

城市河道底泥的固化处理及机理探讨

彭丽思^{1,2} 付广义^{1,2} 陈繁忠¹ 罗衍强^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 针对城市河道底泥的资源化利用问题, 开展底泥固化处理作为填筑土的研究。研究表明, 单独使用水泥作为固化剂, 底泥固化强度随着水泥添加量增加而增强; 当部分水泥被高炉矿渣替代时, 早期固化底泥的强度降低, 但随着固化时间延长, 强度有明显提高; 当添加少量石灰时固化底泥的强度显著增加。在试验范围内, 用 5% 水泥、20% 高炉矿渣和 5% 石灰(与底泥的质量比) 作为固化剂, 养护 90 d 后固化底泥强度达到最大, 无侧限抗压强度和内聚力分别达 3.3 MPa 和 224 KPa, 可满足填筑土要求。对固化底泥的重金属浸出毒性进行了分析, 表明掺入固化剂对底泥中重金属浸出起到一定的抑制和固定作用, 固化底泥的重金属浸出浓度, 远低于我国危废标准限值。利用 SEM、XRD 及 EDS 分析手段, 观测固化底泥的微观结构, 结果显示: 固化底泥中水化硅酸钙 CSH ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 和水化铝酸钙 CAH ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等, 随固化时间延长而显著增加, 表明 CSH 和 CAH 等水合物形成, 有利于固化强度提高。

关键词: 城市河道底泥; 固化处理; 高炉矿渣; 水泥; 石灰; 重金属

SOLIDIFICATION TREATMENT AND MECHANISM OF URBAN RIVER DREDGED SEDIMENTS

Peng Lisi^{1,2} Fu Guangyi^{1,2} Chen Fanzhong¹ Luo Yanqiang^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In view of the problems of resource utilization of the urban river dredged sediments, we carried out the study on treatment of sediment solidification as filling soil. The study showed that the strength of solidified sediments increased with the adding quantity of cement increasing if using separate cement as solidifying agent, and when part of cement was replaced by the GGBS, the early strength of solidified sediments decreased, however, the strength could be improved obviously with prolonged curing time. Furthermore, the strength of solidified sediments increased significantly when adding lime in solidifier. Among all tests in this paper, the strength of solidified sediments was the largest when using 5% cement, 20% GGBS and 5% lime (with dredged sediment weight ratio) as solidifier, and the values of unconfined compressive strength (UCS) and cohesion were up to 3.3 MPa and 224 KPa at 90 days, respectively, which met the geotechnical requirements of filling soil in China. Analysis of leaching toxicity of heavy metals in solidified sediments revealed that the addition of the curing agent to the heavy metal leaching in the sediment had a certain inhibition and fixation effect. The concentrations of heavy metals in the solidified sediments were much lower than the standard limit of the hazardous waste in China. Microscopic analysis of solidified sediments through SEM, XRD and EDS, revealed that the main hydrated product of solidification was CSH ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and CAH ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), significantly increased with the curing time. It is indicated that the formation of CSH and CAH is beneficial to the improvement of the curing strength.

Keywords: river dredged sediments; solidification ground granulated blast furnace slag; cement; lime; heavy metals

0 引言

城市河道由于长期受到污染, 淤积严重, 需定期

* 广东省科技项目(2013B091500083); 佛山市中科院院市合作项目(2013HK100481 2010YS005)。

收稿日期: 2015-08-13

疏浚清理。以广东佛山市为例, 每年河道疏浚大约产生 $8 \times 10^7 \text{ m}^3$ 底泥需要处置。目前大部分底泥经过脱水后填埋处理。但由于受环境、土地条件限制, 这种方式很难持续, 探索疏浚底泥新的处置途径具有重要现实意义。疏浚底泥在填筑土、道路建设等方面应

用,近年来引起越来越多关注^[1-3]。

通常河道底泥含水率与有机质含量高、质地松软、强度低,因此用作填筑材料前,需要进行固化处理。前人研究表明,对疏浚底泥进行水泥固化处理,可以满足填筑土材料需要的强度^[2,3]。然而通常水泥添加比例必须足够大才能满足要求,比如勒阿弗尔港(法国)^[4]的沉积底泥,需要约15%的水泥做固化剂才能达到填筑土强度,因而成本很高^[3]。由于底泥含有较多有机质,对水泥水化过程会形成不利影响,如富里酸可以减缓pH值的上升,阻止火山灰反应,底泥的有机-无机复合体会随着pH值的上升被打破,释放出有机物质,这些有机物能固定钙离子,使之不能参与水合物的形成,故可通过在体系中添加石灰解决^[5]。

基于经济考虑,近来有一些研究报道某些废弃物作为低成本固化材料的应用,例如利用焚烧污泥的灰与水泥混合作为固化剂,以改善软土路基的强度^[2]。高炉矿渣是一种钢铁厂废弃物,具类水泥特征,有较强黏结性。已有研究表明,用其替代混凝土中部分水泥,可以增强耐用性,抵抗氯离子渗透以及抵抗硫酸盐的侵蚀^[6-7]。这类废弃物在我国数量巨大,其用于

底泥固化,尚鲜有报道。

本文针对城市河道底泥开展固化处理研究。着重研究不同比例的高炉矿渣、水泥和石灰对底泥的固化作用,特别对高炉矿渣替代部分水泥的作用效果进行探讨,同时通过浸出实验,研究固化处理对底泥重金属的固定作用,应用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析(EDS)等手段,对固化底泥的微观特征与固化机理进行分析探讨。

1 实验部分

1.1 实验材料

底泥样品取自佛山市汾江河综合治理指挥部疏浚底泥处理厂。脱水底泥含水率约60%,经自然风干并研碎。原始底泥的主要特性见表1。底泥有机质含量为6%,底泥液限为63%(表示土从流动状态转变为可塑性状态的临界含水率),淤泥塑限为36%(表示从塑性状态转变为固体状体的临界含水率),最大干密度为1.37 g/cm³,最优含水率为22.5%。

高炉矿渣取自广东韶钢钢铁有限公司,表面积为470 m²/kg。所用水泥为普通硅酸盐水泥。高炉矿渣、水泥、石灰以及底泥的化学成分见表2。

表1 底泥主要物理特性

比重	砾石(>4.75 mm) / %	沙(0.075~4.75 mm) / %	黏土和淤泥(<0.075 mm) / %	液限 / %	塑限 / %	最优含水率 / %	最大干密度 / (g·cm ⁻³)
2.23	0	1.6	98.4	63	36	22.5	1.37

表2 底泥及固化材料的化学组成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	SO ₃	Ca(OH) ₂	L. O. I(烧失量)
沉积物	53.65	17.47	3.22	7.20	2.22	1.19	0.078	0.972	0.2	—	12.71
水泥	23.26	6.87	55.79	2.73	0.72	2.32	0.171	0.258	1.8	—	5.62
高炉矿渣	35.83	13.72	40.65	1.54	0.17	3.24	0.113	0.071	0.1	—	4.27
石灰	2.42	0.26	—	—	—	1.57	—	—	—	95.71	—

1.2 底泥固化方案

共设计12组固化处理方案,其编号以及固化材料添加比例见表3。分为3个系列,首先在底泥中分别添加4种比例的水泥,研究单独掺入水泥的固化效果;然后水泥量设定为5%,添加比例为5%,10%,15%和20%的高炉矿渣,研究高炉矿渣替代水泥的固化效果;最后添加5%石灰,研究水泥-高炉矿渣-石灰体系的固化效果。

1.3 土工强度测试方法

将水泥、高炉矿渣、石灰按比例掺入底泥中搅拌均匀,进行击实试验、无侧限抗压强度测试试验、直剪试验。先通过标准击实试验测量各混合物配方的最优含水率(OMC)和最大干密度(MDD)。在各混合物的最大干密度-最优含水率状态下,根据土工实验规

表3 12种不同固化方案及混合物比例(%以干重计)

混合物编号	原始底泥	水泥	高炉矿渣	石灰
S	100	0	0	0
C5	100	5	0	0
C10	100	10	0	0
C15	100	15	0	0
C20	100	20	0	0
C5:G5	100	5	5	0
C5:G10	100	5	10	0
C5:G15	100	5	15	0
C5:G20	100	5	20	0
C5:G5:L5	100	5	5	5
C5:G10:L5	100	5	10	5
C5:G15:L5	100	5	15	5
C5:G20:L5	100	5	20	5

注:C—水泥;G—GGBS;L—石灰;S—原始底泥。C,G,L后面的数字表示该成分的质量分数。

范要求(试样高度和直径比为(2~2.5):1),试样直径为4.5 cm,高度为8.0 cm,分3层装入制样模具,每层振动2 min后再装入下一层。制样置于恒温恒湿箱中养护,1 d后脱模,养护至龄期为7,14,28,60,90天后,分别测定无侧限抗压强度、剪切强度参数(内聚力和内摩擦角)。无侧限抗压强度试验标准采用《土工试验方法标准》^[8],试验设备YYW-2型应变控制式无侧限压力仪(南京土壤仪器厂有限公司)抗剪强度试验设备ZJ型应变控制式直剪仪(南京土壤仪器厂有限公司)。

1.4 重金属浸出与分析方法

原始底泥和固化底泥的重金属浸出试验按照HJ 557—2009《固体废物浸出毒性浸出方法:水平振荡法》^[9]进行,取过5 mm筛网的自然风干的土样25.0 g,置于具盖广口聚乙烯瓶中,固液比1:20加入浸提剂(将5.7 mL冰醋酸加入到500 mL蒸馏水中,再加入64.3 mL,1 mol/L的氢氧化钠溶液,用蒸馏水定容至1 L制得,pH为2.88±0.05)。将瓶子垂直固定在振荡器上,调节振动频率为(110±10)次/min,振幅40 mm,室温下振荡8 h,静置16 h,用中速定量滤纸过滤,收集全部滤液为浸出液,然后测定浸出液中各重金属含量。使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS,安捷伦7700x)分析样品浸出液的重金属。

1.5 固化底泥微观结构分析

在无侧限抗压强度试验后,取试样破坏后具代表性的泥块,切割成10 mm×10 mm×10 mm的小块,于103℃~105℃下烘干。利用HITACHI S-3400 N型扫描电子显微镜进行观察,电压条件为15 kV。并对水化产物进行能谱分析。样品经自然风干、研碎、过200目筛后于103~105℃下烘干,采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪进行分析,电压条件为40 kV,扫描角度为0°~70°。

2 结果与讨论

2.1 固化材料对底泥固化强度的影响

2.1.1 压实特性测试结果与分析

图1表示原始底泥和固化底泥的压实特性曲线。可见,原始底泥表现出较低的最大干密度(MDD)和较高的最优含水率(OMC),最大干密度和最优含水率分别为1.37 g/cm³和22.5%。掺入不同比例的高炉矿渣和水泥后,最优含水率减小,最大干密度增加。当水泥掺量(5%)固定后,随着高炉矿渣的增加,最优含水率降低,而最大干密度上升;当水泥及高炉矿

渣的量固定时,添加石灰后,最优含水率上升,而最大干密度下降。不同比例固化材料掺入底泥,MDD为1.45~1.58 g/cm³,OMC为17.30%~20.5%。

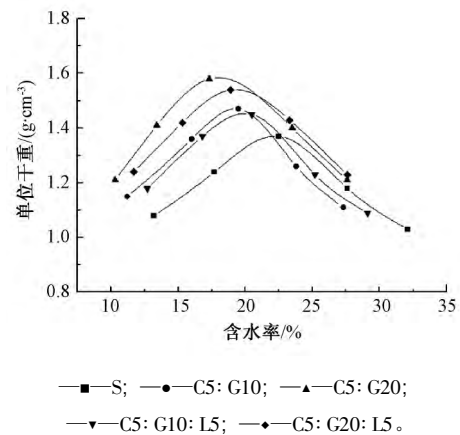


图1 原始底泥及固化底泥的干密度和含水率的关系

2.1.2 无侧限抗压强度测试结果与分析

图2、图3表征了固化底泥的无侧限抗压强度随固化时间的变化。由图2可见:仅用水泥作固化剂时,固化底泥的无侧限抗压强度随水泥量增加而上升。同时,28天以后所有混合物的无侧限抗压强度值几乎不变,表明水泥的水合反应在此期间已结束。在底泥-水泥-高炉矿渣系统中,当水泥含量固定为5%时,早期固化底泥的无侧限抗压强度值没有随高炉矿渣量增加而明显上升,固化底泥的无侧限抗压强度值随着养护时间增长而上升,最后可以达到较高的后期强度。由图3可以观察到:添加石灰的样品的无侧限抗压强度比不含石灰的强度明显要高。选择样品C5:G15和C5:G15:L5对比可看出:7天养护期后,C5:G15达到1.4 MPa,C5:G15:L5则达到1.7 MPa,28天养护期后,C5:G15:L5的强度快速增加,接近C15的值,而C5:G15的强度总比C10低,添加石灰对无侧限抗压强度有显著作用。其机理可能是早期石灰通过降低有机物的负影响,增强水泥水化,而后期石灰参与火山灰反应^[3]。

以上结果表明,单独利用水泥作为固化剂将会增强无侧限抗压强度,但水泥添加量较大。使用廉价的高炉矿渣替代部分水泥时,早期抗压强度降低,但抗压强度随固化时间延长明显提高。加入少量石灰时,固化效果有明显改善。在实验范围内,当使用5%的水泥、20%高炉矿渣和5%的石灰(与疏浚底泥的质量比)作固化剂时,固化强度最大,无侧限抗压强度值达3.3 MPa。

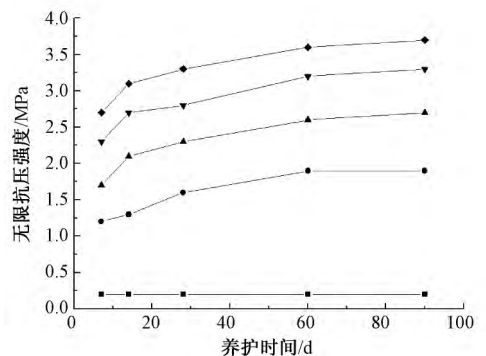


图2 固化底泥无侧限抗压强度随养护时间的变化
(单一水泥固化剂)

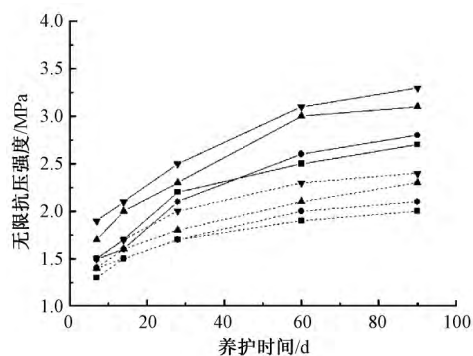


图3 固化底泥无侧限抗压强度随养护时间的变化
(水泥-高炉矿渣-石灰)

2.1.3 直剪试验结果与分析

图3表示当单独用水泥固化剂时固化底泥的抗剪强度参数变化。可见,固化底泥内聚力和内摩擦角随着水泥含量增加而增加。

图4a为固化底泥内聚力参数随固化时间的变化。在底泥-水泥-高炉矿渣体系中,高炉矿渣的添加对早期固化底泥的内聚力有影响不大,但固化底泥的内聚力随时间增长而显著增强。例如28天养护期的C5:G5和C5:G15的内聚力分别为178 kPa和183 kPa,而90天养护期的C5:G5和C5:G15的内聚力分别为194 kPa和201 kPa。此外还可以看出:加入5%的石灰内聚力可有效增强。固化底泥的内摩擦角随固化时间的变化(水泥-高炉矿渣-石灰体系)。如图4b所示,内摩擦角随固化时间增加。虽然固化底泥内聚力,随石灰添加有明显增强,但其内摩擦角并没有显著变化。

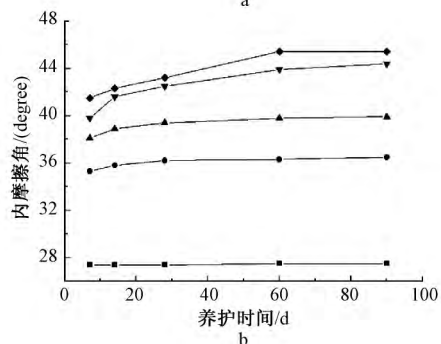
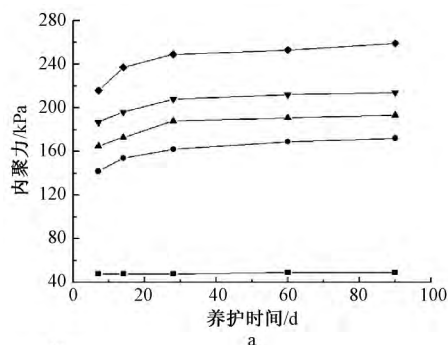


图4 仅掺入水泥的固化底泥的剪切强度参数
随时间变化

2.2 固化底泥的重金属浸出实验结果与分析

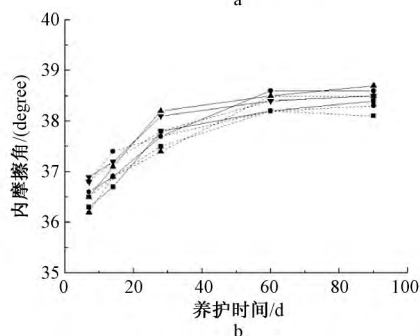
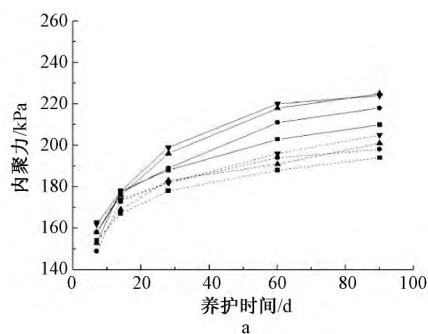
表4列出了原始底泥和几种固化底泥(养护期28天)的浸出液中重金属浓度。As浸出浓度在0.01~0.02 mg/L, Cr浸出浓度在0.04~0.06 mg/L, Ni浸出浓度在0.02~0.04 mg/L, Cu的浸出浓度为0.52~0.97 mg/L。浸出液中Pb、Zn、Cd和Hg未检测到,低于检测限。数据表明:固化底泥的重金属浸出浓度,远低于我国危废标准限值(GB 5085.3—2007)^[10]。由于原始底泥的重金属浸出浓度总体上很小,实验中也未对水泥、石灰、高炉矿渣的重金属浸出进行单独测试,因此很难评估固化过程对重金属浸出的复杂影响,但对底泥固化前后的重金属浸出浓度进行对比可以看出,固化过程对重金属浸出有不同程度的抑制和固定作用(除个别样本的Ni外)。

表4 重金属浸出浓度 mg/L

编号	As	Cd	Pb	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn
S	0.02	N. D	N. D	N. D	0.06	0.03	0.97	N. D
C5:G10	0.02	N. D	N. D	N. D	0.05	0.02	0.86	N. D
C5:G20	0.02	N. D	N. D	N. D	0.06	0.02	0.92	N. D
C5:G10:L5	0.01	N. D	N. D	N. D	0.05	0.04	0.52	N. D
C5:G20:L5	0.01	N. D	N. D	N. D	0.04	0.03	0.52	N. D
GB 5085.3—2007	5	1	5	0.1	15	5	100	100

2.3 固化底泥微观结构分析与固化机理探讨

对固化底泥进行XRD分析(样品编号C5:G15:L5,分别固化7,28,90 d),结果如图5。可见:水合硅酸钙(CSH)、水合铝酸钙(CAH)是主要水合产物,并随固化养护时间增加而不断增加。 $C_3S(Ca_3SiO_5)$ 是水



a—内聚力; b—内摩擦角。
 —■—C5:G5; —●—C5:G10; —▲—C5:G15; —▼—C5:G20;
 —■—C5:G5:L5; —●—C5:G10:L5; —▲—C5:G15:L5;
 —▼—C5:G20:L5。

图5 掺入水泥、高炉矿渣、石灰的固化底泥的剪切强度参数随时间变化

泥的主要成分, C_3S 水合反应十分快速,通常在28天期间 C_3S 转变成水和产物,这导致了水泥硬化^[11]。从水合硅酸钙90天内连续增加的现象,可推断不仅水泥、高炉矿渣和石灰都参与了火山灰反应。早期水泥水合反应对强度的提高起着主要的作用,但后期高炉矿渣和石灰可能发挥重要作用。值得注意的是,底泥固化后未观察到钙矾石存在,这可能是高炉矿渣有效地减少硫酸盐或硫化物存在带来的膨胀,在混凝土行业,公认含高炉矿渣的水泥能阻止钙矾石形成^[7]。

图7分别为原始底泥和固化底泥的SEM图像。可知:原始底泥的微观结构是松散和无序的,而固化底泥具有较高密实性和更低孔隙度。EDS分析结果见图8,可看出水合反应产物的主要元素是O、Si、Al和Ca,结合XRD分析结果,进一步证明主要水反应产物是CSH、CAH等。

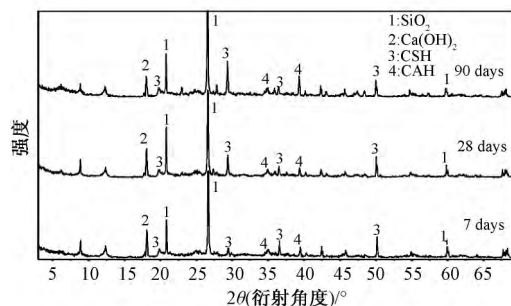


图6 固化底泥(C5:G15:L5)的X射线衍射图

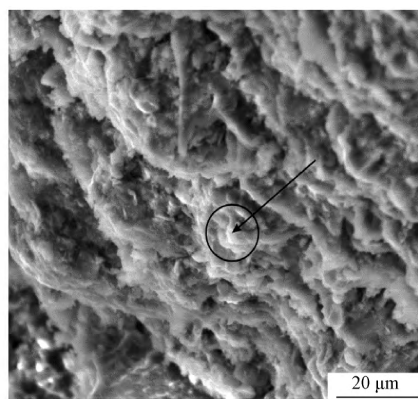
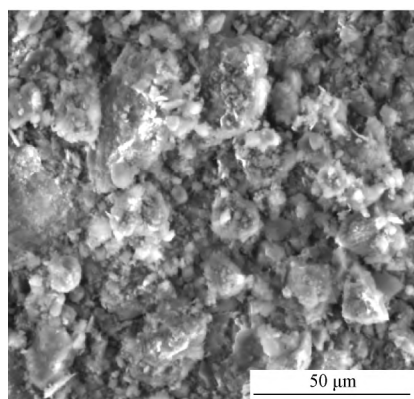


图7 28天养护后原始底泥(左)和固化底泥(右)(C5:G15:L5)SEM图

3 结论

利用水泥、高炉矿渣和石灰作为固化剂,开展河道底泥固化处理研究,研究固化效果、影响因素以及固化机制,得出以下结论:

1) 单独用水泥作为固化剂时,固化强度随着水泥添加量的增加而增加,当部分水泥被高炉矿渣替代

时,早期强度有所下降,但随着固化养护时间的增加而增加。当掺入少量石灰时,固化强度显著上升。在实验范围内,当使用5%水泥、20%高炉矿渣和5%石灰作固化剂时,固化强度最大,无侧限抗压强度和内聚力的值分别达到3.3 MPa和224 kPa。

2) 对固化底泥的重金属浸出毒性分析,表明固

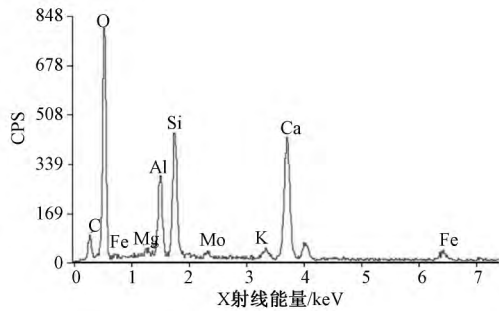


图8 28天养护后固化底泥(C5:G15:L5)的EDS

化底泥的重金属浸出毒性很低,同时固化剂的掺入对重金属浸出起到不同程度的抑制和固定作用。

3) SEM、XRD 及 EDS 分析结果显示,固化底泥中碳酸钙、水化硅酸钙 $\text{CSH}(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 和水化铝酸钙 $\text{CAH}(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 等物质随固化养护时间延长而明显增加,有利于提高固化强度。

参考文献

- [1] Zentar R, Dubois V, Abriak N E. Mechanical behaviour and environmental impacts of a test road built with marine dredged sediments [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52: 947-954.
- [2] Li C, Lin D F. Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 321-327.
- [3] Dubois V, Abriak N E, Zentar R, et al. The use of marine sediments as a pavement base material [J]. Waste Management, 2009, 29: 774-782.
- [4] Boutouil M. Traitement des vases de dragage par stabilisation/solidification base de ciment et additifs (treatment of dredging muds by stabilization/solidification with cement and additives) [D]. University of Le Havre, France, 1998: 245.
- [5] Clare K E, Sherwood P T. The effect of organic matter on the setting of soil cement mixtures [D]. J Appl Chem, 1954, 4: 625-630.
- [6] Kogbara R B, Al-Tabbaa A. Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilised/solidified contaminated soil [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409: 2325-2335.
- [7] Higgins D D, Crammond N J. Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack [J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25: 921-929.
- [8] GB/T 50123—1999 土工试验方法标准[S].
- [9] 固体废物浸出毒性浸出方法:水平振荡法 HJ 557—2009[S].
- [10] 危险废物鉴别标准,浸出毒性鉴别 GB 5085.3—2007[S].
- [11] Malliou M, Katsioti, Georgiadis A, Katsiri A. Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge [J]. Cement & Concrete Composites, 2007, 29: 55-61.
- 第一作者:彭丽思(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为污水处理和环境化工。418475284@qq.com
- 通信作者:陈繁志(1965-),男,副研究员。
-
- (上接第690页)
- [12] Stevenson F J 著. 腐殖质化学[M]. 夏荣基译. 北京:北京农业大学出版社,1994,198.
- [13] Hwang E J, Shin H S, Tay J H. Continuous feed, on-site composting of kitchen garbage [J]. Waste Manage Res, 2002, 20(2): 119-126.
- [14] Chefetz B, Hatcher P G, Hadar Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste [J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(4): 776-785.
- [15] Ferrara E, Gennaro M C, Abollino O, et al. Multi-method analysis in studies of characterization and degradation of municipal treatment sludges [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 53(2): 101-114.
- [16] Murwira H K, Kirchmann H, Swift M J. The effect of moisture on the decomposition rate of cattle manure [J]. Plant and Soil, 1990, 122(2): 197-199.
- [17] Tiquia S M, Tam N F Y, Hodgkiss I J. Microbial activities during composting of spent pig-manure sawdust litter at different moisture contents [J]. Bioresource Technology, 1996, 55: 201-206.
- [18] Garcia Carlos, Teresa Hernández, Costa Francisco, et al. Phytotoxicity due to the agricultural use of urban wastes, germination experiments [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1992, 59(3): 313-319.
- 第一作者:向蜀霞,女,硕士研究生。871213193@qq.com