



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202208068

中图分类号 X524

文献标识码 A

刘丁玮, 王春荣, 赵明川, 等. 壳聚糖改性钠基膨润土稳定剂对重金属污染底泥的处理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3906-3915. [LIU Dingwei, WANG Chunrong, ZHAO Mingchuan, et al. Treatment of heavy metal polluted sediment with chitosan modified Na-bentonite stabilizer[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3906-3915.]

壳聚糖改性钠基膨润土稳定剂对重金属污染底泥的处理

刘丁玮¹, 王春荣¹, 赵明川¹, 韩璐瑞¹, 韩善萌¹, 柯述¹, 韩港胜¹, 董滨², 李攀^{2,✉}

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200082

摘要 为有效处理重金属污染的疏浚底泥并验证重金属稳定剂的稳定性, 采用重金属稳定化的方法, 以 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 单一和复合重金属污染的疏浚底泥为研究对象, 以壳聚糖改性后的钠基膨润土为稳定剂, 在不同稳定剂投加量、pH 和液固比的条件下, 对污染底泥进行稳定化处理, 并采用毒性特征沥滤方法 (TCLP) 和 BCR 连续提取法对稳定化效果进行分析与评价。结果表明: 经过壳聚糖改性后的钠基膨润土稳定重金属的能力显著提高, 在投加量为 5% 时, 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 单一重金属污染底泥便可达到较高的稳定化率; 聚糖改性钠基膨润土稳定剂 (NaBent-CTS) 处理 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 单一重金属污染底泥的最佳投加量为 5%~7%, pH 为 6~7, 液固比为 1.3:1~1.7:1; NaBent-CTS 处理 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 复合重金属污染底泥的最佳投加量为 5%、pH 为 7、液固比为 1.5:1, 稳定化率分别达到 75.95%、73.71% 和 59.00%; NaBent-CTS 处理复合重金属污染底泥时重金属存在竞争吸附, 由强到弱排列顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$; 经 NaBent-CTS 稳定化处理 14 d 后, 可氧化态和残渣态占比显著提高, 稳定性能佳。NaBent-CTS 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 单一和复合重金属污染底泥具有较好的稳定效果。该研究结果可为重金属污染疏浚底泥的稳定化处理提供相关参考。

关键词 壳聚糖; 钠基膨润土; 稳定剂; 重金属; 底泥

河流上覆水中的重金属可以通过沉淀、吸附、络合等作用, 在河床表层底泥中富集^[1-2]。当水体条件发生改变时, 底泥中的重金属会通过氧化还原、溶解、解吸等作用, 从河床表层底泥中释放, 造成上覆水体的污染^[3-4]。国内外普遍使用疏浚治理河湖底泥, 但是疏浚工程会产生大量含有重金属的疏浚底泥, 疏浚底泥含水率高、热值低, 不适合传统焚烧方法处理^[5-6]。近年来, 稳定化技术被用于重金属废水、污染土壤等治理工作, 通过加入药剂使沉积物中重金属发生物理化学反应, 从而降低重金属的溶解性和迁移性, 以达到良好的稳定化效果^[7]。传统的稳定化药剂采用水泥、磷灰石等化学药剂, 但存在处理后土壤板结、增容等缺点^[8]。因此, 本研究拟采用壳聚糖、膨润土、生物炭等天然材料, 开发处理效果好、价廉易得的重金属稳定剂。

壳聚糖 (CTS) 是第二大天然线性化合物, 具有无毒、无害、生物可降解性以及能通过自身丰富的基团络合重金属等特性, 是一种良好的吸附重金属的材料^[9]。宋俊颖等^[10]利用 CTS 处理重金属污染土壤, 当 CTS 投加量为 7% 时, 铜离子的稳定化率达到 92.36%。YAN 等^[11]利用 CTS 处理

收稿日期: 2022-08-10; 录用日期: 2022-11-05

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFC1908703-02)

第一作者: 刘丁玮 (1996—), 男, 硕士研究生, 1277162257@qq.com; ✉通信作者: 李攀 (1980—), 女, 博士, 副教授, lpn@tongji.edu.cn

Cr 和 Hg 复合型重金属污染的土壤，7 d 后，土壤中有效态重金属的含量降低明显且残渣态含量升高。我国膨润土矿产资源丰富，价格低廉，具有较大的表面积、良好的吸附性、离子交换性和黏结性等优势，在底泥重金属稳定化技术中广泛应用^[12]。杨秀敏等^[13]通过等温吸附实验，研究了钠基膨润土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附情况，发现钠基膨润土 (NaBent) 对 3 种金属具有良好的吸附能力，能够降低土壤中有效型重金属的含量。这 2 种材料在我国产量大且易得，因此，可以使用 CTS 对 NaBent 进行改性，得到一种处理底泥重金属能力更高的复合型稳定剂。

本研究采用壳聚糖改性钠基膨润土稳定剂 (NaBent-CTS) 对底泥中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 进行单一和复合的重金属稳定化实验，通过改变稳定剂投加量、底泥 pH 和底泥液固比寻求稳定重金属的最佳工况点；通过毒性特征沥滤方法 (TCLP) 进行重金属浸取，以重金属稳定化率作为处理效果的重要指标，探究实验条件的改变对重金属稳定化效果的影响以及重金属之间存在的竞争吸附关系，旨在为温瑞塘河底泥重金属稳定化处理提供相关的研究基础。

1 实验部分

1.1 样品的采集与分析

实验疏浚底泥取自温州市温瑞塘河，使用环保绞吸式挖泥船采集底泥样品。将采集到的样品灌入洁净的聚乙烯桶中，密封后运回实验室自然风干，研磨，过 100 目筛，分析其各理化指标。疏浚底泥含水率为 55.43%，溶解性有机碳 (DOC) 质量分数为 $265.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，pH 为 7.68，总磷质量分数为 $1.22 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，氨氮质量分数为 $30.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，重金属 Cu、Zn、Cd 的质量分数分别为 188.62、386.89 和 $161.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对疏浚底泥采用 TCLP 法进行重金属浸取，浸取后重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的质量浓度分别为 0.793、0.960 和 $1.421 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由测试结果可知，疏浚底泥中的 Zn、Cu 和 Cd 的含量均超出《围填海工程填充物质成分限值》(GB 30736-2014) 的要求，因此将 Zn、Cu 和 Cd 3 种重金属作为研究对象。

以未受重金属污染的温瑞塘河底泥为母质，分别添加锌、铜和镉的标准储备液进行实验底泥的配制。保持实验底泥含水率为 50% 左右，灌入洁净的聚乙烯桶中，在密封、室温的条件下放置 14 周后，室内自然风干，研磨，过 100 目筛备用。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 实验底泥重金属浸取液质量浓度分别为 1.598、1.714 和 $1.701 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 实验药剂

本实验以无毒无害、价廉易得为标准，选取 CTS 和 NaBent 作为稳定药剂的制作材料，实验药剂信息如表 1 所示。

表 1 实验药剂信息

Table 1 Information of experimental agents

序号	名称	种类	化学式	纯度	稳定机理	厂家
1	CTS	有机	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$	化学纯	羟基、氨基等高分子基团与重金属离子螯合配位	Adamas
2	NaBent	无机	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_{0.8x})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	分析纯	Na^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等离子与重金属离子发生离子交换反应	Adamas

1.3 NaBent-CTS 的制备

取 6 g CTS (90%+) 溶于 150 mL 的 5% 醋酸溶液中，使用折叶式搅拌器将其缓慢充分溶解。向壳聚糖溶液中，缓慢加入 30 g NaBent 充分浸润 3 h，在 46 °C 恒温水浴锅中，连续搅拌 4 h 成糊状，加入一定量的氢氧化钠溶液，调节 pH 至 9，缓慢搅拌 10 min，沉淀壳聚糖 2 h，用蒸馏水冲洗沉淀至 pH 为 7~8，在转速为 $3\ 500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下离心分离 15 min，取下层沉淀，放入烘箱在 85 °C 下烘干，研磨，过 100 目筛，制得壳聚糖负载率为 9.22% 的 NaBent-CTS。

1.4 稳定化实验

称取风干过筛的底泥样品 60 g, 保持底泥 pH 为 7, 底泥液固比为 1.5:1, 以稳定剂投加量 (稳定剂与干底泥的质量之比) 为 1%、3%、5%、7%、10% 进行单一重金属和复合重金属稳定化实验; 保持稳定剂投加量为 5%, 底泥液固比为 1.5:1, 以底泥 pH 为 5、6、7、8、9 进行单一重金属和复合重金属稳定化实验。保持稳定剂投加量为 5%, 底泥 pH 为 7, 以底泥液固比 (液体体积与干底泥质量之比, 单位为 mL:g) 为 1:1、1.3:1、1.5:1、1.7:1、2:1 进行单一重金属和复合重金属稳定化实验, 每个样品充分混匀 8 h, 室温下密封放置 7 d, 进行稳定化处理, 稳定后的底泥放置在实验室, 自然风干, 研磨, 过 100 目筛, 每组实验均设置 3 个平行, 均以未经处理的底泥作为对照。

稳定化后的底泥采用 TCLP 法和我国固体废物标准浸取程序 (水平振荡法, HVM 法) 进行重金属的浸取^[14]。由于各实验底泥 pH 均大于 5, 因此选用 2 号浸取剂 (将 5.7 mL 冰醋酸溶入去离子水中, 定容至 1 L, 保持溶液 pH 为 2.88±0.05)。称取 12 g 实验底泥, 置于 500 mL 锥形振荡瓶中, 按照液固比=20:1 加入浸取剂, 在 25 °C 条件下, 恒温水浴水平往复振荡 20 h, 用稀硝酸淋洗抽滤器, 用 0.45 μm 的滤膜过滤收集浸取液, 4 °C 下密封保存, 待测。稳定化率计算方法见式 (1)。

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为重金属的稳定化率; c_0 为加稳定剂前底泥样品的重金属浸取液质量浓度; c_1 为加稳定剂后底泥样品中重金属浸取液质量浓度。

1.5 底泥重金属形态分析

针对稳定化 14 d 后和未经处理的疏浚底泥, 采用 BCR 连续提取法对其中的重金属进行连续提取。测定不同阶段提取的重金属质量分数, 计算疏浚底泥中酸可提取态、可氧化态、可还原态和残渣态的重金属占比, 稳定性由大到小为残渣态、可还原态、可氧化态、酸可提取态。

1.6 表征方法

使用 XRD、SEM、FT-IR、XPS、BET 表征手段, 观察 NaBent-CTS 微观结构及形貌特征, 分析其晶相组成、晶面取向和基团结构等表面特性。

2 结果与讨论

2.1 NaBent-CTS 的表征

1) FT-IR 分析。图 1 为 CTS、NaBent 和 NaBent-CTS 的红外光谱。在 CTS 红外光谱中, 3 438 cm^{-1} 处的吸收峰为氨基 N—H 和羟基 O—H 的伸缩振动吸收峰, 2 926 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 伸缩振动吸收峰, 1 657 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 I 谱带吸收峰, 1 593 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 II 谱带吸收峰, 1 420 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基 O—H 面内弯曲振动吸收峰, 1 161 cm^{-1} 处为伯羟基 O—H 的吸收峰, 1 072 cm^{-1} 处为仲羟基 O—H 的吸收峰^[15]。在 NaBent 红外光谱中, 3 618 cm^{-1} 处为 NaBent 层间 Si—Al—OH 中羟基 O—H 伸缩振动峰, 3 476 cm^{-1} 处为层间水分子的 O—H 羟基伸缩振动峰, 1 632 cm^{-1} 处为 NaBent 层间水分子 O—H 弯曲振动峰, 990 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰, 515 cm^{-1} 处为 Si—O—Al 弯曲振动峰^[16]。由 NaBent-

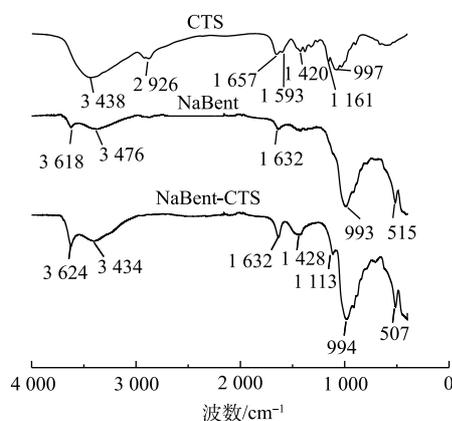


图 1 CTS、NaBent 和 NaBent-CTS 的 FT-IR
Fig. 1 FT-IR spectra of CTS, NaBent and NaBent-CTS

CTS 与 CTS 和 NaBent 的红外光谱比较结果可知：3 624 cm^{-1} 处的吸收峰显著增强，峰面积变大，说明壳聚糖进入钠基膨润土层间，使层间的 O—H 羟基基团增多；1 428 cm^{-1} 处羟基弯曲振动吸收峰增强，在 1 113 cm^{-1} 处出现羟基弯曲振动吸收峰，说明壳聚糖成功负载在钠基膨润土上；3 434 cm^{-1} 处为钠基膨润土层间水分子 O—H 羟基伸缩振动峰与壳聚糖中氨基 N—H 弯曲振动峰的合并峰；507 cm^{-1} 处 Si—O—Al 吸收峰面积和强度增大，表明在 Si—O—Al 处发生了化学吸附，1 657 cm^{-1} 与 1 593 cm^{-1} 处的酰胺谱带吸收峰消失，因此，壳聚糖上的酰胺与 Si—O—Al 之间可能发生了化学吸附；994 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 与羟基 O—H 振动峰的合并峰。

2) XRD 分析。由图 2 可知，NaBent 与 NaBent-CTS 衍射峰首峰的位置 θ 分别为 3.58° 和 3.567° 。层间距可根据 Bragg 方程^[17] 计算得出。计算方法见式 (2)。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

式中： d 为层间距； θ 为入射线与反射晶面之间的夹角； λ 为波长，Cu 靶 Ka 射线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)； n 为反射级数， $n=1$ 。

由式 (2) 可知，NaBent 的层间距为 1.233 6 nm，NaBent-CTS 的层间距为 1.237 9 nm，NaBent 层间距在负载 CTS 前后未发生明显改变，由红外光谱分析结果可知，存在部分 CTS 进入 NaBent 层间。

3) SEM 与 BET 分析。由图 3 可知，NaBent 的外貌发生了明显的变化，NaBent 颗粒表面结构较平整，NaBent-CTS 颗粒表面更加粗糙。经 BET 分析，NaBent 与 NaBent-CTS 的比表面积分别为 $21.036 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $14.609 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，NaBent 改性后比表面积减少，这是因为 CTS 负载在 NaBent 表面，堵塞了孔隙，导致比表面积降低^[18]。

2.2 单一重金属稳定化处理效果

1) 复合前后稳定效果的比较。由图 4~图 6 可知，在 pH 为 7、液固比为 1.5:1 时，随着 3 种重金属稳定剂投加量的递增， Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的稳定化率也逐渐递增，达到一定投加量后，NaBent-CTS 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的稳定化率趋于稳定。对比 3 种稳定剂效果，NaBent-CTS 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的稳定效果最佳，且在较低的投加量下可达到较好的稳定效果。投加量为 5% 时， Cu^{2+} 的稳定化率达到稳定，浸取液质量浓度由 $1.714 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.213 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

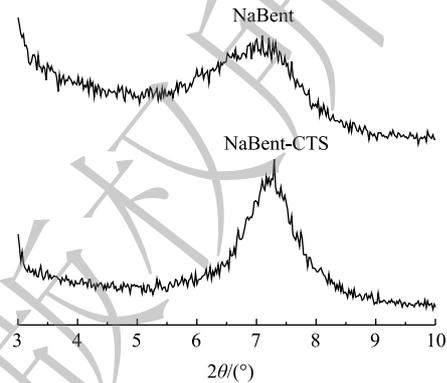
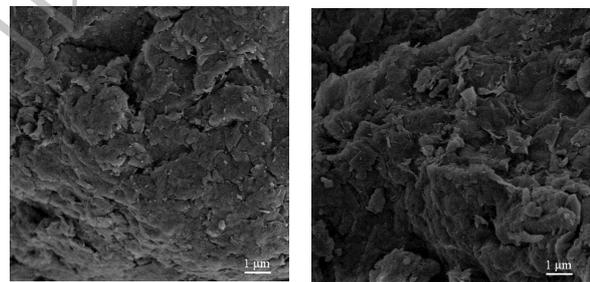


图 2 NaBent 和 NaBent-CTS 的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of NaBent and NaBent-CTS



(a) NaBent

(b) NaBent-CTS

图 3 NaBent 和 NaBent-CTS 的 SEM

Fig. 3 SEM images of NaBent and NaBent-CTS

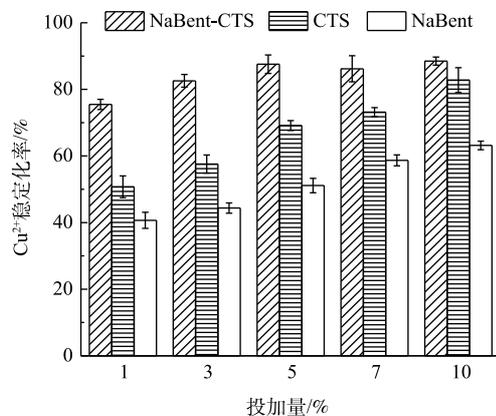
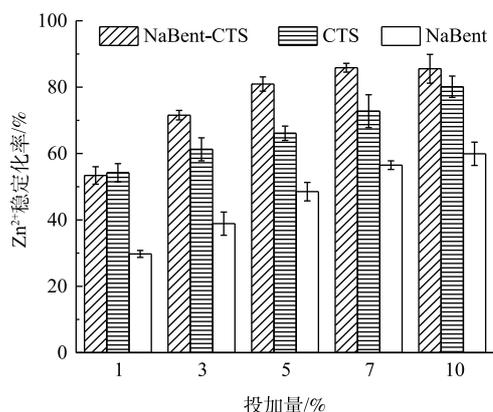
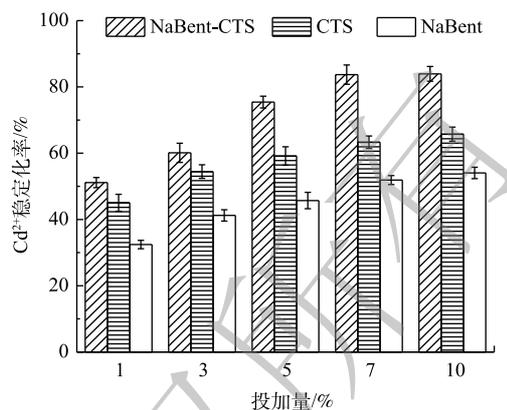


图 4 3 种稳定剂对 Cu^{2+} 的稳定效果

Fig. 4 Stabilization effect of three kinds of stabilizer on Cu^{2+}

图5 3种稳定剂对Zn²⁺的稳定效果图6 3种稳定剂对Cd²⁺的稳定效果Fig. 5 Stabilization effect of three kinds of stabilizer on Zn²⁺ Fig. 6 Stabilization effect of three kinds of stabilizer on Cd²⁺

稳定化率为 87.56%；投加量为 7% 时，Zn²⁺ 的稳定化率达到稳定，浸取液质量浓度由 1.598 mg·L⁻¹ 降至 0.226 mg·L⁻¹，稳定化率为 85.85%；投加量为 7% 时，Cd²⁺ 的稳定化率达到稳定，浸取液质量浓度由 1.701 mg·L⁻¹ 降至 0.277 mg·L⁻¹，稳定化率为 83.71%。与 NaBent-CTS 相比，CTS 稳定重金属效果较差，NaBent 稳定效果最差，均在投加量为 10% 时，稳定化率达到最大。

由此可知，CTS 改性 NaBent 后，NaBent-CTS 稳定重金属的能力得到提升，并且在较低投加量的情况下达到较好的稳定效果。虽然 NaBent 改性后比表面积有一定程度的降低，但 NaBent 中的 CTS 中含有大量的羟基和氨基，这 2 类基团对重金属有极强的螯合能力，通过 CTS 表面的内扩散作用，重金属离子更易进入 NaBent 中，与 Na⁺、Al³⁺ 等金属离子发生离子交换作用，使 NaBent 表现出较高的吸附性能^[19]。

2) NaBent-CTS 投加量对单一重金属稳定化率的影响。图 7 表明了 pH 为 7 与实验底泥液固比为 1.5:1 时，稳定剂投加量的变化对 Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 稳定化率的影响。随着稳定剂投加量的增加，Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的稳定化率也随之升高，达到一定程度后稳定化率基本保持稳定。Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的稳定化率分别在药剂投加量为 5%、7% 和 7% 时达到稳定，稳定化率为 87.56%、85.85% 和 83.71%。

NaBent-CTS 中存在氨基官能团与羟基官能团，具有与重金属离子形成配位键的能力，从而整合重金属，并且稳定剂中含有众多 Na⁺、Al³⁺ 离子，可通过离子交换作用来吸附重金属。随着稳定剂投加量的增大，能够提供的配位键的数量与吸附比表面积不断增多，能够吸附更多的重金属离子，使 3 种重金属离子的稳定化率不断提高；稳定剂投加量继续增大，稳定剂颗粒之间相互黏结，比表面积减少，导致稳定化率增幅变小。

3) 底泥 pH 对单一重金属稳定化率的影响。图 8 表明了稳定剂投加量为 5% 与实验底泥液固比为 1.5:1 时，底泥 pH 对 Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 稳定化率的影响。3 种重金属稳定化率均随 pH 的上升呈先升高后降低的趋势，Cu²⁺、

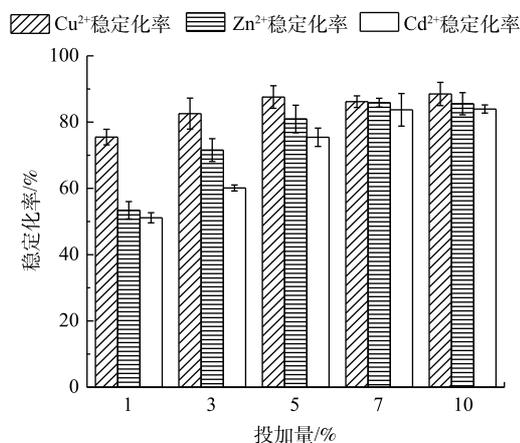


图7 稳定剂投加量对实验底泥中单一重金属稳定化率的影响

Fig. 7 Effects of dosage of stabilizer on stabilization rate of single heavy metal in sediment

Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 稳定化率分别在 pH 为 7、6 和 7 时达到稳定, Cu^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.714\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.283\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.598\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.346\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.701\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.433\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 稳定化率分别为 83.47%、78.35% 和 74.57%。出现上述现象的原因如下: 当 pH 小于 7 时, H^+ 的质量浓度较高, 占据了稳定剂的吸附位, 与重金属离子形成竞争吸附关系, 导致重金属稳定化率较低; 当 pH 大于 7 时, 部分 OH^- 会与重金属离子形成沉淀, 难以被稳定剂吸附, 经过 TCLP 浸取实验, 氢氧化物沉淀溶于酸性浸取剂中, 导致稳定化率下降。

4) 底泥液固比对单一重金属稳定化率的影响。图 9 表明了 pH 为 7 与稳定剂投加量为 5% 时, 实验底泥液固比的变化对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 稳定化率的影响。液固比对 3 种重金属稳定化率影响不明显, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 稳定化率分别在液固比为 1.3:1、1.7:1 和 1.5:1 时达到稳定, Cu^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.714\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.260\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.598\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.251\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.701\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.338\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 稳定化率分别为 84.82%、84.32% 和 80.13%。出现上述趋势的原因如下, 在液固比较小的条件下, 溶剂中的重金属质量浓度与底泥孔隙水中的重金属质量浓度在较短的时间内达到平衡, 抑制了底泥孔隙水中的重金属向溶剂中扩散的趋势^[20]。随着液固比逐渐升高, 溶剂与底泥孔隙水中的重金属质量浓度需要在较长的时间内达到平衡, 使得扩散作用能够在较长时间内持续进行, 释放到溶剂中的重金属也增多, 使稳定化率增加。并且含水率不同的实验底泥在 7 d 稳定化期中内部成分的变化也不同, 会间接影响底泥中矿物颗粒与胶体颗粒之间的相互作用, 从而改变实验底泥中重金属的存在形态和活性^[21]。

2.3 NaBent-CTS 对复合重金属底泥稳定化效果优化

由图 10 可知, 在 pH 为 7 与疏浚底泥液固比为 1.5:1 时, 稳定剂投加量对复合重金属的稳定化率存在较大的影响。随着稳定剂投加量

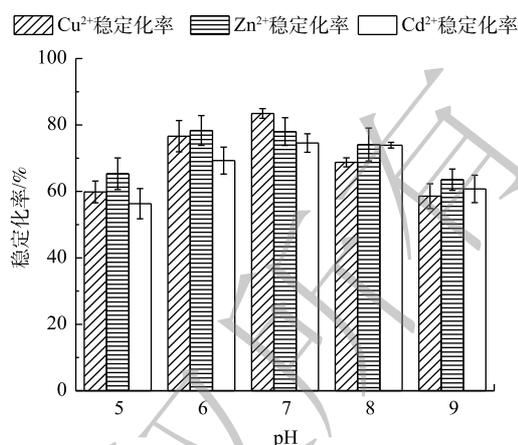


图 8 pH 对实验底泥中单一重金属稳定化率的影响
Fig. 8 Effect of pH on stabilization rate of single heavy metal in sediment

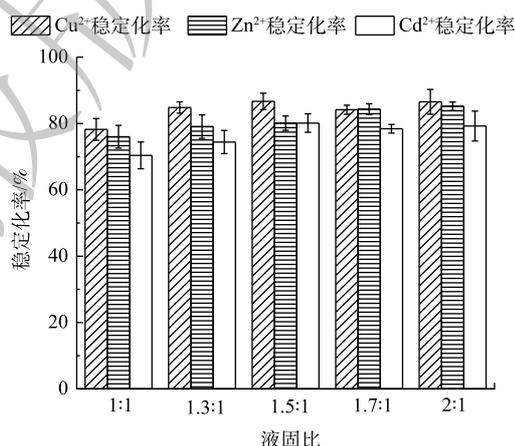


图 9 液固比对实验底泥中单一重金属稳定化率的影响
Fig. 9 Effects of liquid to solid ratio on stabilization of single heavy metal in sediment

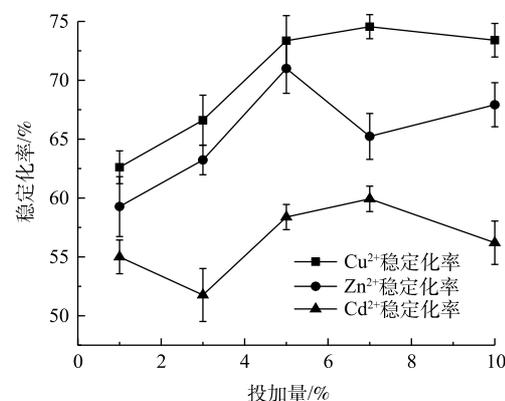


图 10 稳定剂投加量对复合重金属稳定化率的影响
Fig. 10 Effect of stabilizer dosage on stabilization rate of composite heavy metals

的不断增大, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 稳定化率也逐渐升高。在稳定剂投加量为5%时, 稳定化率达到了最佳值, Cu^{2+} 浸取液质量浓度由 $0.793 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.211 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 浸取液质量浓度由 $0.960 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.278 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.421 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.591 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 稳定化率分别为73.36%、71.00%、58.38%。

在稳定剂投加量超过5%时, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 稳定化率呈现下降的趋势。这可能是稳定剂颗粒之间相互黏结, 比表面积减少, 导致重金属离子之间竞争吸附作用增强。而竞争力较弱的 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 脱离吸附位点, 导致稳定化率下降。

由图11可知, 在稳定剂投加量为5%与疏浚底泥液固比为1.5:1时, 底泥pH的变化对复合重金属稳定化率的影响非常明显。在pH为7时, 复合重金属稳定化率达到了最大值, Cu^{2+} 浸取液质量浓度由 $0.793 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 浸取液质量浓度由 $0.960 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.239 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.421 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.549 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 稳定化率分别为77.24%、75.03%、61.33%。

由图12可知, 在pH为7与稳定剂投加量为5%时, 随着底泥液固比的增大, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的稳定化率逐渐上升。在液固比为1.5:1时逐渐稳定, Cu^{2+} 浸取液质量浓度由 $0.793 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 浸取液质量浓度由 $0.960 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.239 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 浸取液质量浓度由 $1.421 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.592 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 稳定化率分别为77.26%、75.11%、58.32%。

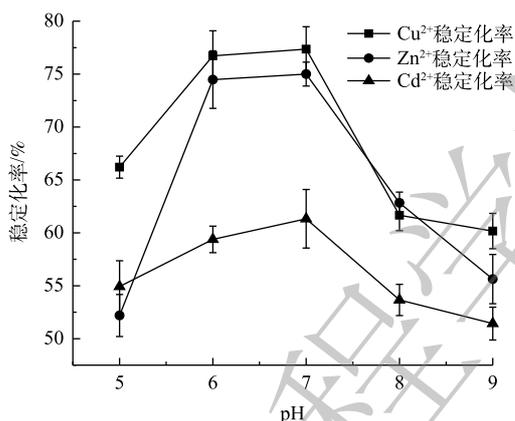


图11 底泥pH对复合重金属稳定化率的影响

Fig. 11 Effect of pH of sediment on stabilization rate of composite heavy metals

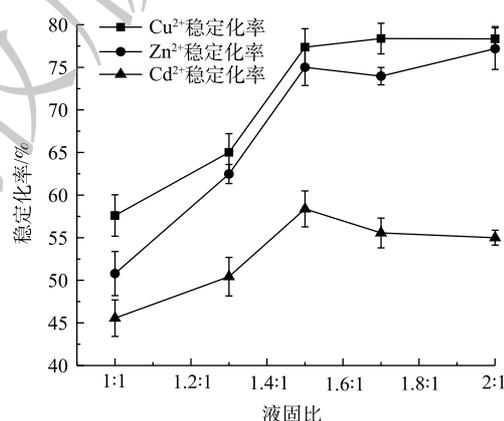


图12 底泥液固比对复合重金属稳定化率的影响

Fig. 12 Effects of liquid to solid ratio in sediment on stabilization of composite heavy metals

Cd^{2+} 的稳定化率随着底泥液固比增大出现降低的趋势。原因可能是, 随着液固比的增大, 含水率升高, 释放到溶剂中的重金属也增多, 但稳定剂表面的吸附位点数量一定, 使竞争能力较差的 Cd^{2+} 脱离吸附位点, 导致稳定化率下降。

综上所述, 在稳定剂投加量为5%、底泥pH为7、底泥液固比为1.5:1时, NaBent-CTS对复合重金属的稳定化率最好, 稳定化率分别达到75.95%、73.71%和59.00%。3种重金属离子之间的竞争吸附关系为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

2.4 NaBent-CTS对复合重金属底泥稳定性的影响

如图13、图14所示, 在稳定化处理底泥前, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的存在形态以酸可提取态和可还原态这两种不稳定形态占比较大, 可氧化态和残渣态这两种稳定形态占比较小。经NaBent-CTS稳定化处理14d后, 可氧化态和残渣态这两种形态占比显著提高, 表明NaBent-CTS具有良好的稳定重金属的效果。

重金属离子与NaBent-CTS结合后, 与稳定剂中的羟基和氨基发生螯合配位作用, 并且稳定剂中含有 Na^+ 、 Al^{3+} 等可交换离子, 将以酸可提取态和可还原态存在的重金属变成了可氧化态与残渣

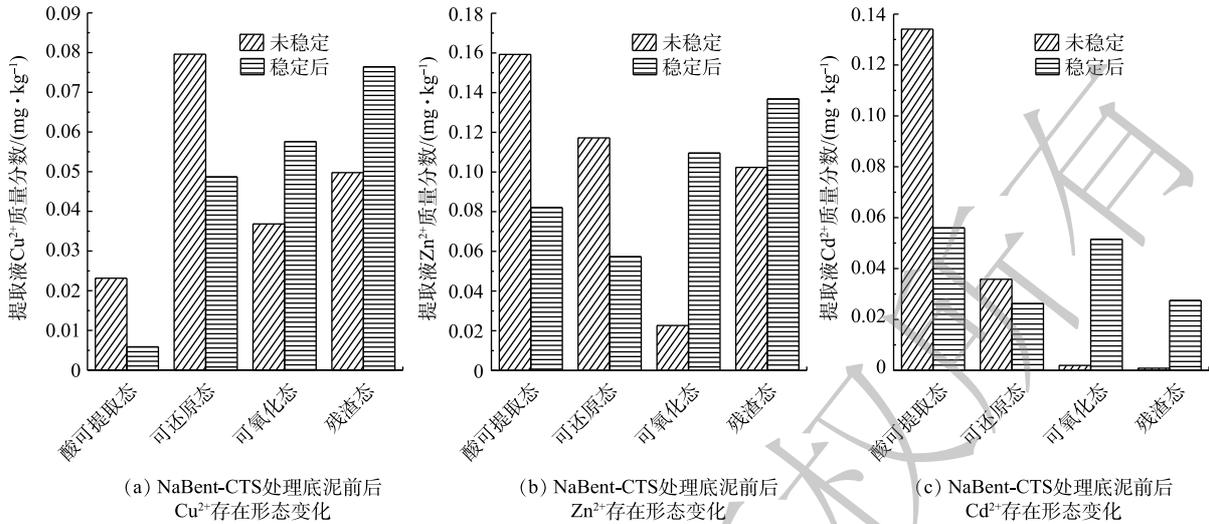


图 13 NaBent-CTS 处理底泥前后各重金属存在形态变化

Fig. 13 Changes of each heavy metal forms in sediment before and after NaBent-CTS treatment

态的存在形态，从而降低底泥中重金属污染生态环境的风险。

2.5 稳定剂稳定性的机理分析

图 15 为 NaBent-CTS 在室温条件下，稳定化处理相同质量浓度 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺溶液后的 XPS 全谱图。可以看出，稳定化处理 Cu²⁺、Zn²⁺和 Cd²⁺后，XPS 图谱中出现 Cu2p、Zn2p 和 Cd3d 的轨道峰，充分证明 Cu²⁺、Zn²⁺和 Cd²⁺已吸附在 NaBent-CTS 上。NaBent-CTS 稳定化处理重金属后，XPS 图谱中的 Na1s 谱峰几乎消失，说明稳定化过程中 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺与 Na⁺发生离子交换反应，导致稳定剂中 Na⁺含量骤减。

图 16 为 NaBent-CTS 在室温条件下，稳定

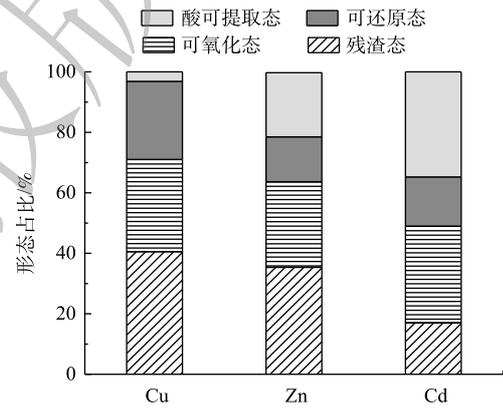


图 14 NaBent-CTS 稳定后底泥重金属形态占比

Fig. 14 Proportion of heavy metal forms in sediment after NaBent-CTS stabilization

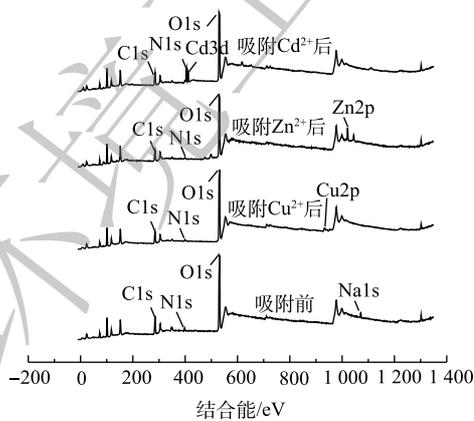


图 15 稳定化处理单一重金属前后的 XPS

Fig. 15 XPS spectra before and after stabilization treatment of a single heavy metal

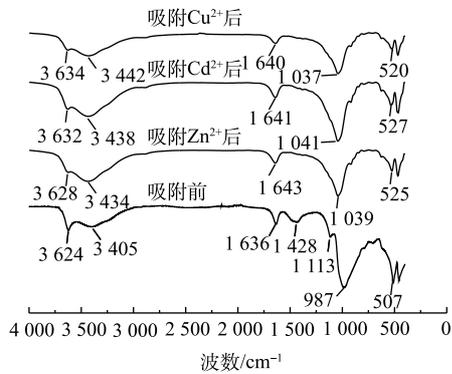


图 16 稳定化处理单一重金属前后的 FT-IR

Fig. 16 FT-IR spectra before and after stabilization of a single heavy metal

化处理相同质量浓度 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液后的 FT-IR 光谱图。可以看出, NaBent-CTS 稳定 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 后没有新的峰出现, 3 624、3 405、1 636、1 428、1 113、987 cm^{-1} 处的羟基与氨基特征峰发生偏移并且峰强度降低, 这是由于重金属与基团之间发生了螯合反应; 507 cm^{-1} 处 Si—O—Al 特征峰出现波数偏移与强度降低, 这是由于重金属与稳定剂中 Al^{3+} 离子发生了离子交换反应。稳定化处理 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 后, 特征峰削弱强度不同, 说明 NaBent-CTS 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 之间出现选择性吸附。由特征峰削弱强度可知, NaBent-CTS 对重金属稳定能力由强到弱为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, 这符合稳定剂处理复合重金属污染底泥的实验结果。

综上所述, NaBent-CTS 稳定重金属过程中存在螯合反应与离子交换反应, 重金属离子的螯合配位可能是由 CTS 中的氨基和羟基、Si—Al—OH 和层间水分子 O—H 的互相作用, 这样生成的螯合物可能是高交联的结构, 稳定性极强。

3 结论

1) 由 NaBent-CTS 表面特性分析结果可知, NaBent 和 CTS 之间存在化学吸附, 大量 CTS 吸附在 NaBent 表面, 稳定剂表面粗糙但比表面积降低。

2) 经过 CTS 改性后的 NaBent 稳定重金属的能力显著提高, 在投加量为 5% 时, 可达到较好的稳定效果。在投加量为 5%、pH 为 7、液固比为 1.3:1 时, NaBent-CTS 对 Cu^{2+} 重金属污染底泥的处理效果最好。在投加量为 7%、pH 为 6、液固比为 1.7:1 时, NaBent-CTS 对 Zn^{2+} 重金属污染底泥的处理效果最好。在投加量为 7%、pH 为 7、液固比为 1.5:1 时, NaBent-CTS 对 Cd^{2+} 重金属污染底泥的处理效果最好。

3) NaBent-CTS 投加量为 5%、pH 为 7、液固比为 1.5:1 时, NaBent-CTS 对复合重金属污染底泥的重金属稳定化效果最好, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 稳定化率分别达到 75.95%、73.71% 和 59.00%; NaBent-CTS 稳定化处理复合重金属污染底泥时, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 之间存在竞争吸附作用, 竞争力由强到弱为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

4) 采用 BCR 法分析稳定化处理 14 d 后底泥中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的存在形态, 可以看出, 在 NaBent-CTS 处理后, 底泥中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的存在形态更加稳定, 可氧化态与残渣态比例大幅上升。

参考文献

- [1] PENG J, SONG Y, YUAN P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 633-640.
- [2] SUNDARAY S K, NAYAK B B, LIN S, et al. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments: A case study: Mahanadi basin, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1837-1846.
- [3] WANG Y, YANG L, KONG L, et al. Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China[J]. *Catena*, 2015, 125: 200-205.
- [4] CHIANG Y W, SANTOS R M, GHYSELBRECHT K, et al. Strategic selection of an optimal sorbent mixture for in-situ remediation of heavy metal contaminated sediments: framework and case study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 105: 1-11.
- [5] SONG Z, GAO H, ZHANG W, et al. Influence of flocculation conditioning on environmental risk of heavy metals in dredged sediment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 297: 113-313.
- [6] AKCIL A, ERUST C, OZDEMIROGLU S, et al. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: Metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 86: 24-36.
- [7] BAO J, WANG L, XIAO M. Changes in speciation and leaching behaviors of heavy metals in dredged sediment solidified/stabilized with various materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8294-8301.
- [8] 王锋, 张顺力, 王宏杰, 等. 河道污染底泥重金属稳定化药剂研究进展[J]. *净水技术*, 2020, 39(7): 92-100.
- [9] JOTHIRAMALINGAM R, LO S L, PHANTHI L A. Chitosan-type bioadditive-modified electronic industry waste sludge for heavy metal stabilization with assistance of microwave heating[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(6): 2557-2561.
- [10] 宋俊颖, 何绪文, 黄占斌. 壳聚糖及其衍生物对土壤重金属的稳定化效应[J]. *化工进展*, 2019, 38(9): 4308-4319.
- [11] YAN H, LIN G. Usage of chitosan on the complexation of heavy metal contents and vertical distribution of Hg(II) and Cr(VI) in different textural artificially contaminated soils[J]. *Environmental Earth Sciences*,

- 2015, 73(5): 2483-2488.
- [12] 姚乐. 改性膨润土吸附处理含砷废水实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2010(16): 4093-4095.
- [13] 杨秀敏, 胡振琪, 李宁, 等. 钠基膨润土对重金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附实验[J]. *煤炭学报*, 2009, 34(6): 819-822.
- [14] 张海军, 于颖, 倪余文, 等. 采用巯基捕收剂稳定化处理垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1899-1904.
- [15] YANG K, WANG G, LIU F, et al. Removal of multiple heavy metal ions using a macromolecule chelating flocculant xanthated chitosan[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(12): 2289-2297.
- [16] 杨秀敏, 钟子楠, 潘宇, 等. 重金属离子在钠基膨润土中的吸附特征与机理[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(7): 2775-2780.
- [17] SAVITRI E, BUDHYANTORO A. The effect of ratio chitosan-bentonite and processing time on the characterization of chitosan-bentonite composite[J]. *Materials Science and Engineering*, 2017, 223(1): 161-172.
- [18] 黄春桃, 刘国光, 姚琨, 等. 壳聚糖-膨润土复合材料的研究进展[J]. *广东农业科学*, 2012, 39(8): 161-164.
- [19] KUMARARAJA P, MANIAIAH K M, DATTA S C, et al. Chitosan-g-poly (acrylic acid)-bentonite composite: A potential immobilizing agent of heavy metals in soil[J]. *Cellulose*, 2018, 25(7): 3985-3999.
- [20] 苗远, 张超, 李本高. 利用螯合剂脱除生化剩余污泥重金属研究[J]. *工业用水与废水*, 2018, 49(6): 84-88.
- [21] 蒋玉广, 袁珊珊, 杨伟, 等. ES稳定重金属污染底泥效果[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9): 4376-4384.
- (责任编辑: 郑晓梅, 曲娜)

Treatment of heavy metal polluted sediment with chitosan modified Na-bentonite stabilizer

LIU Dingwei¹, WANG Chunrong¹, ZHAO Mingchuan¹, HAN Lurui¹, HAN Shanmeng¹, KE Shu¹, HAN Gangsheng¹, DONG Bin², LI Pan^{2*}

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200082, China

*Corresponding author, E-mail: ipan@tongji.edu.cn

Abstract In order to effectively treat the dredged sediment polluted by heavy metals and verify the stability of heavy metal stabilizer, a type of heavy metal stabilization method with the stabilizer of the Na-bentonite modified by chitosan was adopted, the dredged sediment polluted by single and complex heavy metals Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} was taken as the research object to perform the stabilizing treatment under the conditions of different stabilizer dosage, pH and liquid-solid ratio. Toxicity characteristic leaching method (TCLP) and BCR continuous extraction method were used to analyze and evaluate the stabilization effect. The results showed that the ability of Na-bentonite modified by chitosan to stabilize heavy metals increased significantly. When the dosage of sodium bentonite modified by chitosan was 5%, the sediment contaminated by single heavy metal of Cu^{2+} , Zn^{2+} or Cd^{2+} could reach a high stabilization rate. The optimal dosage of Na-bentonite stabilizer (NaBent-CTS) treating contaminated sediments by Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} alone was 5%~7%, pH was 6~7 and the liquid-to-solid ratio was 1.3:1~1.7:1. The optimal dosage of NaBent-CTS treating contaminated sediment by Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} composite heavy metals was 5%, pH was 7 and liquid-to-solid ratio was 1.5:1, and the stabilization rates were 75.95%, 73.71% and 59.00%, respectively. The competitive adsorption of heavy metals occurred in NaBent-CTS treatment process, and the corresponding competitive order from strong to weak was $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. After 14 days of NaBent-CTS stabilization treatment, the proportions of oxidizable state and residue state for heavy metals increased significantly, and heavy metal stability was good. NaBent-CTS has good stabilization effects on sediment polluted by single and complex heavy metals of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} . The results can provide a relevant reference for the stabilization treatment of dredged sediment polluted by heavy metals.

Keywords chitosan; Na-bentonite; stabilizer; heavy metals; sediment