



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

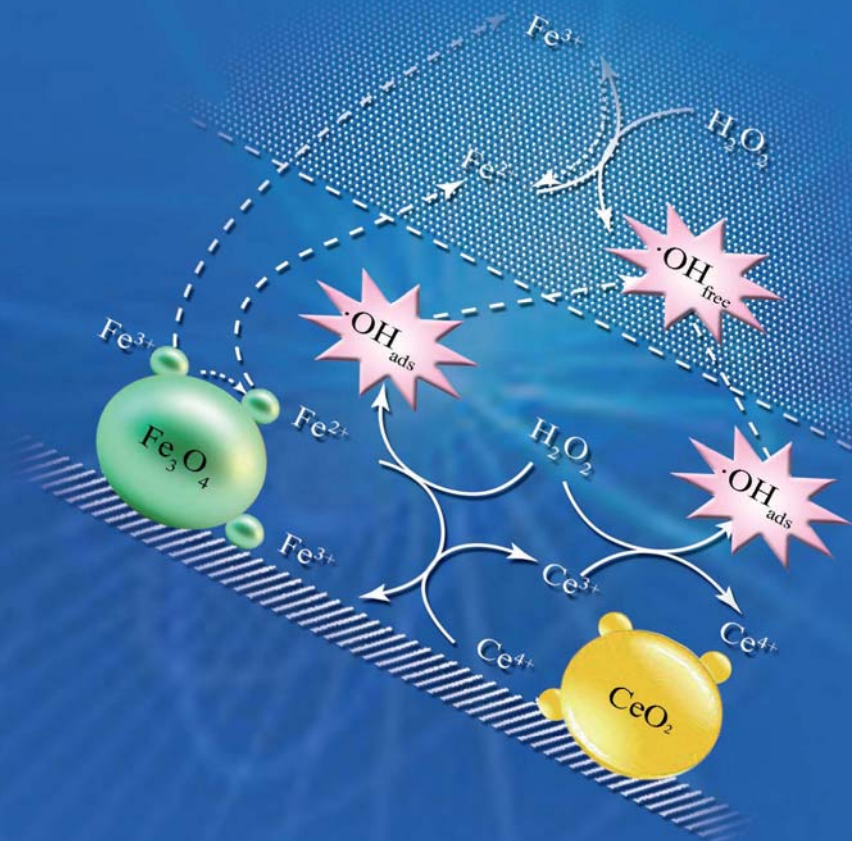
环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用

展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等, 2016, 10(1): 1-11



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 1

2016.1

目次

综 述

磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用 展思辉 张 宇 朱丹丹 邱明英 于雯超 史 强(1)

水 污 染 防 治

人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 黄翔峰 王 坤 陈国鑫 陆丽君 刘 佳(12)

选矿废水中黄药的生化处理 夏丽娟 胡学伟 张雅琳 靳松望 王亚冰(21)

增强型中空纤维膜生物反应器处理污水 赵 微 肖长发 权 全 胡晓宇 环国兰(27)

TEMPO 氧化微晶纤维素和马来酸酐接枝微晶纤维素的制备及对 Cu²⁺ 的吸附 ... 杨 阳 王一宁 潘远凤 肖惠宁(33)

利用活性氧分子消除污水中的 COD 白敏茹 毛首蕾 李超群 周建纲(38)

污水颗粒尺寸分布对深度过滤中雌激素去除的影响 胡碧波 阳 春 刘 达(43)

于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势 牛志广 魏晓婷 张 颖(48)

不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO₄⁻ 的去除规律 丁 峰 钱天伟 丁庆伟 赵东叶 崔晋艳 王莉霄(55)

聚酰胺小球负载 *Comamonas* sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉 蔺 尧 陈 瑜 郭树君 邵德武 耿 直 霍明昕 刘志强 朱遂一(60)

草酸改性柚子皮对废水中镉离子的吸附性能 毛艳丽 康海彦 吴俊峰(65)

合肥城郊典型排水沟渠沉积物磷形态及其释放风险 唐文坤 李如忠 钱 靖 金菊良 常 笑(73)

新型缓释碳源的制备及其性能 王润众 郝瑞霞 赵文莉(81)

乳液电纺纤维膜固定化漆酶及其对水中酚类污染物的降解 袁 钰 代云容 宋永会 于彩虹(88)

螺蚌和沉水植物搭配对微污染水体的净化作用 李雪娟 和树庄 常学秀 谭福广 申 意 陆福田 侯文通(95)

HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响 郑 宇 黄满红 陈 亮 徐 奇(103)

对乙酰氨基磺酰氯生产废水的 UASB 处理及硫酸盐的影响 李伟成 张 红 戚伟康 牛启桂 刘予宇 李玉友 高迎新(110)

炼化污水的厌氧生物预处理技术 王 宇 许双双 阎光绪 王庆宏 李 敏 马文峰 马静园 郭绍辉(115)

多胺改性 PGMA-DAAM 树脂的合成及对 Pb²⁺ 的吸附性能 杨迎霞 宋明超 陶子元 刘春萍(121)

光催化剂磷酸钾的制备及结构表征 刘天成 黄家卫 王天丽 唐光阳 贾丽娟 王博涛 王红斌(127)

重庆市加油站周边浅层地下水中石油烃污染调查与特征分析 赵 丽 张 韵 郭劲松 张 丹 邓春光(131)

太湖地区典型降雨水稻田径流污染物输出特点及相关性分析 陈育超 李 阳 于海明 乔 斌 孙井梅(137)

铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水 狄军贞 朱志涛 戴男男 江 富(145)

山核桃加工废水的成分测定与分析 张贝贝 刘文洪 李俊峰 叶志青(150)

煤基活性炭的改性及其对含铜废水的吸附性能 吕 游 刘树根 谢容生 宁 平 谷俊杰(157)

以养殖固体废弃物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果 成小婷 罗国芝 李 丽 谭洪新(163)

石墨烯/TiO₂ 复合物的制备及其光催化性能 张宏忠 秦小青 王明花(169)

剩余污泥对活性黑和酸性大红混合染料的吸附 王春英 黄平清 黄晓霞 刘 茹(175)

狭叶香蒲活性炭对 Cd²⁺ 与 Pb²⁺ 的吸附及机理分析 舒 艳 李科林 宋金凤 李 冰 汤春芳(181)

催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液 蔡先明 秦 侠 张 丽 崔红蕊(189)

印染废水中氮硫形态转化和去除效率 王兴华 李 蕾 刁新星 王 浩(194)

反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究 高建锋 杨碧印 赵建树 张金松(199)

TiO₂ 光催化耦合 SO₄²⁻· 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学 唐 海 沙俊鹏 颜酉斌 蔡昌凤 王军刚(205)

铁碳微电解/H₂O₂ 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水 殷旭东 李德豪 毛玉凤 朱越平 刘正辉(212)

生化-Fenton 氧化联合工艺处理石化净化水的回用 王泳超 李玉平 陈 娟(217)

模拟优化模型在地下水监测布井中的应用 熊 锋 苏 婧 翟秋敏 孙源媛 吴 超 姜永海 席北斗(223)

活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料 王宇轩 王应军 方明珠(230)

生物接触氧化法应急处理原水突发性藻类污染 许 骆 罗建中 邓俊强 刘敏强(237)

次氯酸钠降解水中萘普生的效果 纪夏玲 吕文英 李富华 陈 平 李若白 范斯娜 姚 琨 张祥丹 刘国光(243)

大 气 污 染 防 治

活性炭纤维负载功能化离子液体的脱硫性能 王建英 张丽喆 穆惠英 陈 莹 胡永琪(248)

滤袋式膜生物反应器净化二甲苯 徐孟孟 陈 效 蒋轶锋 吴成强(257)

电极配置对多针-板脉冲等离子体反应器放电特性的影响 ... 董冰岩 周海金 施志勇 黄尝伟 丁奇岨 王 晖(262)

油茶果壳炭对油烟的吸附性能	刘 超 廖 雷 覃爱苗 周江喜 彭 娟(267)
防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究	吕 太 贺培叶(272)
程序升温脱附法测定活性炭上酯类有机物的脱附活化能	任爱玲 孟少左 田森 张丁超 韩梦非(277)
大流量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发	苟志萌 李照海 何 娇 羌 宁 覃兰雪 徐素玮 曹 熠(283)

挥发性有机物生物增溶性能及效果	王国惠 许亚楠 李慧敏(289)
制备条件对锰氧化物 SCR 脱硝性能的影响	刘育松 高凤雨 唐晓龙 易红宏 赵顺征 曹雨萌(295)

固 体 废 物 处 置

水泥回转窑共处置含砷污泥	熊正为 朱 雷 杨博豪 戴清伟 陆 森(301)
进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响	王光远 李文哲 李 雷 蔡康妮 王忠江(306)
城市污泥过热蒸汽薄层干燥初始段凝结特性	张绪坤 孙瑞晨 王学成 温祥东 吴 起 邢 普(311)
家电报废量预测模型与安徽省实例分析	刘志峰 张雅堃 黄海鸿 薛亚琼 王 玲(317)
药渣与煤共热解动力学模型及逸出气红外特性分析	刘宝宣 蒋旭光 吕国钧 王 飞 池 涌 严建华(323)
温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响	程 瑶 韩 芸 卓 杨 代 璐 彭党聪(330)
疏浚底泥固化改性资源化利用技术	武博然 柴晓利(335)
利用旋转炉热解城市污泥的产物特性	王学涛 张兴宇 徐 斌 兰维娟(343)
次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响	于 凯 张 琛 王 欢 张 楠 陆宇鹏 李彤彤 李沁宇 刘双喜(350)

聚乙烯醇/超细羽绒粒子共混膜的制备及其染料吸附动力学	陈凤翔 谢文雅 董兵海 王世敏 赵 丽 许祖勋 万 丽(355)
----------------------------------	----------------------------------

以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛	周慧云 徐婷婷 陈彦广 解聪浩 宋 华(360)
核桃壳骨架构建剂对污泥脱水性能的影响	董凌霄 丁绍兰 谢林花 蔡 丽 杨慧佳(365)
巢湖蓝藻酸提取液提高玉米秸秆的酶解效率	吴玉杰 王 进 崔康平 洪天求 岳正波(370)
稻壳基高比表面积介孔活性炭的制备与表征	薛广钊 侯贵华 乔仁静 董鹏玉 张勤芳(375)
改性油菜秸秆对 Co(II) 的吸附	汪 洋 吴 纓(379)
化工污泥基轻质填料的制备及其应用	俞敏洁 胡 俊 孙 婧 李 溪 徐炎华(385)
不同碱剂对污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵产氢余物产甲烷的影响	郑育毅 林 鸿 林志龙 罗鸿信 刘常青(393)
废弃 LCD 面板金属铜的超声协同浸出	庄绪宁 李英顺 杨义晨 胡冰倩 赵颖璠(399)
脉冲电场在污泥处理中的应用	姜俊杰 梁美生 李 伟 裴旭倩(405)

土 壤 污 染 防 治

外源铅在不同类型土壤的形态转化	宋 波 曾炜铨(410)
荧光假单胞菌产铁载体对油菜麦吸收砂基和水基中镉的影响	晋银佳 刘 文 朱 跃 王丰吉(415)
再生水灌溉区土壤对头孢噻肟的吸附特征	虞敏达 张 媛 张 慧 檀文炳 高如泰 席北斗 杨津津(421)
化学氧化法治理焦化厂 PAHs 污染土壤	杨 勇 张蒋维 陈 恺 李忠博 李洪旺 牛 静 王瑜瑜(427)
循环流化床燃煤固硫灰改良云南红粘土	李勇辉 王群英 邓庆德 景文斌 张石华(432)

生 态 修 复 工 程

不同沉水植物组配对北大港水库水体净化效果的影响	常素云 吴 涛 赵静静(439)
生态修复工程对城市内河水体细菌多样性的影响	唐方园 张秋芳 周阳靖 陈力行 徐继荣 程军蕊(445)
组合型生态浮床处理农家乐污水	王 郑 崔康平 许为义 孟 蓉 孙 鹏 陈鸿汉(455)
微宇宙法研究环境因子对南方典型梯级水库群藻类生长的影响	周 利 朱嘉成 朱 佳 高静思(461)

环 境 生 物 技 术

水葫芦多环芳烃含量及其与脂肪含量的关系	杨海燕 郭金鹏 卢少勇 曲洁婷 贾九敏(467)
金鱼藻对不同扰动方式下悬浮物的生理响应	张翠英 王丽萍 万 蕾 张后虎(473)
以不同底物和苯胺为燃料的微生物燃料电池的产电特性	佟海龙 黄力群 何 燕 刘解答 刘承鸿 于 荆(480)
含固率和电极间距对牛粪发酵产电性能的影响	王成显 张艺臻 吴淑娜 张小梅 沈建国 丁仕林 辛言君(485)

工 程 实 例

城镇污水处理厂的综合绩效评价	魏 亮 陈 滢 刘 敏 翟宇超(490)
膜工艺在电镀废水处理工程中的应用	夏仙兵 蔡邦肖 缪 佳 林建平 倪 政(495)

环 境 监 测 与 评 价

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班	朱开抗 曾庆玲 沈春花 周真明 李 飞(503)
--------------------------------	--------------------------

疏浚底泥固化改性与资源化利用技术

武博然 柴晓利*

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092)

摘要 通过疏浚底泥固化改性使其作为路基回填土得以安全处置与资源化利用。复配 CaO 、 Al_2O_3 、聚合氯化铝(PAC)、 CaSO_4 制备 CAS 型和 MCAS 型固化剂, 当聚丙烯酰胺(PAM)、 $\text{MCAS}_{3/1/4}$ (CaO 、PAC、 CaSO_4 复配摩尔比 3:1:4) 投加量分别占含水率 90% 底泥湿重的 0.2%、1% 时, 室温养护 7 d 后, 固化底泥无侧限抗压强度达 209.56 kPa, 液限小于 50%, 塑性指数为 15.67, HJ/T299 标准方法测定重金属浸出浓度低于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) II 类水体相关限值, 符合路基回填用土性能要求。X 射线衍射分析结果表明, MCAS 固化剂固化底泥中有单硫型/多硫型铝酸三钙晶体 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 生成, 这种非水溶性晶体是促进固化底泥体系力学强度形成的关键影响因素。

关键词 无侧限抗压强度 塑性指数 疏浚底泥 固化/稳定化 路基回填

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)01-0335-08

Study on solidification/stabilization and reuse of dredged sediments

Wu Boran Chai Xiaoli

(College of Environmental Science and Engineering, State key laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In order to reuse dredged sediments as road filling materials, CaO , Al_2O_3 , aluminium polychlorid (PAC) and CaSO_4 were screened and mixed to prepare CAS/MCAS solidifier. When the dosages of $\text{MCAS}_{3/1/4}$ (the compound ratio of CaO , PAC and CaSO_4 is 3:1:4) and polyacrylamide (PAM) were 1 wt% and 0.2 wt%, respectively, the unconfined compressive strength of solidified sediment was 209.56 kPa, liquid limit was lower than 50%, and the plastic index of it was 15.67. According to the standard method of leaching, HJ/T299-2007, the leachable heavy metals of solidified dredged sediments were lower than the legal limits of level II (GB3838-2002). It shows that solidified sediment meets with road filling material product standards. XRD indicated that $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was generated in the dredged sediments solidified by MCAS and this kind of crystal is the key factor on the strength development of solidified dredged sediments.

Key words unconfined compressive strength; plastic index; dredged sediment; solidification/stabilization; road filling materials

地表水体接纳的水流包括城市地表径流、污水处理厂尾水以及通过雨污混接管道直排入水体的生活污水与工业废水。这些水流中所夹带的颗粒状和溶解性物质在一定条件下会发生沉降转变为水体沉积物, 并通过吸附、络合等一系列物理化学作用, 将进入水体的重金属、POPs 等污染物聚集起来, 成为地表水体内源污染^[1], 对水体生态环境与水流自然流动造成严重威胁。因此, 底泥疏浚已成为水环境综合治理中不可或缺的重要环节。

疏浚底泥具有产生量大、含水率高、重金属及持久性有机污染物含量较高且浸出风险较大等危害, 现有底泥处理方式以租用农田及其他场地堆放为主, 但由于我国土地资源紧张, 租用农田堆放处理难度大, 农民配合积极性不高, 且由于目前底泥堆放时

未对堆场底部及四周进行防渗处理, 也未进行重金属稳定化处理, 底泥随意堆存其中的重金属及持久性有机污染物对周围土壤、地下水都存在着重大的环境污染风险。其他底泥处理技术, 如生产陶粒多孔砖、生产水泥熟料等则存在处理规模小, 能耗大, 底泥重金属污染限制产品使用范围, 资源化产品市场竞争力低, 难以大量消纳疏浚底泥等问题。

高速公路路基填充所需土方量巨大, 每公里所

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”重大科技专项(2013ZX07315-002)

收稿日期: 2014-09-29; 修订日期: 2014-11-12

作者简介: 武博然(1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化利用。E-mail: 524xunwei@tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xlchai@tongji.edu.cn

需土方量约 6.5 万 m³,但新鲜黏土的开挖会造成水土流失,使黏土开采地的植被遭到严重破坏,对生态平衡以及农业、林业的发展都造成了极为不利的影响,因此,当前用于修筑道路的填充土土源缺乏。本研究将疏浚底泥进行脱水固化处理,改造底泥性质使之满足路基回填土的相关性能要求,在实现底泥大规模、低成本无害化处理的同时,为工程建设用土提供有效替代源,减少新鲜黏土开采所造成的生态破坏与自然资源消耗,具有较高的经济、社会与环境效益。

水泥系脱水固化剂(水泥、石灰、石膏及其他钙镁盐、钙镁氧化物)由于其低廉的价格、较强的粘结能力以及水化反应产生碱度对重金属等无机污染物的稳定化作用而成为目前较为主流的底泥脱水固化剂。徐明宝等^[2]采用普通硅酸盐水泥固化淤泥质粘土,投加量为 25% 时,淤泥无侧限抗压强度达最大值 5.275 MPa;Ma Jianli 等^[3]采用氯氧镁水泥固化污水厂剩余污泥,其中 MgO/MgCl₂ 最佳值为 3:1,当水泥添加量为 20% 时,固化后污泥达最大无侧限抗压强度 8.34 MPa。另外,也有研究基于粉煤灰、废石膏等工业废物与水泥组成部分相似的特点,将工业废物改性后用于底泥的固化/稳定化处理,白玉恒等^[4,5]直接利用粉煤灰固化淤泥,掺加 20% 粉煤灰后,固化淤泥加州承载比(California bearing ratio, CBR)大幅增加,由未掺加粉煤灰时的 8.14% 增大至 108.9%;赵多建等^[6]将水泥与废石膏复配制备脱水固化剂,当废石膏添加量为 10 wt%,水泥添加量为 40 kg/m³ 时,养护 28 d 后,固化淤泥无侧限抗压强度达 125 kPa。尽管现有底泥脱水固化技术能在一定程度上提高底泥力学强度,但普遍存在投加

量过高(通常大于 90% 含水率底泥湿重的 10%)、增容比较大、能耗较高、固化后底泥资源化利用途径较少等问题^[7,8]。本研究基于水泥水硬化反应机理与关键产物开发新型底泥脱水固化剂,将疏浚底泥改性以达到路基回填材料等工程建设用土的标准要求,为安全高效处置疏浚底泥、拓展底泥资源化利用途径提供必要技术支撑。

1 材料与方法

1.1 疏浚底泥采集

疏浚底泥采集于浙江省嘉兴市某 20 km 待疏浚河道,考虑污染物的自然降解过程及干流水体的混合情况,设置各采样点于河流交汇点及污染物排放口下游 500 ~ 1 000 m 处,采样深度范围为水固相界面以下 0 ~ 60 cm,运抵实验室后避光保存于 4℃ 冰箱中。

1.2 疏浚底泥脱水固化剂

疏浚底泥组成以 SiO₂ 等无机颗粒为主^[6],颗粒粒径较小且本身具有较高的力学强度,因此,其固化体系强度的形成不依赖于大量不溶性晶体的生成,更重要的是实现底泥颗粒间的包裹胶结作用与空隙填充作用,进而增大底泥颗粒间机械接触力以提高抗剪切强度。本研究固化剂研发正是基于上述思路而展开,通过 CaO、聚铝类物质、CaSO₄ 的复配联用强化纤维状晶体钙矾石(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)的形成,而常见水泥系固化反应产物 3CaO · SiO₂ · 3H₂O 和 3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O 的吸附团粒化作用则由投加量更少、反应效率更高的混凝剂或絮凝剂完成,最终实现低投加量、低增容比的疏浚底泥脱水固化目标,具体固化剂组成及命名见表 1。

表 1 固化剂命名与组成
Table 1 Names and composition of solidifiers

水泥系 固化剂	水泥系固化剂组成	CAS 固化剂	CAS 固化剂组成(CaO、 Al ₂ O ₃ 、CaSO ₄ 摩尔比)	改进型 CAS 固化剂(MCAS)	改进型 CAS 固化剂组成 (CaO、PAC、CaSO ₄ 摩尔比)
SC	波特兰水泥,添加剂 CaSO ₄ 、Ca(AlO ₂) ₂	CAS ₁	3:1:3	MCAS _{6/1/0}	6:1:0
				MCAS _{3/1/0}	3:1:0
FC	波特兰水泥,复配 Fe ₂ O ₃			MCAS _{3/1/1}	3:1:1
				MCAS _{3/1/2}	3:1:2
S1	MgO 与波特兰水泥复配 质量比 3:2	CAS ₂	3:1:1.5	MCAS _{3/1/3}	3:1:3
				MCAS _{3/1/4}	3:1:4
M1	由白云石高温煅烧制得, 主要成分为 CaO、MgO			MCAS _{3/1/5}	3:1:5
				MCAS _{3/1/6}	3:1:6

1.3 主要分析方法

1.3.1 重金属含量测定

取 1.000 g 干固体至聚四氟乙烯坩埚内,加入 16 mL 逆王水(质量分数为 65% 浓硝酸与质量分数 36.5% 的盐酸体积比 3:1)、8 mL 质量分数为 40% 氢氟酸和 2mL 质量分数为 30% 过氧化氢于电热板上 200℃ 加热消解,待固体完全溶解后,加入一定量蒸馏水,在电热板上 100℃ 继续加热至近干,使 HF 挥发,然后将消解液转移至 50 mL 容量瓶以质量分数为 4% 的稀硝酸定容,利用电感耦合等离子体发射光谱法(2100 DV ICP-AES, PerkinElmer, USA)测定重金属含量。

1.3.2 重金属浸出毒性分析

《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)适用于固体废物及其再利用产物、以及土壤样品中有机物和无机物的浸出毒性鉴别。本研究将疏浚底泥固化改性以期实现其路基填充资源化利用目标,符合上述标准的限定范围,因此采用该标准方法进行固化底泥重金属浸出毒性分析。

1.3.3 土力学性能指标分析

将含水率 90% 底泥样品与固化剂混合均匀后离心脱水,弃去上清液,固体相密实填入高约 70 mm,直径约 35 mm 的管状模具中,形成一圆柱形待测试件,在 25℃ 环境中养护 24 h 后脱模,转移至室温条件下自然风干 5 ~ 7 d,然后按《土工试验规程》(SL237-1999)所述方法测定底泥试样无侧向抗压强度与液限、塑限、塑性指数等反映持水性能的相关指标。

1.3.4 X 射线衍射分析(XRD)

采用德国 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对研磨至 320 目粉末样

品进行 XRD 分析。实验条件为:Cu 靶 Ka 射线,加速电压 40 kV,加速电流 40 mA,扫描步长 0.02°,扫描速率 0.01 s/步,扫描范围为 10 ~ 90°,X 射线衍射谱图采用 MDI Jade 5.0 软件进行分析。

2 实验结果分析

2.1 疏浚底泥基本性质分析

疏浚底泥基本性质分析结果取多个采样断面底泥性质分析疏浚平均值,具体结果见表 2。

本研究样品采集河道的污染源以城市面源污染和污水处理厂尾水排放为主,河道周围无农田且几乎无植被缓冲带,因此底泥中腐殖质等有机污染物含量较低,而降低底泥重金属污染风险则是其固化稳定化处理的主要目标。干燥底泥 XRD 分析结果(图 1)显示,底泥无机物组成以 SiO₂ 为主,高 SiO₂ 含量决定底泥适合于无机固化剂固化稳定化处理技术,例如,当固化剂水化产物中含有大量游离 Ca²⁺ 时即可与 SiO₂ 发生火山灰反应,生成水合硅酸钙晶体,对底泥颗粒形成包被与孔隙填充作用,进而增大底泥力学强度。

2.2 底泥重金属污染状况地累积指数评价

地累积指数(I_{geo})是德国海德堡大学沉积物研究所提出的一种评价水环境沉积物中重金属污染状况的定量指标,在欧洲各国被广泛使用,其计算公式为

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (1.5 \times B_n)]$$

式中:C_n 为重金属在沉积物中质量分数实测值;B_n 为该地区重金属地球化学背景值;1.5 为考虑成岩作用可能引起背景值的变动而设置的常数。

I_{geo} 共分为 7 级,0 ~ 6 级表示污染程度由无至极强,I_{geo} 分级标准与污染程度之间的相互关系见表 3^[9]。

表 2 疏浚底泥基本性质
Table 2 Physicochemical properties of dredged sediments used

指 标			数 值					
含水率(%)			≥90					
挥发性固体含量(wt%)			0.59 ± 0.04					
pH			8.35 ± 0.02					
重金属含量(mg/kg DS ¹⁾)	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	Ba	As
	25.85	109.62	16.86	未检出	67.24	29.65	117.54	19.43
无机物组成	CaAl ₂ Si ₂ O ₈		SiO ₂	CaCO ₃		Al ₂ O ₃	AlO(OH)	
液 限	33.18							
塑 限	24.98							
塑性指数	8.2							

1) 以底泥干基(dry sludge, DS)计。

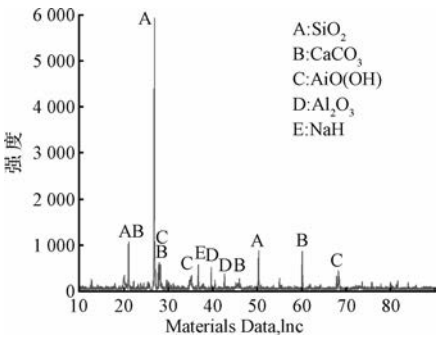


图 1 干燥底泥 XRD 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffractograms of dry dredged sediments

《污水综合排放标准》(GB8978—2002)提出了第一类污染物的概念,将总镉、总铬、六价铬、总砷、总铅和总镍等能在环境或动植物体内蓄积对人体健康产生长远不良影响的 13 种污染物列为第一类污染物。本研究参考第一类污染物的相关界定,采用地累积指数法评价了 Cd、Cr、Pb、Cu、Ni 和 Zn 等重金属的污染状况。由表 4 可知,Cu、Zn、Cr、Ni 和 As 均为轻度污染。底泥重金属污染状况取决于河道污染源种类及分布,工业源污染物排放口下游 500 m 范围内可能会有大量重金属富集。疏浚底泥固化稳定化工程通常对 10 km 范围内底泥进行统一处理,因此,本研究考虑固化稳定化工程设计的实际需要,综合污染物排放口附近及远端的底泥性质分析结果评价全河道的底泥平均污染状况,得出了重金属轻度污染的结论,后文将通过浸出毒性分析,进一步解析底泥重金属存在形态特征以预测其环境污染风险。

2.3 底泥持水性能改善

据《公路路基设计规范》(JTGD30—2004)^[10],路基填充土应满足塑性指数在 15~20 之间,液限不大于 50% 的持水性能要求。疏浚底泥基本性质分析结果表明,其液限、塑限、塑性指数分别为 33.18%、24.98% 和 8.2,不满足上述路基回填用土的相关要求,因此,必须选用适当的改性剂进行底泥调理,改善底泥持水性能。

2.3.1 实验方法

对于含水率 90% 疏浚底泥分别投加聚丙烯酰胺(PAM)、羧甲基纤维素钠,每种药剂投加量为底泥湿重的 0.2%、0.5% 和 1.0%,静置沉淀 12 h 后去除上清液,5 000 r/min 离心 10 min 脱去底泥中水分,收集脱水后底泥自然风干 3~5 h 后测定液限、塑限与塑性指数。

2.3.2 实验结果分析

由图 1 可知,底泥液限、塑性指数随 PAM、羧甲基纤维素钠投加量增大而增大,PAM 投加量 0.2%,羧甲基纤维素钠投加量 0.5% 时,底泥塑性指数分别为 15.04 和 16.25,满足路基回填用土的相关要求。可能的原因是 PAM 长链分子中的一NH₂ 及羧甲基纤维素钠分子中—COOH、—OH(图 3)均可通过氢键作用吸附极性水分子^[11],同时有机高分子通过分子间作用力吸附底泥颗粒,以上两种作用的综合结果是底泥颗粒发生团聚且团聚体与水分子的亲和能力较分散于水中的细小底泥颗粒有所增强,因此调理后底泥塑性指数较底泥原样增大。

表 3 地累积指数与重金属污染程度^[9]

Table 3 Geoaccumulation index and pollution levels

	$I_{geo} \leq 0$	$0 < I_{geo} \leq 1$	$1 < I_{geo} \leq 2$	$2 < I_{geo} \leq 3$	$3 < I_{geo} \leq 4$	$4 < I_{geo} \leq 5$	$5 < I_{geo} \leq 6$
污染程度	清洁	轻度污染	偏中度污染	中度污染	偏重度污染	重度污染	严重污染
指数分级	0	1	2	3	4	5	6

表 4 疏浚底泥重金属污染状况评价

Table 4 Assessment of heavy metal pollution in dredged sediments by I_{geo}

	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	As
C_n (mg/kg)	25.85	109.62	16.86	未检出	67.24	29.65	19.43
河流相冲洪积地球化学背景值 $B_n^{[37]}$ (mg/kg)	16.06	63.44	28.37	0.1234	42.38	14.34	7.000
I_{geo}	0.10	0.20	-1.34	/	0.08	0.46	0.89
地累积指数分级	1	1	0	0	1	1	1
底泥重金属污染程度	轻度污染	轻度污染	清洁	清洁	轻度污染	轻度污染	轻度污染

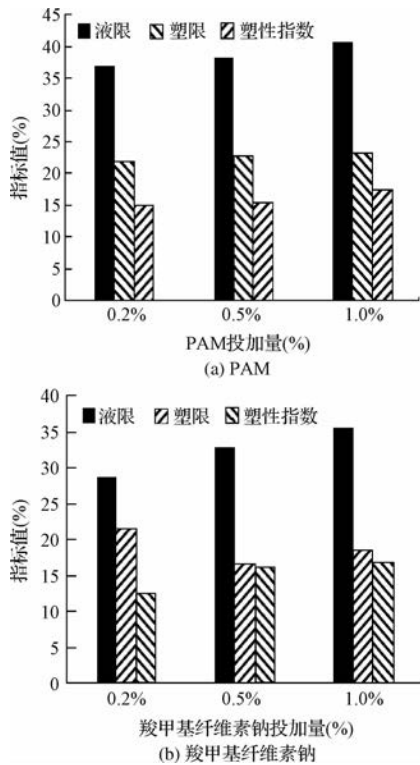


图 2 有机调理剂对底泥液限、塑限、塑性指数的影响
Fig. 2 Effects of organic conditioners on liquid limit, plastic limit and plasticity index

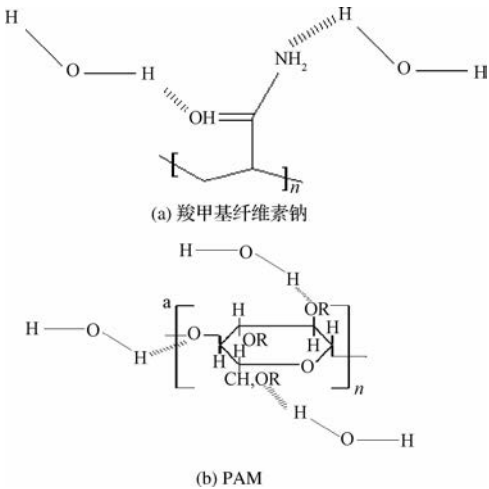


图 3 有机调理剂作用机理

Fig. 3 Functional mechanisms of organic conditioner

2.4 CAS 固化剂与水泥系固化剂固化效果对比分析

CAS 型固化剂与 1.2 中所述 4 种水泥基固化剂针对 90% 含水率底泥的固化处理效果如图 4 所示, 无侧限抗压强度测定遵循 1.3.3 所述方法。

由图 4 可知,低投加量条件下 CAS 型固化剂具

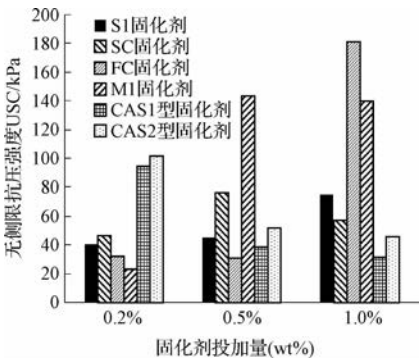


图 4 水泥系脱水固化剂与 CAS 型脱水固化剂底泥固化效果对比分析

Fig. 4 Unconfined compressive strength of dredged sediments solidified by cement curing agent and CAS solidifier respectively

有明显的固化强度优势,投加量 0.2 wt. % CAS₂ 型固化剂时,固化底泥无侧限抗压强度达 101.45 kPa, 相同投加量 CAS₁ 型固化剂固化底泥无侧限抗压强度达 94.02 kPa。其余 4 种水泥系固化剂固化强度随投加量增多而增大,说明固化强度主要由不溶性水化晶体产物产生量决定。CAS 型固化剂随投加量增大,固化强度反而降低,通过实验时对底泥样品性状的观察,出现上述现象的可能原因是 CAS 型固化剂中 CaSO₄ 组分有一定的吸湿性,当 CaSO₄ 投加量较多致使底泥样品干化速率减慢,底泥颗粒孔隙间水分的滞留阻碍了底泥固体颗粒间的机械接触,进而导致底泥质软抗压强度下降。

2.5 MCAS 固化剂固化效果分析

Al₂O₃ 不溶于水,其在水相中与 CaO、CaSO₄ 的反应活性较低,不利于水化晶体的生成。针对上述问题,本研究提出以聚合氯化铝(PAC)替代氧化铝的改进型 CAS 固化剂(MCAS)配置方案。当 PAM、MCAS 投加量分别为含水率 90% 底泥湿重的 0.2%、1% 时,按 1.3.3 所述方法制样,固化底泥无侧限抗压强度测定结果如图 5 所示。由图 5 可知,MCAS 固化剂较 CAS 型固化剂及水泥系固化剂有更好的固化效果,无侧限抗压强度最大值达 209.56 kPa,高于工程用黏土无侧限抗压强度 158.55 kPa,满足路基回填性能要求。上述实验结果出现的可能原因是 PAC 易溶于水,其电离产生的水合铝离子通过电性中和作用促使底泥固体颗粒相互凝聚,易于间隙水的脱除,增大底泥干化速率,同时游离态 Al³⁺ 易与 CaO 水化产物 Ca(OH)₂ 及 MCAS 中的

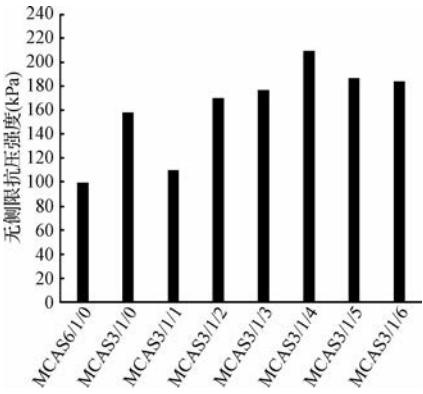


图 5 CaO、PAC、CaSO₄ 复配联用对固化底泥无侧限抗压强度的影响
Fig. 5 Unconfined compressive strength of dredged sediments solidified by MCAS solidifier

CaSO₄ 组分反应,促进钙矾石晶体形成,以上因素均有利于固化底泥体系的强度发展。测定无侧限抗压强度较高的 MCAS_{3/1/3}、MCAS_{3/1/4} 固化底泥的液限、塑限与塑性指数,实验结果如图 6 所示。

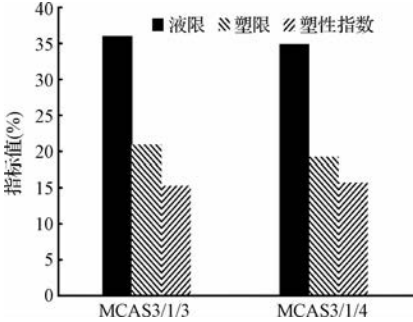


图 6 PAM 与 MCAS 固化剂联用对固化底泥液限、塑限、塑性指数的影响
Fig. 6 Liquid limit, plastic limit and plasticity index of dredged sediments solidified by PAM and MCAS

由图 6 可知,投加 0.2 wt% PAM 条件下,MCAS_{3/1/3} 和 MCAS_{3/1/4} 固化底泥液限均小于 50%,塑性指数分别为 15.18 和 15.67,满足路基回填土相关性能要求,PAM 分子中亲水性基团—NH₂、—OH 的存在确能增强底泥体系持水性能,增强疏浚底泥可塑性。

2.6 固化底泥重金属浸出毒性分析

据 1.3.2 所述方法测定 MCAS_{3/1/4} 固化底泥样品重金属浸出浓度,Cd、Cr、Ni 和 Zn 均未检出,As 和 Cu 分别为 0.031 和 0.003 mg/L,低于地表水 II 类水限值^[12],重金属稳定化效果良好。

将质量分数 98% 的浓硫酸与质量分数 65% 的

浓硝酸以质量比 2:1 混合,稀释至 H⁺ 浓度为 0.2、0.5 和 1.0 mol/L,控制固液比为 10 L/kg,测定不同 H⁺ 浓度时底泥样品浸出浓度,具体结果见图 7。

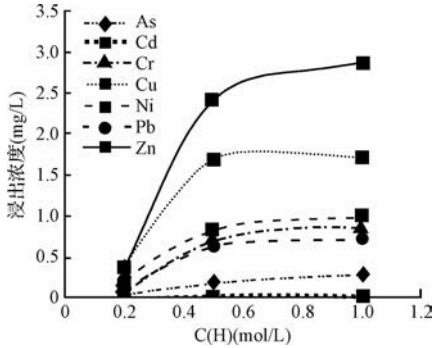


图 7 固化底泥重金属浸出浓度随 H⁺ 浓度变化
Fig. 7 Leaching behavior of solidified dredged sediments by MCAS_{3/1/4}

重金属浸出实验结果显示,HJ/T299 标准方法浸出液 pH = 3.20 时难以使固化底泥中重金属转变为游离态。极端条件下浸出实验结果如图 7 所示,当 H⁺ 浓度介于 0.2 ~ 0.5 mol/L 之间时重金属浸出浓度随 H⁺ 浓度增大而增大,但当 H⁺ 浓度大于 0.5 mol/L 时,重金属浸出浓度趋于稳定。以上现象说明固化底泥具备一定的酸中和能力,大量不含重金属的碱性物质与化合态重金属之间存在与酸性物质的竞争性反应^[13],当 H⁺ 浓度足够大能使碱性物质消耗殆尽时,重金属在多余酸性物质作用下转变为离子态,浸出浓度增加,而当含量有限的可交换态重金属在足量 H⁺ 作用下全部转变为游离态离子浸出时,H⁺ 浓度的增加将不会引起重金属浸出浓度的进一步增大。

2.7 固化机理分析

为确定 MCAS 固化剂水化反应机理以及不同配置方案对底泥固化强度的影响机理,分别对 MCAS_{3/1/0}、MCAS_{3/1/1}、MCAS_{3/1/2}、MCAS_{3/1/3} 和 MCAS_{3/1/4} 固化底泥进行 X 衍射分析,结果见图 8。

对比图 8(a) 与图 1 可知,无 CaSO₄ 存在时,固化反应产物主要为水合硅铝酸钙 CaAl₂Si₂O₈ · H₂O, CaAl₂Si₂O₈ · 4H₂O 具有较强的凝结和绑定性能^[11,14],能与污泥颗粒彼此交叉抱箍形成致密的三维骨架结构,促进底泥强度发展。MCAS_{3/1/1}、MCAS_{3/1/2}、MCAS_{3/1/3} 和 MCAS_{3/1/4} 固化底泥分别有单硫型铝酸三钙晶体 Ca₄Al₂SO₁₀ · 12H₂O (3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂O), 双硫型铝酸钙晶体

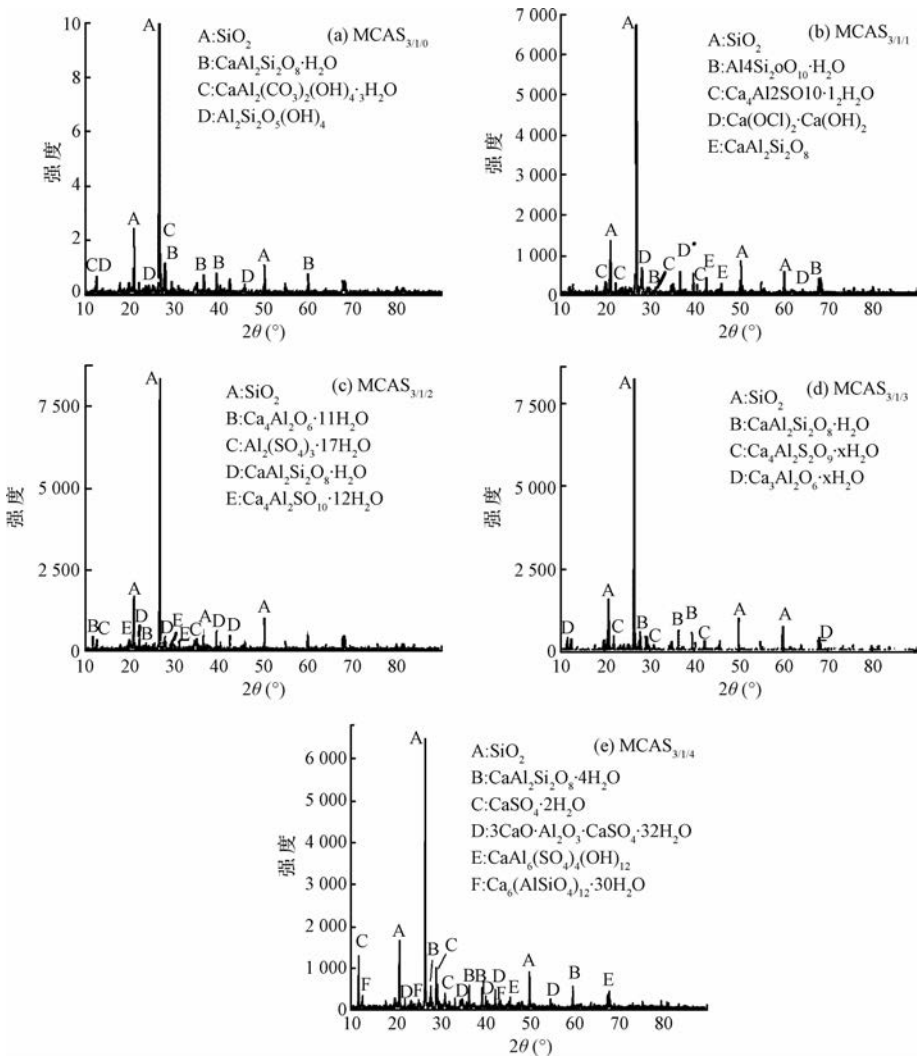


图 8 MCAS 固化剂固化底泥 XRD 衍射图谱

Fig. 8 X-ray diffractograms of dredged sediments solidified by MCAS

$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 钙 矾 石 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 形 成, 以 上 3 种 非 水 溶 性 晶 体 以 纤维状形态向外发展, 可交叉填充于底泥间隙, 胶结禁锢底泥颗粒, 提高固化体内聚力, 形成结构致密、质地坚硬的微观结构, 促进固化底泥强度形成^[14,15]。对比 $\text{MCAS}_{3/1/4}$ 和 $\text{MCAS}_{3/1/1}$ 、 $\text{MCAS}_{3/1/2}$ 、 $\text{MCAS}_{3/1/3}$ 固化底泥 XRD 衍射图谱可知, 随 CaSO_4 在复合型固化剂 MCAS 中所占比例增加, 水化产物 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 晶体中 CaSO_4 所占比例也相应增加, 当 CaSO_4 处于过剩状态并提高固化底泥养护环境的相对湿度, 则可强化钙矾石晶体 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 的形成, 更好地发挥该种柱状晶体的骨架支撑作用, 使得底泥密实度提高, 可压缩性降低, 力学强度进一步增大, 因此, $\text{MCAS}_{3/1/4}$ 固化底

泥强度高于 $\text{MCAS}_{3/1/1}$ 、 $\text{MCAS}_{3/1/2}$ 、 $\text{MCAS}_{3/1/3}$ 。但随 CaSO_4 在固化剂中所占比例进一步增大, CaO 和 PAC 相对含量随之减小, 进而使得钙矾石晶体生成量减少固化强度降低。 CaSO_4 属微溶性硫酸盐, 其过量存在还可能包裹于 CaO 和 PAC 表面, 阻碍 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 溶出^[15,16], 不利于非水溶性晶体的形成, 对固化体强度形成产生不利影响。

2.8 固化稳定化处理成本分析

底泥固化改性药剂投加方案如下: 每吨水下方底泥 $\text{MCAS}_{3/1/4}$ 投加量 1%、PAM 投加量 0.2%, 据所用药剂的市场价估算, 药剂投加成本约为 15 元/t (水下方), 参考类似工程的能源动力及管理费用 12 元/t (水下方), 则底泥固化改性处理成本为 27 元/t (水下方)。脱水固化后底泥含水率约为 60%, 而水下方底泥含水率通常为 90%, 由此可得折算至成

品底泥的固化改性处理成本为 118 元/t。根据在江浙沪地区路桥建设企业的前期调查结果,目前,路基工程所需粘土的开采、运输及开采地植被修复等费用折算至吨粘土约为 150 元,因此固化改性底泥用作工程填土不仅能实现废弃物的再生利用,还能减少生态环境破坏所造成的间接损失,成本优势明显,具有广阔的市场应用前景。

3 结 论

通过疏浚底泥固化改性使其作为路基回填土资源化利用,基于强化钙矾石晶体形成这一思路开展复合型固化剂配置方案优化,以 X 射线衍射为分析手段探究底泥固化反应机理,取得如下结论:

(1) CAS 型固化剂(CaO 、 Al_2O_3 和 CaSO_4 复配摩尔比 3:1:1.5)较水泥系固化剂在低投加量条件下有更好的固化反应效果。

(2) MCAS 型固化剂(CaO 、PAC 和 CaSO_4 复配摩尔比 3:1:4)固化后底泥无侧限抗压强度达 209.56 kPa,高于相同养护条件下工程用黏土的无侧限抗压强度 158.55 kPa,与投加量硝酸硫酸法 0.2 wt% PAM 连用后底泥塑性指数为 15.67,重金属浸出浓度低于地表水 II 类水相关限值,满足路基回填用土相关性能要求。

(3) X 射线衍射分析结果显示, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 晶体的形成是疏浚底泥固化强度提高的关键因素。

参 考 文 献

- [1] 许玉东,陈荔英,赵由才.污泥管理与控制政策.北京:冶金工业出版社,2010
- [2] 徐明宝.不同水泥掺入比对水泥土力学性能影响.建筑施工,2008,30(10):906-907
Xu Mingbao. Study on impact of different cement mix ratios on mechanical properties of cement soil. Building Construction, 2008, 30(10): 906-907 (in Chinese)
- [3] Ma Jianli, Zhao Youcai, Wang Jinmei, et al. Effect of magnesium oxychloride cement on stabilization/solidification of sewage sludge. Construction and Building Materials, 2010, 24(1): 79-83
- [4] 白玉恒.粉煤灰固化淤泥路用性能及填筑技术研究.上海:上海交通大学硕士学位论文,2009
Bai Yuheng. Study on road performance and filling technology of solidified muddy soil. Shanghai: Master Dissertation

of Shanghai Jiao Tong University, 2009 (in Chinese)

- [5] Kaniraj S. R., Havanagi V. G. Compressive strength of cement stabilized fly ash-soil mixtures. Cement and Concrete Research, 1999, 29(5): 673-677
- [6] 赵多建,郝猛.水泥-废石膏加固海相淤泥的土工性质研究.交通标准化,2010,(11):10-14
Zhao Duo Jian, Hao Meng. Geotechnical performance research on reinforcing marine silt using cement & waste gypsum. Transport Standardization, 2010, (11): 10-14 (in Chinese)
- [7] Valls S., Vázquez E. Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement. Cement and Concrete Research, 2000, 30(10): 1671-1678
- [8] Maenami H., Shin H., Ishida H., et al. Hydrothermal solidification of wastes with formation of zeolites. Journal of Materials in Civil Engineering, 2000, 12(4): 302-306
- [9] 柴晓利,侯琳琳.三峡上游支流梁滩河底泥重金属分布及稳定化.同济大学学报(自然科学版),2013,41(10): 1519-1525
Chai Xiaoli, Hou Linlin. Heavy metal distribution and stabilizing effects mechanism of Liangtan river sediments. Journal of Tongji University (Natural Science), 2013, 41(10): 1519-1525 (in Chinese)
- [10] 中华人民共和国交通部. JTG D30-2004 公路路基设计规范.北京:人民交通出版社,2004
- [11] 熊厚金,林天健,李宁.岩土工程化学.北京:科学出版社,2001
- [12] 国家环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准.北京:中国环境科学出版社,2002
- [13] Chen Q. Y., Tyrer M., Hills C. D., et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. Waste Management, 2009, 29(1): 390-403
- [14] Zhen Guangyin, Lu Xueqin, Cheng Xiaobo, et al. Hydration process of the aluminate $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ -assisted Portland cement-based solidification/stabilization of sewage sludge. Construction and Building Materials, 2012, 30: 675-681
- [15] 张春雷.基于水分转化模型的淤泥固化机理研究.南京:河海大学博士学位论文,2007
Zhang Chunlei. Study of dredged sediments solidification mechanism based on water transfer model. Nanjing: Doctor Dissertation of Hohai University, 2007 (in Chinese)
- [16] 彭家惠.建筑石膏减水剂与缓凝剂作用机理研究.重庆:重庆大学博士学位论文,2004
Peng Jiahui. Study on action mechanism of water reducers and retarders for building gypsum. Chongqing: Doctor Dissertation of Chongqing University, 2004 (in Chinese)