

# 重金属污染底泥稳定化研究

周小清, 郭瑜, 李伟健

珠江水利委员会珠江水利科学研究院, 广东 广州

Email: 113759737@qq.com

收稿日期: 2021年1月11日; 录用日期: 2021年2月15日; 发布日期: 2021年2月22日

---

## 摘要

在底泥处理处置工程中, 对于重度污染底泥, 目前使用的固化剂处理后余土往往还达不到资源化利用的要求。本研究通过大量试验, 并在检测分析基础上得出了固化剂改进配方, 使铜的浸出值从1.87 mg/L下降到<0.01 mg/L, 使固化处理后余土达到了资源化利用的标准要求, 提高了固化余土的资源化利用率, 取得了良好的经济社会与环境效益。

## 关键词

重金属, 固化剂, 配方, 稳定化

---

# Study on Stabilization Effect of the Heavily Polluted Sediment

Xiaoqing Zhou, Yu Guo, Weijian Li

Pearl River Hydraulic Research Institute, Ministry of Water Resources, Guangzhou Guangdong

Email: 113759737@qq.com

Received: Jan. 11<sup>th</sup>, 2021; accepted: Feb. 15<sup>th</sup>, 2021; published: Feb. 22<sup>nd</sup>, 2021

---

## Abstract

For the heavily polluted sediment in the sediment treatment and disposal project, the residual soil after the treatment of curing agent often cannot meet the requirements of resource utilization. The purpose of the project is to improve the formula of curing agent and improve the utilization rate of resources. In this study, a large number of tests were conducted and improved formula of curing agent was obtained based on detection and analysis. Leaching value of heavy metal Cu from 1.87 mg/l to <0.01 mg/l. The improved curing agent was applied in production, which made the

residual soil meet the standard requirements of resource utilization and achieved an ideal practical effect.

## Keywords

Heavy Metal, Curing Agent, Formulation, Stabilization

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 背景

珠江三角洲地区河网水系众多, 经济发达, 工农业生产污水大量排入河道造成了严重的污染, 大量重金属污染物在河湖底泥中沉淀、聚集, 当外界环境发生变化时, 污染物又会释放入水体中, 成为影响水质的主要因子[1] [2] [3] [4]。清淤可快速清除内源污染, 增加行洪断面。在珠江三角洲地区河道综合治理的清淤工程中每年都要产生大量的重污染底泥, 处理不得当, 会成为新的污染源。固化/稳定化是利用固化材料对重金属吸附、包裹的技术手段, 可以固定重金属, 阻止重金属的游离迁移。固化/稳定化技术还能够改善淤泥的物理力学性质, 并具有较低的成本、良好的长期稳定性等特点, 所以国内外围绕这一技术方面进行了大量的研究[2]-[8]。

现阶段使用的常规重金属固化剂种类较多, 可分为碱性类、磷酸盐类、天然矿物类和复合型药剂, 其中碱性类固化剂主要有氧化镁、石灰等, 也是底泥固化/稳定化处理工程中最常用的固化剂。

在珠三角地区, 清淤底泥的固化/稳定化技术已经被广泛采用。但是对于重度污染底泥, 传统碱性固化剂处理的余土往往达不到《河湖淤泥处理处置导则》(T/CWEA7-2019)规定的资源化利用要求, 其他固化剂的效果和经济适用性都缺少验证, 所以进一步研发经济、高效的固化剂成为亟待解决的问题。

## 2. 研究目标

基于珠三角地区河道污染底泥特点, 对现有固化剂配方进行改进, 找出经济合理、适用的配方, 并应用于工程实践, 提高底泥固化/稳定化处理后的资源化利用率。

## 3. 底泥的取样与检测

### 3.1. 样品采集与试验方法

原泥取样: 选择广东某城市区的底泥处理厂的河道整治清淤底泥。所在区域的河道长期接纳污水, 流域范围内电镀、漂水、造纸和制革等行业的工业污水部分直接进入河道, 造成底泥重金属污染。

处理后的余土取样: 在底泥处理厂取上述原状淤泥 1 kg, 采用现状固化剂按实际工程中的添加量, 即加入固化剂 50 g, 搅拌均匀后密闭养护 7 d 所成。

### 3.2. 重金属的检测

试样委托具有国家检测资质的检测中心进行检测, 同批次样品进行重金属总量与浸出检测。原样底泥的检测结果如表 1 所示, 底泥中的重金属镉、铅、铬、镍、铜均超出了《土壤环境质量标准(试行)》

(GB15618-2018)规定的农用地风险筛选值重金属含量值。参照《河湖淤泥处理处置导则》(T/CWEA7-2019)泥体分类指标,铜(Cu)的含量达到 2450 mg/kg,大于 1500 mg/kg II 类土的限值,界定为 III 类土。

**Table 1.** Heavy metal content of raw mud and current solidification/stabilization effect analysis table

**表 1.** 原泥重金属含量与现状固化/稳定效果分析表

检测项目	原泥	固化后余土	II 类土		III 类土		农用地风险筛选值 (GB 15618-2018) (mg/kg)
	总量 (mg/kg)	浸出值 (mg/L)	总量 (mg/kg)	浸出值 (mg/L)	总量 (mg/kg)	浸出值 (mg/L)	
镉	1.05	<0.01	20	0.1	30	0.1	0.3
铅	128	<0.03	800	1	800	1	120
总铬	319	<0.02	1000	1.5	2500	1.5	200
汞	0.519	<0.00002	25	0.05	40	0.05	2.4
砷	23.2	0.0035	25	0.5	25	0.5	30
镍	138	0.226	200	1	300	1	100
铜	$2.45 \times 10^3$	1.87	1500	1	6000	1	100

### 3.3. 现状固化/稳定化的浸出浓度分析

淤泥固化并不能够减少重金属的含量,但能够改变重金属的形态而使其形态更加稳定[9]。按照重金属的检测方法要求,对原状底泥的重金属总量和固化处理后余土的重金属浸出特性进行定量检测,结果如表 1 所示。

检测结果表明:原状底泥的重金属含量中,重金属铜含量值达到了《河湖淤泥处理处置导则》(T/CWEA7-2019)所规定的 III 类土标准,固化/稳定化处理后的余土可按 III 类土标准资源化利用,即可用于市政道路、工业园区和园区厂房、商业和市政用地等的用土[10]。但通过底泥处理厂采用现状固化剂固化/稳定化处理后,重金属铜(Cu)浸出浓度达到 1.87 mg/L;超出了《河湖淤泥处理处置导则(T/CWEA7-2019)》III 类泥体资源化利用所要求的浸出浓度限值 1.00 mg/L 的要求。为使固化/稳定化处理后的泥体达到资源化利用要求,本次通过试验研究固化剂改进配方。

## 4. 固化剂改进试验与分析

### 4.1. 现状固化剂材料

现状工程中使用固化剂材料组成是以氧化钙、粉煤灰为主。

### 4.2. 稳定化机理分析

在河道底泥中,重金属由于其赋存形态不同,对环境的危害也有差异,Tessier 等[11]将底泥中的重金属分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态 5 种形态。可交换态和碳酸盐结合态是不稳定的两种形态,在一定的条件下容易浸出,碳酸盐结合态在弱酸条件下会被溶解。

现状的固化剂是以碱性类稳定剂氧化钙等为主,对重金属稳定化作用机理主要为:① 调节底泥 pH 值来实现重金属的稳定化。② 与重金属形成碳酸盐沉淀,使底泥中易迁移态重金属转化为更稳定的形态,减少其浸出量和生物有效性[9]。固化/稳定化是通过水化反应改变淤泥的胶体结构,使其转化为新的晶体结构,并把污染物囊封入惰性基材中,达到限制污染物迁移的目的。

### 4.3. 改进固化剂材料与机理

改进试验中固化剂材料组成：以现状固化剂组成的石灰、粉煤灰为主料，辅料通过试验筛选了碱性激活剂、氧化剂、络合剂、螯合剂等。

### 4.4. 重金属的络合、螯合稳定机理研究

重金属的络合与螯合作用可有效地稳定重金属，络合剂通过离子交换反应对重金属及有毒有机物进行吸附，能有效降低重金属离子与有毒有机物的浸出；重金属离子通过络合、螯合作用生成稳定的络合物，并被水化反应的晶体包裹形成稳定的矿化态，阻止其在环境中迁移、扩散等过程，从而达到降低重金属浸出浓度的目的。

## 5. 固化剂改进试验方法与过程

### 5.1. 试验方法

取原泥泥样 1000 g，固化剂 50 g，各个试样固化剂配方不同，但总量不变。原泥泥样和固化剂搅拌均匀，密闭养护 7 d 后送检。

通过试验验证不同组合的固化剂配方，本次共做了 6 组 36 个试样。第一次做了两组 12 个试样，试验是以获得基础数据为目的，通过将不同组合络合剂、螯合剂、碱性激活剂、氧化剂加入固化剂主料，得出重金属浸出浓度的基础数据。第二次做了两组 12 个试样，试验是以筛选络合剂组、螯合剂组为目的，根据第一次所做两组 12 个试样的检测结果，重点筛选加入固化剂主料的络合剂组、螯合剂组，筛选的原则是重金属稳定效果好、较经济，材料便于采购。第三次做两组 12 个试样，本次试验是以优化配方为目的。根据前两次做了两组 24 个试样的检测结果，基本确定了络合剂组、螯合剂组，配方由繁化简。所研发的改进固化剂适用于工程应用。

### 5.2. 重金属铜浸出浓度的变化分析

采用现状固化剂处理后，泥体的重金属铜(Cu)浸出浓度达到了 1.87 mg/L，超出了《河湖淤泥处理处置导则(T/CWEA7-2019)》中固化土资源化利用的限值(1.0 mg/L)。本次研发改进固化剂试验，用不同配方固化剂固化/稳定化处理后，分析第六组成型样品的泥体检测结果如表 2。通过多组试验筛选出的加入络合剂组与螯合剂组的第六组 6 个样品固化剂，其检测结果为：6 个样品都大幅降低了重金属铜的浸出浓度，且浸出浓度皆低于浸出安全标准限值。其中第六组的样品 3 重金属铜的浸出浓度最低，为<0.01 mg/L。

**Table 2.** Comparison table of the stabilizing effect of improved curing agent on heavy metal copper

**表 2.** 改进固化剂对重金属铜稳定效果对比表

分组/添加量(g)	原泥泥样	现状固化剂	络合剂组	螯合剂组	浸出铜(mg/L)
现工程检测	1000	50	/	/	1.87
第六组样品 1	1000	40	/	5	0.066
第六组样品 2	1000	40	5	/	0.79
第六组样品 3	1000	40	5	5	<0.01
第六组样品 4	1000	40	/	5	0.031
第六组样品 5	1000	90	10	/	0.589
第六组样品 6	1000	90	/	10	0.034

加入了络合剂组，螯合剂组通过改进固化剂的配方，试验检测结果表明，络合剂组与螯合剂组都对重金属稳定起到良好的作用，且络合剂组与螯合剂组相结合的效果最显著，铜的浸出浓度从 1.87 mg/L 下降到 <0.01 mg/L。其效果相对于络合剂组与螯合剂单组，比增加一倍投加量的效果还好很多。所以选用络合剂组与螯合剂结合组固化剂，重金属稳定化效果更好且更经济合理。

### 5.3. 试验样品重金属浸出浓度对比分析

本次试验中，由于铜的浸出浓度值超出了标准限值，做为特征污染物重点分析了铜在固化剂改进前后浸出浓度的变化。试验中也对铅、铬、镉、镍等重金属在改进前后的两种固化剂的浸出率浓度做了对比，结果如表 3 所示。

**Table 3.** The concentration of heavy metal leaching before and after the improvement of the test curing agent (mg/L)

**表 3.** 试验固化剂改进前后重金属浸出浓度对比(mg/L)

检测项目	铅	铬	镉	铜	镍
现状固化剂浸出浓度	<0.03	<0.02	<0.01	1.87	0.226
改进固化剂浸出浓度	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01	<0.02

检测结果得出，改进后固化剂对镍等重金属也有稳定效果，镍的浸出浓度值从 0.226 mg/L 下降到 <0.02 mg/L。

试验结果表明，改进固化剂已经满足工程应用的要求，可进一步在工程生产中验证。

### 5.4. 工程生产中对改进固化剂的验证分析

在广东某城市区的底泥处理厂(与试验样本同一个厂)，固化/稳定化处理了底泥 5 万 m<sup>3</sup>。改进固化剂应用于生产实践，由第三方有资质检测单位按每 5000 m<sup>3</sup> 余土取一个样本进行检测。固化剂改进前后浸出浓度的抽样检测数据如表 4 所示。

**Table 4.** Third-party testing of heavy metal leaching concentration comparison before and after curing agent improvement (mg/L)

**表 4.** 第三方检测固化剂改进前后重金属浸出浓度对比(mg/L)

日期	铅	铬	镉	砷	汞	六价铬	铜	镍
2019 年 12 月(改进前)	<0.005	0.085	<0.001	0.02	0.00002	<0.004	2.71	0.43
2020 年 11 月(改进后)	<0.005	0.002	<0.001	<0.0001	<0.00001	<0.004	0.02	<0.0015

从检测结果看出，固化剂改进后，固化/稳定化处理泥体的铜浸出浓度从 2.71 mg/L 下降到 0.02 mg/L，满足了资源化利用要求，且改进固化剂也大幅降低了镍、铬、砷、汞等多种重金属浸出浓度。

## 6. 工程应用效益分析

所研发改进固化剂已经在广东某城市底泥处理厂中应用，在固化/稳定化处理过程只调整了固化剂配方，没有增加用量，由于改进配方中络合剂组、螯合剂组便于采购、且较经济，所以每方污染底泥的处理成本也得到有效控制。固化/稳定化处理后的泥体铜、镍等重金属浸出浓度大幅降低，达到标准要求，满足了资源化利用要求。根据《河湖淤泥处理处置导则》(T/CWEA7-2019)，固化/稳定化处理后的泥体可用于市政道路、工业园区和园区厂房、商业和市政用地等的用土，解决了环境污染风险问题。

## 7. 结论

### 1) 固化剂的改进试验研究

本次通过多组试验,对现状固化剂配方进行了改进,增加络合剂组、螯合剂组。改进后固化剂固化/稳定化处理土的重金属铜浸出浓度从 1.87 mg/L 下降到<0.01 mg/L,浸出浓度低于浸出安全标准限值,达到了资源化利用的要求。

### 2) 改进型固化剂工程应用

所研发改进固化剂已经应用于工程生产中,从检测结果看出,固化剂改进后,固化/稳定化处理泥体的铜浸出浓度从 2.71 mg/L 下降到 0.02 mg/L,满足了资源化利用要求,且改进固化剂也大幅降低了镍、铬、砷、汞等多种重金属浸出浓度,解决了环境污染风险问题,取得了良好社会效益和经济效益。

## 参考文献

- [1] 阿伦, R.J., 贝尔, A.J. 水和沉积物中有毒污染物评估[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 130-140.
- [2] 李磊, 朱伟, 赵建. 西五里湖疏浚底泥资源化处理的二次污染问题研究[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2005, 33(2): 127-130.
- [3] 朱萍, 李晓晨, 马海涛. 污泥中重金属形态分布与可浸出性的相关性研究[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2007, 35(2): 121-124.
- [4] Barna, R., Sanchez, F., Moszkowicz, P., et al. (1997) Leaching Behavior of Pollutants in Stabilized/Solidified Wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **52**, 287-310. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(96\)01813-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(96)01813-4)
- [5] 王锋, 张顺力, 王宏杰, 董文艺. 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.
- [6] 仇秀梅, 刘亚东, 严春杰, 等. 粉煤灰地质聚合物固化 Pb<sup>2+</sup>及其高温稳定性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(7): 2281-2287, 2294.
- [7] 高璇. 工业废渣固化/稳定化重金属污染土壤研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉轻工大学, 2019.
- [8] 蔺志朋, 宋蕾, 韩宝红, 等. 氧化石墨烯对沉积物中重金属 Cu 的稳定固化研究[J]. 生态环境学报, 2019, 28(6): 1201-1207.
- [9] 包建平, 朱伟, 汪顺才, 张春雷. 固化对淤泥中重金属的稳定化效果[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2011, 39(1): 24-28.
- [10] 彭瑜, 雷勇, 周小清, 谢龙, 马世荣, 杜河清. 《河湖淤泥处理处置技术导则》解读[J]. 水利水电技术, 2019, 50(S2): 125-128.
- [11] Tessier, A.T., Campbell, P.G.C. and Bisson, M.X. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>