DTCR 协同水泥固化/稳定化重金属污染底泥的研究

王 川,杨朝晖^{*},曾光明,汪理科,徐海音,谢华明 (湖南大学环境科学与工程学院,环境生物与控制教育部重点 实验室,湖南 长沙 410082)

摘要:采用二硫代氨基甲酸盐(DTCR)为添加剂协同水泥固化/稳定化重金属污染底泥,以抗压强度和颗粒固化体(粒径<9.5mm)浸出毒性为 指标确定水泥和 DTCR 的最优配比.通过酸雨条件(pH 3)下对颗粒固化体和整个固化体的浸出试验来评价固化/稳定化的效果.利用 X 射线 衍射仪(XRD)和环境扫描电镜(ESEM)分析了固化/稳定化机理.结果表明,固化/稳定化的最优配比为水泥掺入量为 50%(干底泥),DTCR 掺入 量为 2%(干底泥).其固化体 7d 抗压强度为 1.03MPa,颗粒固化体中重金属 Cu,Zn,Pb,Cd 的浸出浓度分别为 0.105,4.65,0.232,0.123mg/L,能够 达到安全填埋要求.酸雨条件下(pH 3)对颗粒固化体和整个固化体浸出研究表明,水泥、DTCR 固化/稳定化底泥效果更好;XRD 和 ESEM 分 析表明,固化/稳定化的机理主要是水泥在水化反应时,能够形成水化产物 Ca(OH)2、水化硅酸钙(C-S-H)和钙矾石(AFt),将重金属废物包容, 并逐步硬化形成具有一定强度的水泥固化体.

关键词:重金属;底泥;二硫代氨基甲酸盐(DTCR);水泥;固化/稳定化;浸出毒性;抗压强度 中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2012)11-2060-07

Stabilization/solidification of heavy metals contaminated sediment using cement and DTCR as binder materials. WANG Chuan, YANG Zhao-hui^{*}, ZENG Guang-ming, WANG Li-ke, XU Hai-yin, XIE Hua-ming (Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China). *China Environmental Science*, 2012,32(11): 2060~2066

Abstract: Cement-based solidification/stabilization (S/S) with DTCR (dithiocarbamate) as an additive was used to solidify and stabilize sediment containing heavy metals. The optimum ratios of cement and DTCR were determined by testing the compressive strength of the whole solidified body and leaching toxicity of granular solidified body (particle size \leq 9.5mm). And the effect of S/S was assessed though the leaching toxicity test of granular solidified body and whole solidified body in the acidic environment (pH 3). The mechanism of S/S was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and environmental scanning electron microscope (ESEM). The optimal proportion of cement and DTCR was 50% and 2% (w/w, dry basis), respectively. Under optimum conditions, the 7d compressive strength of the solidified body was up to 1.03 MPa and leaching concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd in granular solidified body were 0.105, 4.65, 0.232, 0.123 mg/L, respectively, which could meet the requirements of the security landfill. The leaching effect in the acidic environment (pH 3) demonstrated that cement-based S/S added DTCR was better than cement-based S/S only. XRD and ESEM analysis revealed that Ca(OH)₂, Hydrate Calcium Silicate (C-S-H) and Ettringite (AFt) as hydration products would be formed in hydration reaction which wrapped up heavy metals and form a solidified body with certain strength. **Key words**: heavy metals; sediment; dithiocarbamate (DTCR); cement; solidification and stabilization; leaching toxicity; compressive strength

重金属等污染物通过工业废水排放进入水 体,最终蓄积到底泥中,对水体生态系统构成威胁, 因此,底泥重金属污染成为一个世界性的环境问 题^[1].目前,国内外处理底泥的方法主要有固化/稳 定化、掩蔽技术、电动修复、生物修复等技术. 其中,水泥固化/稳定化技术是应用最广泛的方 法^[2],利用水泥与重金属污染底泥混合,将重金属 固定在水泥包裹颗粒中,降低其溶解性和毒性.而 对于重金属含量较高的底泥.若单独利用水泥固

收稿日期: 2012-03-18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项资助课题 (2009ZX07212-001-02);国家自然科学基金资助项目(30970105, 51078131)

* 责任作者, 教授, yzh@hnu.edu.cn

化/稳定化底泥,通过增加水泥掺量来保证固化效 果和防止重金属的溶出,容易造成固化体增容比 过大,增加处理成本^[3].近年来,药剂稳定化技术由 于具有增容比小,工艺简单,稳定性好^[4]等优点, 在重金属废物的稳定中应用越来越广,常见的重 金属稳定剂可分为无机型和有机型 2 种,无机型 主要有石膏、硫化物、磷酸盐等,有机型药剂以 螯合剂为主,例如 EDTA、壳聚糖衍生物以及二 硫代氨基甲酸盐(DTCR)等^[5].DTCR 作为有机螯 合剂,与底泥重金属反应形成的疏水性的、难溶 的螯合物在较宽的pH值范围内保持稳定^[6],降低 了稳定产物的二次风险,在实际应用过程中更具 有优势.但和水泥等联合固化/稳定化处理重金属

本研究以株洲霞湾港底泥为研究对象,以 DTCR 为添加剂协同水泥固化/稳定化底泥,以抗 压强度和颗粒固化体浸出毒性为指标,确定固化/ 稳定化的最佳水泥和 DTCR 的掺入量.并在酸雨 条件(pH3)下对颗粒固化体浸出毒性和整个固化 体的表面浸出率进行研究,比较了固化/稳定化的 效果.同时探讨了固化/稳定化的机理,为重金属 污染底泥安全处置提供科学依据.

污染底泥中的应用鲜见报道.

1 材料与方法

1.1 材料

供试底泥取自湖南省株洲市清水塘工业区 霞湾港中下游河道,样品采集后装入聚乙烯塑料 箱中,保存备用.底泥的基本理化性质为:pH7.79, 含水率 53.90%,重金属 Cu 含量为 398.62mg/kg、 Zn 为 7850.30mg/kg、Pb 为 1032.00mg/kg、Cd 为 121.00mg/kg.实验所用 DTCR 由长沙升阳化 工生产,是一种高分子二硫代氨基甲酸型螯合剂, 水泥为 32.5[#]普通硅酸盐水泥.

1.2 试验方法

试验中,通过改变水泥和 DTCR 的掺入量,来 检验 DTCR 作为添加剂固化/稳定化底泥的效果. 固化效果以 7d 抗压强度为参考指标,稳定化效果 则采用毒性浸出试验测定的固化体中 Cu、Zn、 Pb、Cd 的浸出毒性为参考指标.固化样品养护完 成后,将原底泥、水泥单独固化样品以及水泥、 DTCR 固化/稳定化样品分别在阴凉干燥处晾干, 然后研磨过 100 目筛,取干燥粉末备用.采用 X 射 线衍射 (Q分析样品矿物组成和环境扫描电镜 (ESEM)分析样品的微观表面结构,探讨固化/稳 定化机理.试验设计方案如表 1 所示,掺入量是指 每 kg 干底泥中掺入的水泥或者 DTCR 质量百分 比.试验时,首先将 DTCR 按比例投加入底泥中, 在搅拌器中充分搅拌均匀后,再加入水泥进行搅 拌,搅拌 30min 后,将混合物加 100mm×100mm× 100mm 的模具中,加入过程在振动台上进行以使 其震动成型,养护 24h 后脱模,脱模后在室温条件 下养护至试验龄期(7d)进行抗压强度和重金属 毒性浸出试验.

表1 水泥和 DTCR 混合的试验方案

Table 1 Tests on mix of the cement and DTCR

水泥	送掺入量	DTCR 掺入量(%)							
编号	数值(%)	D1	D2	D3	D4	D5	D6		
C1	20	0	0.5	1	1.5	2	2.5		
C2	30	0	0.5	1	1.5	2	2.5		
C3	40	0	0.5	1	1.5	2	2.5		
C4	50	0	0.5	1	1.5	2	2.5		
C5	60	0	0.5	1	1.5	2	2.5		
C6	70	0	0.5	1	1.5	2	2.5		

注:成型样品编号C₁D₁~C₆D₆(C₁D₁代表水泥掺入量为20%,DTCR 掺入量为0%,C₆D₆代表水泥掺入量为70%,DTCR掺入量为 2.5%,依此类推)

1.3 测试方法

采用 YAW-300X 型全自动水泥抗压抗折一体机测定固化体抗压强度;参照《固体废物 浸出 毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》^[7],采用其浸提 取剂 2#(pH=2.64±0.05),将养护 7d 固化样品破碎 过 9.5mm 筛,进行样品的浸出试验;采用酸雨条 件下的浸提剂 pH 值为 3 的醋酸溶液,其余方法与 醋酸缓冲溶液法相同,以此来研究酸雨条件下底 泥和及固化体的重金属浸出毒性;参照《放射性 废物固化体长期浸出试验》^[8]测定固化体表面浸 出率;采用 ICP-AES 电感耦合等离子体发射光谱 仪测定重金属浓度;采用 D500 型全自动 X 射线 衍射 仪分析底泥和固化体的成分;采用 JSM-5610 型环境扫描电镜(ESEM)分析底泥和固化体 的微观表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 供试底泥浸出毒性

由表 2 可见:传统醋酸缓冲溶液法浸出 时,Pb、Cd浸出浓度超过《生活垃圾填埋场污染 控制标准》^[9]的标准限值,直接填埋时容易导致大 量重金属溶出,破坏地下水和土壤环境;酸雨条件 下(pH 3)浸出时,4 种重金属浸出浓度明显增大, Pb、Zn、Cd浸出浓度均超过标准限值,其中 Zn 浸出浓度最高,达到305.70mg/L,底泥长期处于浸 提剂 pH 值很低的酸性条件下,重金属极易释放, 具有较大的潜在威胁.因此,在卫生填埋时,须考 虑酸雨条件下的固化体重金属浸出毒性.

表2 供试底泥重金属浸出毒性及相关标准(mg/L)

 Table 2
 Leaching toxicity of heavy metals from sediment and relevant standard (mg/L)

浸出程序	Cu	Zn	Pb	Cd
醋酸缓冲溶液法(HJ/T300-2007)	0.06	18.78	1.23	0.79
酸雨条件(pH 3)	9.06	305.7	25.7	3.28
生活垃圾填埋场污染控制标准[9]	40	100	0.25	0.15

2.2 固化体抗压强度

抗压强度是衡量水泥固化法形成的固化体 作安全填埋的一个重要指标.根据《生活垃圾焚 烧处理工程技术规范》^[10],抗压强度宜控制在 0.98~4.90MPa.但该规范未规定固化体养护时间, 文献研究一般以养护 7d 的固化体的抗压强度作 为控制指标^[11],因此,本试验以 7d 抗压强度作填 埋指标.根据图 1,筛选抗压强度接近 0.98MPa 配 比的固化体研究 DTCR 掺入量与抗压强度的关 系,如图 2 所示.

7d 抗压强度表明:固化体抗压强度由水泥决 定,随着水泥掺入量增加,固化体抗压强度不断增 加.由图2得出,在相同水泥掺量下,随着DTCR掺 入量的增加,固化体的抗压强度有所降低,这可能 是由于 DTCR 作为有机物,与重金属反应形成 DTCR 盐,少量 DTCR 盐可能阻止部分水泥的水 化反应,不能有效形成连续的网络状结构,研究也 表明^[12],有机质的存在会使固化体抗压强度降低. 试验结果显示,当水泥掺入量>50%时,抗压强度 都能满足填埋要求.因此,最优配比需通过浸出毒 性试验得出.



Fig.1 The relations of cement adding amount and compressive strength of solidified bodys



2.3 颗粒固化体(粒径≤9.5mm)浸出毒性

水泥作为胶凝材料,在固化过程中发生水化 反应,其水化产物能够将有毒、有害物质转变为 低溶解性、低迁移性和低毒性的物质^[13].DTCR 作为重金属螯合剂,其高分子长链上的有效官能 团二硫代羧基以离子键和共价键的形式与重金 属离子反应,生成稳定的交联空间网状结构的重 金属螯合物^[14],表现出对重金属的稳定化效果.

表 3 HJ/T300-2007 下颗粒固化体(粒径≤9.5mm)的重金属浸出毒性

Table 3 Heavy metals leaching toxicity of granular solidified bodys (particle size≤9.5mm) in leachate of products by HJ/T300-2007

样品		重金属(mg/L)				+¥ E	** /	重金属(mg/L)			
	而 pH 但	Cu	Zn	Pb	Cd	杆品	pH 但 -	Cu	Zn	Pb	Cd
C1	D1 7.31	0.356	12.22	0.654	0.654	C1D4	7.26	0.248	7.58	0.399	0.305
C2	D1 7.42	0.306	10.51	0.596	0.495	C2D4	7.38	0.179	7.01	0.381	0.283
C3	D1 7.56	0.277	8.61	0.487	0.387	C3D4	7.49	0.132	5.06	0.307	0.239
C4	D1 7.73	0.216	7.13	0.432	0.293	C4D4	7.69	0.125	4.98	0.265	0.185
C5	D1 7.91	0.22	6.42	0.357	0.276	C5D4	7.87	0.121	4.67	0.247	0.134
C6	D1 8.24	0.18	5.25	0.302	0.254	C6D4	8.14	0.116	3.98	0.229	0.121
C1	D2 7.29	0.278	9.05	0.495	0.378	C1D5	7.35	0.235	7.21	0.356	0.294
C2	D2 7.37	0.243	7.52	0.414	0.307	C2D5	7.46	0.158	6.58	0.345	0.241
C3	D2 7.61	0.199	5.69	0.398	0.295	C3D5	7.58	0.129	5.14	0.315	0.206
C4	D2 7.8	0.187	5.02	0.388	0.271	C4D5	7.89	0.105	4.65	0.232	0.123
C5	D2 7.95	0.154	4.65	0.345	0.221	C5D5	7.93	0.097	4.1	0.225	0.105
C6	D2 8.2	0.139	3.99	0.312	0.207	C6D5	8.26	0.094	3.65	0.212	0.091
C1	D3 7.34	0.265	8.36	0.435	0.331	C1D6	7.33	0.249	6.98	0.321	0.268
C2	D3 7.45	0.202	6.98	0.383	0.301	C2D6	7.41	0.225	5.36	0.295	0.236
C3	D3 7.61	0.156	5.32	0.325	0.266	C3D6	7.49	0.169	4.77	0.264	0.184
C4	D3 7.76	0.143	5.01	0.268	0.23	C4D6	7.71	0.103	4.36	0.229	0.113
C5	D3 7.89	0.123	4.95	0.248	0.198	C5D6	7.9	0.087	3.68	0.219	0.098
C6	D3 8.16	0.109	3.87	0.231	0.155	C6D6	8.21	0.076	3.25	0.181	0.087

颗粒固化体(粒径≤9.5mm)在醋酸缓冲溶液 法下的浸出情况见表 3.当 DTCR 作为添加剂协 同水泥固化/稳定化时,重金属浸出浓度明显小于 水泥单独固化的浸出浓度.当水泥掺量确定时,随 着 DTCR 掺入量增加,重金属浸出浓度不断减少. 固化体浸出液的 pH 值稳定在 7~8.5 之间;Zn 的 浸出浓度最大,原因可能是 Zn 作为两性物质,在 水泥胶凝体系中,Zn 容易与水泥中的 OH 和 CO₃²离子生成沉淀,大部分以氢氧化物、金属水 合相和钙-金属混合物的形式存在^[15],当浸出液 为碱性时,Zn 的沉淀物溶解,Zn 浸出浓度增加.

浸出结果表明,单独利用水泥固化时,固化体 (C1D1~C6D1)中 Pb 和 Cd 超过了生活垃圾填埋 场污染控制标准限值,投加 DTCR 后,有 8 组样品 (C5D4,C6D4;C4D5,C5D5,C6D5;C4D6,C5D6,C6 D6)的重金属浸出浓度低于标准限值.因此,综合 考虑固化成本以及固化体的体积、抗压强度和浸 出稳定性等因素,得出固化体 C4D5 的水泥和 DTCR 配比为最优配比,即水泥掺入量为 50%, DTCR 掺入量为 2%. 2.4 外界条件对固化体浸出毒性的影响

2.4.1 酸雨条件下(pH 3)对颗粒固化体(粒径 <9.5mm)重金属浸出毒性影响 采用浸提剂 pH 值为 3 的醋酸溶液,模拟酸雨条件,以固化体 (C4D1~C6D6)的样品为浸出对象,来以此来研究 酸雨条件下颗粒固化体(粒径<9.5mm)的重金属 浸出毒性,浸出结果如表 4 所示.

酸雨条件下(pH 3)浸出时,4 种重金属的浸 出浓度高于醋酸缓冲溶液法浸出浓度,除了 Cu、 Zn浸出浓度低于标准限值外,Cd 和 Pb 的浸出浓 度均高于标准限值.这可能是由于浸提取剂的 pH 值很低,Cd 在水泥胶凝体系内主要以 Cd(OH)₂的形式与 C-S-H 接触反应^[16],Pb 生成 的氢氧化物沉淀主要吸附在 Ca(OH)₂和 C-S-H 表面^[17],在长期低 pH 值条件下,固化体中 Ca(OH)₂发生中和反应,导致水泥包裹的颗粒溶 出,Cd 和 Pb 得以释放.以 DTCR 为添加剂的固化 体中重金属浸出浓度低于水泥单独固化时的浸 出浓度,说明 DTCR 能够稳定重金属,防止重金 属溶出.本试验是模拟研究破坏固化体颗粒(粒 径≤9.5mm)的浸出,而在填埋场内,酸雨条件下 (pH≤3)和固化体实际破损(粒径≤9.5mm)概率很 低,因此实际情况能够更安全.

2.4.2 外界条件对整个固化体的影响 外界条 件变化对整个固化体的影响用固化体表面浸出 率来表征,参照《放射性废物同化体长期浸出试 验》(GB7023-86)^[8],将养护后的固化体浸泡于浸 取剂中,试块表面积与浸取剂体积的比为1:10.测 定不同浸取周期(3,7,28d)下固化体中重金属的 浸出质量浓度,本研究选取浸取剂分别为去离子 水和 pH 值为 3 的酸雨溶液,选取 C4D1 和 C4D5 样品进行比较水泥单独固化和联合固化的效果, 不同浸出周期固化体的表面浸出率为:





酸雨条件(pH3)下颗粒固化体(粒径≤9.5mm)的重 表 4 金属浸出毒性 (mg/L)

Table 4 Heavy metals leaching toxicity of granular solidified bodys (particle size≤9.5mm) in acidic

environment (pH 3) (mg/L)

+¥ 0

样品		重金	全属		样品	重金属				
	Cu	Zn	Pb	Cd		Cu	Zn	Pb	Cd	
C4D1 6	5.07	89.7	4.98	1.05	C4D4	3.87	53.6	2.55	0.498	
C5D1 5	5.61	85.6	4.87	0.871	C5D4	3.75	49.2	2.21	0.375	
C6D1 4	4.35	82.3	4.03	0.465	C6D4	3.03	45.3	2.07	0.269	
C4D2 5	5.95	85.3	4.09	0.833	C4D5	3.77	30.3	1.98	0.265	
C5D2 5	5.46	78.6	3.98	0.694	C5D5	3.05	31.9	1.62	0.251	
C6D2 3	3.98	72.1	3.33	0.397	C6D5	2.97	26.2	1.65	0.291	
C4D3 4	4.21	68.5	2.87	0.588	C4D6	2.65	25.2	1.48	0.27	
C5D3 3	3.95	60.2	2.69	0.479	C5D6	2.58	23.6	1.32	0.255	
C6D3 3	3.45	57.8	2.27	0.365	C6D6	2.51	20.3	1.26	0.221	



固化体在不同浸取剂下的重金属表面浸出率

式中: R_nⁱ 为浸出周期为 n 时第 i 组分的浸出 率,g/(cm^2 ·d); a_n^i 为浸出周期为 n 时第 i 组分的浸出 质量,g; Aⁱ 为第 i 组分的初始质量, g;F 为样品与浸 取剂接触的几何表面积, cm²; M 为固化体样品的 初始质量,g;t_n为第n浸出周期持续时间,d.在水泥 固化体的安全评价中,浸出率越低,安全性越高.由 图 3 可见:固化早期固化体中重金属的表面浸出率 高于后期.原因可能是固化早期,固化体表面由于

图 3

水化反应刚开始而具有大量空隙,水分通过空隙渗 透使固化体表层中的碱扩散到水中.造成表层碱含 量降低,使得表层硬化不充分,固化效果差,重金属 易浸出;浸泡后期,不断加强的水化作用产生更多 凝胶,从而使固化体表面密实度提高,水分难以渗 入,重金属浸出率降低[18].当浸取剂为去离子水 时、Cu、Pb、Cd的浸出数量级达到了 10⁻⁴g/(cm²·d),Zn 由于初始含量太高,浸出率有所增 加,达到了 10⁻²g/(cm²·d);浸取剂为酸雨溶液时,Cu 和Pb的浸出率达到了 10⁻²g/(cm²·d),Cd 的浸出率为 10⁻³g/(cm²·d),Zn 最高,达到了 10⁻¹g/(cm²·d),这与 Zn 在颗粒固化体粒径<9.5mm 浸出时浸出浓度高相 一致.固化体 C4D5 的表面浸出率小于 C4D1 的表 面浸出率,说明联合固化/稳定化中,DTCR 有很强 的稳定重金属的能力,联合固化/稳定化效果好.

2.5 固化/稳定化机理分析

2.5.1 X射线衍射分析 X射线衍射分析如图4 所示.



分析表明:原底泥中主要的晶相物质是石英相(Q)和高岭石(K),主要成分分别是 SiO₂ 和铝硅

酸盐类.养护7d后,固化体C4D1和C4D5中存在 的晶体相主要由 SiO2、C-S-H、AFt 和 Ca(OH)2 以及未反应完全的 C3S 和 C2S,形成这些产物原 因是由于水泥中的硅酸三钙(3CaO·SiO₂,简称 C₃S)、硅酸二钙(2CaO·SiO₂,简称 C₂S)、铝酸三 钙 (3CaO·Al₂O₃, 简称 C₃A) 和铁铝酸四钙 (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃,简称 C₄AF)^[19]与重金属底泥 混合过程中发生水化反应,C3S 和 C2S 能够形成 Ca(OH)2 和无定形的水化硅酸钙(C-S-H),C3A 则生成三硫型水化硫铝酸钙(AFt,俗称钙矾石), 这些产物通过物理吸附、化学反应沉淀、大型包 胶等作用将底泥重金属包裹在水泥凝胶颗粒中, 成为低溶解性、低迁移性和低毒性的物质.另外. 当DTCR作为添加剂时,固化体C4D5中晶相AFt 和 C-S-H 比固化体 C4D1 少,可能是由于 DTCR 具有高分子的长链结构,在与底泥重金属 反应过程中三维生长,最终成为稳定的空间交联 网状结构,会阻止一部分水化反应,对水泥基固化 体够产生一定影响,可能会降低固化体的强度. 2.5.2 ESEM 电镜分析 由图 5 可见:固化前,原 底泥未固化前呈现松散的颗粒状,因此颗粒流动 性大,填埋难度大,当用水泥单独固化以及水泥、 DTCR 联合固化/稳定化底泥后,呈现许多网状物 质结构和针状结晶物质结构,这些都是水泥水化 作用形成 C—S—H 和 AFt 的表面形态特征^[20]. 通过水泥水化作用将重金属污染底泥包裹起来 并相互交联,形成稳定的包裹体,从而使得重金属 离子难以浸出,形成一种稳定的固化体.



图 5 底泥固化/稳定化前后的 ESEM 图 (×1000) Fig.5 ESEM photograph of sediment before and after solidification/stabilization (×1000) (a):原底泥; (b):固化 7d 样品 C4D1; (c):固化 7d 样品 C4D5

3.1 原底泥中 Cu, Zn, Pb, Cd 的含量分别为 398.62, 7850.30, 1032.00, 121.00mg/kg.在环境变 化时容易浸出,直接填埋容易造成危害.

3.2 固化体的抗压强度由水泥决定,随着水泥 掺入量的增加,固化体的抗压强度不断增加. DTCR 掺入时,可能会阻止部分水化反应,导致抗 压强度降低.

3.3 根据抗压强度和浸出毒性 2 个指标,得出最 优配比为水泥掺入量为 50%(干底泥),DTCR 掺 入量为 2%(干底泥).固化体抗压强度为 1.03MPa, 重金属 Cu, Zn, Pb, Cd 的浸出浓度分别为 0.105, 4.65, 0.232, 0.123mg/L,能够达到安全填埋要求.

3.4 酸雨条件下(pH 3)颗粒固化体中重金属浸 出浓度比醋酸缓冲溶液法下重金属浸出浓度高; 水泥、DTCR 固化/稳定化的固化体重金属浸出 浓度小于水泥单独固化时的重金属浸出浓度.在 填埋场内,酸雨条件下(pH<3)发生概率小和固化 体实际破损(粒径<9.5mm)概率很低,因此实际情 况下能够更安全.固化体表面浸出率表明:水泥、 DTCR 固化/稳定化底泥的固化体重金属表面浸 出率小于水泥单独固化的固化体的重金属表面

浸出率,DTCR 有很强的稳定性,联合固化/稳定 化效果更好.

3.5 XRD 和 ESEM 分析表明,固化/稳定化的机 理只要由于水泥在水化反应时,能够形成 Ca(OH)₂、C-S-H和AFt,将有害废物微粒分别包 容,并逐步硬化形成具有一定强度的水泥固化 体.DTCR 能够与重金属发生交联反应,形成稳定 的重金属螯合物.

参考文献:

- Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments [J]. Water Research, 2003,23,813–822.
- [2] Chen Quanyuan, Ke Yujuan, Zhang Lina, et al. Application of accelerated carbonation with a combination of Na₂CO₃ and CO₂ in cement-based solidification/stabilization of heavy metal-bearing sediment [J]. Journal of Hazardous Materials,2009, 166:421–427.

- [3] 朱 伟,林 城,李 磊,等.以膨润土为辅助添加剂固化/稳定化 污泥的试验研究 [J]. 环境科学, 2007,28(5):1020-1025.
- [4] 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.
- [5] Zhao Y C, Song L J, Li C J. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes [J]. Joural of Hazardous Materials, 2002,B95, 47–63.
- [6] 方盛荣,徐 颖,路景玲,魏晓云,等.螯合剂处理重金属污染底泥 的实验研究 [J]. 化工学报, 2011,61(1):231-236.
- [7] HJ/T300-2007 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法[S].
- [8] GB7023-86 放射性废物固化体长期浸出试验 [S].
- [9] GB16889-2008 生活垃圾填埋场污染控制标准 [S].
- [10] CJJ90-2002 生活垃圾焚烧处理工程技术规范 [S].
- [11] Mangialardi T, Paolini A E, Polettini A, et al. Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementations matrices [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999,B70(1/2): 53–70.
- [12] 范昭平,朱 伟,张春雷.有机质含量对淤泥固化效果影响的试验研究 [J]. 岩土力学, 2005,26(8):1327-1330.
- [13] Malviya R,Chaudhary R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,137(1):207–217.
- [14] 叶暾旻,王 伟,高兴保,等.焚烧飞灰卫生填埋共处置的螯合稳 定化技术研究 [J]. 环境科学, 2008,29(4):1119-1123.
- [15] Wang X Y, Lee H S. A model for predicting the carbonation depth of concrete containing low-calcium fly ash [J]. Constr. Build. Mater., 2009, 23(2):725–733
- [16] Johnson C A, Kersten M, Ziegler F, et al. Leaching behavior and solubility-controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash [J]. Waste Management, 1996, 16(1-3):129-134.
- [17] Yousufa M, Mollah A, Hessa T R, et al. An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc [J]. Cement and Concrete Research, 1993,23(4): 773–784.
- [18] 韩怀芬,黄玉柱,金漫形.铬渣水泥固化及固化体浸出毒性的研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(7):9-12.
- [19] Yousuf M, Mollah A, Lu Felix, et al. An X-ray diffraction XRD and Fourier transform infrared spectroscopic FI-IR characterization of the speciation of aresenic V in portland cement type-V [J]. The Science of the Total Environment, 1998,24:57–68.
- [20] 张 岩.垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特征及飞灰固化处理的 实验研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2005.

作者简介: 王 川(1988-),男,山东东营人,湖南大学硕士研究生, 主要从事水污染控制及固废处理处置研究.发表论文1篇.