC/PAM 混凝后	上清液	0.33	2.97	3.30
	疏浚泥浆	0.82	4.63	5.45

3 结论

- 1) Fenton 药剂投加量是影响 Fenton 氧化法泥水分离效果的主要因素, pH 对泥水分离效果的影响较小。
- 2) 高分子混凝剂对疏浚泥浆的泥水分离效果优于低分子混凝剂, Fenton 氧化-PAC 混凝时泥浆的体积削减率最高, 推荐混凝剂为 PAC。
- 3) Fenton 氧化-PAC/PAM 复配混凝剂快速泥水分离法的最优工艺条件为: PAC 投加量 108.7 mg/L, PAM 投加量 0.255 g/L, 搅拌速度 125 r/min; 对泥水分离影响程度最强的因素是助凝剂种类; 最优工艺条件下沉淀 15 min 时泥浆最大体积削减率为 57%, 此时疏浚余水 SS 可达标排放。
- 4) Fenton 氧化-PAC/PAM 复配混凝处理后泥浆中带正电荷的蛋白质含量增加, 带负电荷的多糖含量降低, 泥浆中 EPS 含量增加; 蛋白质起到中和泥浆负电荷的作用, 多糖含量降低使泥浆颗粒静电斥力减少, 实现了疏浚泥浆的快速泥水分离。

参考文献:

[1] 石稳民, 黄文海, 罗金学, 等. 基于生态修复的河湖环保清淤关键问题研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(S2): 125-131.

[2] 李运红, 戚庆学, 王彦军, 等. 渤海湾海洋疏浚泥的药剂絮凝与固结特性[J]. 水运工程, 2022(3): 1-6.

[3] 程瑾, 曹凯, 吴玉涛. 白洋淀疏浚底泥电渗真空预压试验研究[J]. 水运工程, 2022(S2): 6-10, 28.

[4] SONG Z Z, GAO H Y, LIU W W, et al. Systematic assessment of dredged sludge dewaterability improvement with different organic polymers based on analytic hierarchy process [J]. Journal of environmental sciences, 2021, 103(5): 311-321.

[5] 谭万春, 文敏, 段武华, 等. 超声波联合化学调理改善疏浚底泥脱水性能的研究[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(12): 1311-1316.

[6] 汤德意, 翁浩轩, 史燕南. 水库疏浚底泥絮凝沉降室内试验研究[J]. 长江科学院院报, 2018, 35(4): 31-36.

[7] ZHU Y, XIAO K, ZHOU Y, et al. Profiling of amino acids and their interactions with proteinaceous compounds for sewage sludge dewatering by Fenton oxidation treatment[J]. Water research: A journal of the international water association, 2020, 175: 115645. 1-115645. 12.

[8] WANG B B, SHI X, LIU X T, et al. Insight into the fenton-induced degradation process of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from activated sludge[J]. Chemosphere, 2019, 234: 318-327.

[9] 王杰, 陈钰, 赵玉婷, 等. 芬顿氧化钙体系联合 DDBAC 对污泥脱水性能的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1424-1431.

[10] TAO N, HU L Y, FANG D, et al. Supplementation of tea polyphenols in sludge Fenton oxidation improves sludge dewaterability and reduces chemicals consumption [J]. Water research: A journal of the international water association, 2022, 218: 118512. 1-118512. 8.

[11] YU W, WEN Q, YANG J, et al. Novel insights into extracellular polymeric substance degradation, hydrophilic/hydrophobic characteristics, and dewaterability of waste activated sludge pretreated by hydroxylamine enhanced Fenton oxidation[J]. ACS ES&T engineering, 2021, 1(3): 385-392.