

## 河道底泥制备陶粒的研究

### 摘要

随着我国工农业的快速发展,河道的污染越来越严重,且产生了大量污染底泥。如对底泥处置不当,很容易引起二次污染问题。目前,我国河道底泥的处理处置方式主要以固化填埋和土地利用为主,但这些处理处置方式都存在着一些问题。因此,开辟一条新的底泥资源化利用途径显得尤为重要。

本文对上海新泾港河道底泥的主要化学成分、粒径分布、矿物成分以及重金属含量的进行了分析,结果表明河道底泥的主要化学成分同粘土类原料比较接近,这为河道底泥制备陶粒提供了有利的依据;河道底泥中重金属含量和浸出液浓度均较高,但对其Cu、Zn、Pb、Cd、Cr<sup>6+</sup>、Hg的分析结果表明底泥样品还不属于危险废物。

综合考虑原料的化学组成及烧制陶粒对原料化学组成的要求,本文确定了以河道底泥、生活污水、广西白泥和水玻璃为原料制备底泥陶粒。通过正交试验确定了制备底泥陶粒的最佳工艺条件和配方,即河道底泥:广西白泥:生活污水:粘结剂=100:20:15:6,烧成温度为1140℃,保温时间为9min。同时通过单因素实验,研究了生活污水添加量、粘结剂添加量和烧成温度对底泥陶粒的比表面积、堆积密度、表观密度、空隙率和吸水率的影响趋势。按试验确定的最佳工艺条件进行实验,所制备的底泥陶粒其比表面积 $3.67\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,堆积密度 $710\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,表观密度 $1517\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,空隙率53%,筒压强度在3Mpa以上,与同类产品相比具有比表面积大,堆积密度低,空隙率高的优点。

对自制底泥陶粒的性能进行了系统测定和分析,重点研究了底泥陶粒的技术性能、形貌特征、重金属的浸出率和吸附性能,分析表明自制的底泥陶粒可作为生物膜载体应用于污水处理中,所含的重金属经过高温烧结,已经固化在底泥陶粒中,活动能力已经大大降低,不会对环境产生二次污染,且其对有机物和氨氮有较强的吸附性能,但对纯染料废水色度的吸附能力不是太理想。

对自制底泥陶粒的效益分析表明,利用河道底泥制备底泥陶粒,具有良好的经济效益、环境效益和社会效益,开辟了一条河道底泥处理、处置和资源化利用的新途径。

**关键词:** 河道底泥, 资源化, 陶粒, 重金属

# STUDY ON THE PRODUCTION OF CERAMISITE USING RIVER SEDIMENT

## ABSTRACT

With the fast development of national industry and agriculture, the problem of river pollution becomes more and more serious, at the same time, a lot of river sediment polluted are produced. If not properly treated, the sediment may result in secondary pollution. At present, the disposal and recycle of river sediment mainly centers around bury and land use in our country, however, the drawbacks of these methods are obvious. Therefore, it is very important to develop a new way of the reutilization of river sediment.

The chemical compositions, particle distribution, mineral component and heavy metals in the river sediment from Shanghai Xinjing Gang are analyzed. The result indicates that the main chemical compositions are similar to the one of clay raw materials, which provide possibility of reutilization river sediment. Heavy metals content in the river sediment and concentration in the leachate are very high but not reaching the level of hazard waste.

Consider synthetically, river sediment, Sewage sludge, Guangxi Baimi and water glass are chosen to be the raw materials of the ceramisite. Through orthorhombic experiment, the optimal technique conditions and

batch formula for production of ceramisite is determined, namely river sediment: Guangxi Bani: Sewage sludge: water glass=100:20:15:6, sintering temperature 1140°C, sintering time 9 min. At the same time, effect of sintering temperature, sewage sludge content and adherent content to the characters of ceramisite, which are specific surface area, packing density, apparent density, porosity and water absorption rate, are studied through single factor experiment. In laboratory, high-quality sediment ceramisite have been successfully produced according to the optimal technique conditions. Its packing density is 710kg/m<sup>3</sup>, apparent density is 1517kg/m<sup>3</sup>, porosity is 53% and tube strength is more than 3.0Mpa. Compared with other ceramisite, it has remarkable advantages.

The performances of river sediment ceramisite is tested and analyzed, which include in technical performance, morphology characteristics, extraction rate of heavy metals and adsorptive capacity. The results indicate that it can meet the requirements of biofilm carrier and can be applied widely to wastewater treatment. By high temperature sintering, heavy metals have already solidified in ceramisite, so it dose not result in secondary pollution. Moreover, it has also very good adsorptive capacity to organic matter and ammonia-nitrogen.

Analysis of the production of ceramisite using river sediment show that it can bring remarkable economic benefits, environmental benefits and social benefits. Therefore, the production of ceramisite using river sediment is a new effective approach for disposal of river sediment.

**KEY WORD:** river sediment, reutilization, ceramisite, heavy metals

## 东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：张园伟

日期： 2007 年 1 月 26 日

## 东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 \_\_\_\_ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：张国伟

日期：2007年1月26日

指导教师签名：奚旦立

日期：2007年01月26日

# 第一章 前言

## 1.1 河道底泥的产生及危害

河道底泥是各种来源的营养物质经一系列物理、化学及生化作用，沉积于河底，形成疏松状、富含有机质和营养盐的灰黑色淤泥。污染物通过大气沉降、废水排放、雨水淋溶与冲刷进入水体，最后沉积到底泥中并逐渐富集，使底泥受到严重污染。

污染底泥具有含水量高，粘土颗粒含量多，强度低，成分复杂且具有明显的层序结构。以上海的苏州河为例<sup>[1]</sup>，其底泥具有明显的层序结构，表层为黑色浮泥层，中部为黑色近代沉积层，下层为灰黄色的原始沉积层。表层流动浮泥层厚度约为0.2~0.3m，呈黑色絮凝状，含水量很高，粒径较细，以粉砂、粘土为主，置于水中稍加搅动就能再悬浮，使清水变黑。故浮泥层是苏州河底泥中最易污染上覆水体的部分。中部黑色污泥层厚度约为0.5~2.5m间，有机污染严重，重金属含量高，成分复杂，有明显臭味；底部为原始沉积层，污染少，含水量较低。

工业化的快速发展，使排放的大量难降解污染物相当一部分积累在水体底泥中，对水生态系统构成长期威胁。在污染源控制达到一定程度后，底泥中的污染物又会释放，成为水体污染的主要来源。美国EPA在1998年的调查报告中指出，美国已发生的2100起事件声称鱼类消费中的问题，多次证实污染来自底泥<sup>[2]</sup>。在我国，也已发现并证实了水体底泥具有生物毒性，如乐安江在20~195km段沉积物均显示出毒性<sup>[3]</sup>。

水体底泥污染，是世界范围内的一个环境问题。底泥的污染归根结底是对水体的污染和底栖生物的危害等。(1)对水体的污染：底泥中累积了大量的有毒、有害、有机和无机污染物，通过与上覆水体间的物理、化学和生物交换作用，底泥中的污染物在适当条件下会重新释放，成为影响和制约上覆水质的主要二次污染源。在水体环境发生变化的时候，底泥中的营养源可能会重新释放出来进入水体，造成水体富营养化，使水体水质恶化。(2)对底栖生物的作用：污染的底泥可以影响小型动物的生长，例如栖息于水体底部的蠕虫、甲壳类、昆虫幼体等，

有些毒性很强的底泥还可能会杀死深海有机物,造成食物链的部分缺失,进而破坏整个水环境生态系统。底泥中有些污染物还会被深海中的有机体吸收,即所谓的生物蓄积作用,当高一级的动物食用了这些有机体后,有毒物质得以传递,有毒物质在食物链中的传递则会产生生物放大作用,结果鱼类、贝类、水禽、淡水海洋哺乳动物,甚至深海有机体都被污染底泥所影响。不能承受底泥中的有毒物质的物种自然慢慢死亡,使生物多样性减少,生存下来的物种会产生严重的健康问题,如滥鳃病、瘤和生殖系统疾病等。当污染物的生物放大作用发生于一些食用动物中时,例如娃娃鱼、大马哈鱼、鸭子等,就会对人类的健康造成很大威胁。1998年美国鱼类消费数据库公布了2506种水产物,长期食用受污染鱼类可能诱发癌症和神经系统疾病。

## 1.2 河道底泥的主要污染和评价方法

### 1.2.1 河道底泥中主要污染物

就底泥污染物的种类而言,主要有以下几个方面<sup>[4]</sup>:

1、重金属,包括Mn、Pb、Cd、Zn、Hg、Cr、Cu、Zn等。重金属通过吸附、络合、沉淀等作用而沉积到底泥中,同时与水相保持一定的动态平衡。当环境条件发生变化时,重金属极易再次进入水体,成为二次污染源。

2、营养元素。经各种途径进入水体的N、P等营养元素,相当一部分沉积到底泥中。水生植物的生长会吸收部分营养成分,但大部分仍与水体保持动态平衡。当水体污染源得到一定控制后,N、P则可能主要来自底泥的释放,严重时可能造成水体富营养化。

3、难降解有机物。聚芳香碳氢化合物(PAH)、聚氯联苯化合物(PCBs)等有机物,由于疏水性强、难降解,在底泥中大量积累。通过生物富集作用,有毒有机物可以在生物体内达到较高的水平,从而产生较强的毒害作用,通过食物链还可能危害到人类。

4、持久性有毒污染物(PTS)。底泥中的PTS类污染物能够通过生物富集作用在生物体内达到较高的浓度,从而对生物体产生较强的毒害作用。这些污染物还能够通过水-泥界面的迁移转化作用重新进入水体,并通过复杂的污染生态化学过程,即在气-水-生物-底泥等多介质环境体系中的迁移、转化和暴露,在人

和动物体内大量累积,影响人和动物的生殖系统健康,从而对人类未来的生存发展构成严重威胁<sup>[5,6]</sup>。

### 1.2.2 污染底泥的评价方法

70年代以前,国际上对水环境质量的评价只侧重从水相和生物相方面进行,随着对河流沉积物结合污染物问题研究的深入,人们逐步认识到沉积物污染评价的重要性,特别是沉积物中重金属的污染程度。通过多种途径进入水体的重金属绝大部分迅速地转移入沉积物中,沉积物中重金属的含量能明显地反映水体被重金属污染的程度。经总结,沉积物中重金属污染水平的评价方法主要有四种<sup>[7]</sup>,即地累积指数法(Igeo),沉积物富集指数法(SEF),次生相与原生相分布比值法(RSP)和次生相富集系数法(PEF)。这四种评价方法的特点和适用范围见表1-1。

表 1-1 四种方法的特点和适用范围

评价方法	地累积指数法 (Igeo)	沉积物富集系数法 (SEF)	次生相与原生相分布比值法 (RSP)	次生物相富集系数法 (PEF)
方法意义	以颗粒物中重金属含量高低反映污染水平	以Al作参比消除不同区域条件对重金属含量的影响,反映颗粒物中重金属富集程度	在较小区域范围,该比值可表示颗粒物中外源重金属的富集程度	以当地清洁点为参比消除区域条件差异,可对不同区域河流颗粒物中外源重金属的富集程度进行对比研究
所需资料	需重金属含量数据	需测定所有样品(包括各处对照点)重金属和Al的含量	需重金属在次生相和原生相中的含量或百分含量数据	需所有样点(包括当地清洁参比点)次生相与原生相分布比数据
主要缺点	不能反映重金属来源、化学活性和生物可利用性		从重金属来源、化学活性和生物可利用性考虑颗粒物中重金属污染程度,更为合理完善	

另外,方宇翹等<sup>[8]</sup>应用底泥中污染物释放至水相的边界环境为研究对象,以地面水水质标准为环境基准基础,拟定出苏州河的底泥评价分级标准,见表1-2。

表1-2 底泥污染类型分级依据

污染类型	未污染底泥	污染底泥	重污染底泥
地表水标准	<二级标准	二级~三级	>三级标准

根据以上标准,对上海苏州河底泥的黄渡断面、上游市区周家桥断面、中游西康路断面和下游西藏路断面的评价发现:苏州河底泥除未酚受污染外,市区段底泥已受到不同程度的污染。其中底泥耗氧速率SOD指标从黄渡断面开始已属于污染类型级别,至市区中游段西康路断面以下已达重污染类型。BOD<sub>5</sub>、COD<sub>Cr</sub>、KTN、油指标除了市郊黄渡对照断面至上游周家桥断面未受污染外(KTN至市区上游断面已受到污染),至市区中游西康路断面已受到污染,到下游西藏路断面已超过重污染类型级别。苏州河支流中的底泥,除远郊(封浜)未受污染外,近郊支流仅有个别指标受到污染(华槽的COD<sub>Cr</sub>、申纪港的BOD<sub>5</sub>、SOD)。至市区上游段的支流除酚指标外,均受到污染,其中新径港的COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、SOD,木读港的油、SOD、BOD<sub>5</sub>、KTN均已达到重污染级别。到市区中游段的支流,除彭越浦的油未受污染,彭越浦的KTN及真如港的酚已受污染外,均属于重污染类型的底泥。

### 1.3 污染底泥对上覆水体的二次污染

在控制污染源之后,河流水质相对清洁时,影响水质的重要因素之一就是底泥释放对上覆水体水质的二次污染作用。在受污染的水体中,如果底泥的污染严重,则底泥中的有机物、重金属以及营养元素的释放就成为是水体的一个重要的污染源。底泥所产生的二次污染,会使水质恶化程度加重。

#### 1.3.1 有机物的释放机制

底泥中有机物在细菌作用下,易发生好氧性和厌氧性两种分解过程,前者消耗水中的溶解氧,后者则产生有机酸、二氧化碳、甲烷、氨、硫化物等有害物质。当底泥由水体下部向上部溢出时,会发生降解作用,进一步消耗水体中的溶解氧,加剧水质的黑臭程度。如穿越上海市区的苏州河<sup>[1]</sup>,在一定流速条件下,底泥的作用可使水中COD<sub>Cr</sub>增加15~67mg/l,这样,底泥就成为潜在的污染源。根据水利部门1997年的测算,当时苏州河污泥淤积厚度约1.0~3.0m,底泥淤积量较大的河段主要在黄渡以下,约31.5km,合计污泥量约120万m<sup>3</sup>。据计算,苏州河底泥的污染物释放量分别是:COD<sub>Cr</sub>: 1.8 × 10<sup>4</sup>t/d; BOD<sub>5</sub>: 0.3 × 10<sup>4</sup>t/d; NH<sub>3</sub>-N: 0.2 × 10<sup>4</sup>t/d; 油: 0.011 × 10<sup>4</sup>t/d; (另有一说法是苏州河底泥造成的污染负荷大约为

COD<sub>Cr</sub>: 20t/d, BOD<sub>5</sub>: 8t/d, NH<sub>3</sub>-N: 5t/d<sup>[9]</sup>)。在苏州河水污染较严重时,底泥与河水之间存在着一种吸收和释放的动态平衡,污染物释放影响尚不明显,随着污水截流工程的开展,河水污染物含量减少,底泥中污染的释放量就将增加,这样底泥对河水的二次污染将日趋严重。

研究表明,吸附在底泥颗粒上的污染物只有在与孔隙水发生交换后,或底泥颗粒分散悬浮于水流中,才能向河流释放污染物,并形成二次污染,其污染过程,特别是黑色富集层的污染释放过程将延续很长时间,污染物的释放速率也相应地随时间而缓慢下降。如果河流的水质因其它原因暂时恶化,仍可能使底泥污染物含量再度上升。由此可见,底泥的二次污染是河流治理控制规划中必须加以重视的问题。

底泥二次污染作用的影响因素主要有:河流流速、底泥污染程度、河段流量和底泥面积。根据苏州河当时的水文状况和污染状况,经计算,仅浙江路桥到长寿路桥河段的底泥,就会使上覆水体BOD浓度增加1.3mg/l, COD增加3.96mg/L。研究表面,底泥对河流的二次污染不容忽视,必须采取一定的措施才能使底泥对上覆水的影响降低到可忽略的程度,否则,仅苏州河市区段底泥的影响就将使河流的水质状况下降约两个等级,使水质劣于国家V类地面水标准。

### 1.3.2 重金属的作用机制

底泥中的重金属释放到上覆水体中,会造成二次污染,其影响因素主要有<sup>[10]</sup>:可交换离子的加入;主要水化学性质的改变;水体pH值的变化等。许多研究表明,重金属从沉积物中释放的机制<sup>[11]</sup>主要为:溶解作用;阳离子交换作用;解吸作用。同时,一些环境因子如pH、离子强度、其它重金属存在时的竞争作用都会影响沉积物中金属污染物的释放过程。如图1-1所示。

一般情况下,沉积物中重金属的释放量随着反应体系pH的升高而降低。其原因既有H<sup>+</sup>离子的竞争吸附作用,也有金属在低pH条件下,致使金属难溶盐类以及络合物的溶解等。因此,在受纳酸性废水的排放的水体中,水中重金属浓度往往很高;离子强度对金属释放作用的影响,一般为离子强度越大,离子的化合价越高,其影响也越大。

张淑香<sup>[12]</sup>等对二道坊河的河道沉积物中铅的存在形态进行了研究。铅在沉积

物的主要存在形态有铁锰氧化物相、残渣相、有机相、碳酸盐结合相、可交换相等。铁锰氧化物相铅很容易在还原条件下释放出来，成为水质铅污染的潜在污染源。铅各形态的含量主要受总铅、总铁、有机质、比表面、粘粒、粉粒、游离铁氧化物、无定形铁、铝氧化物影响，与阳离子交换量、总锰及游离、无定形氧化锰、pH值、游离氧化铝的含量关系不大。

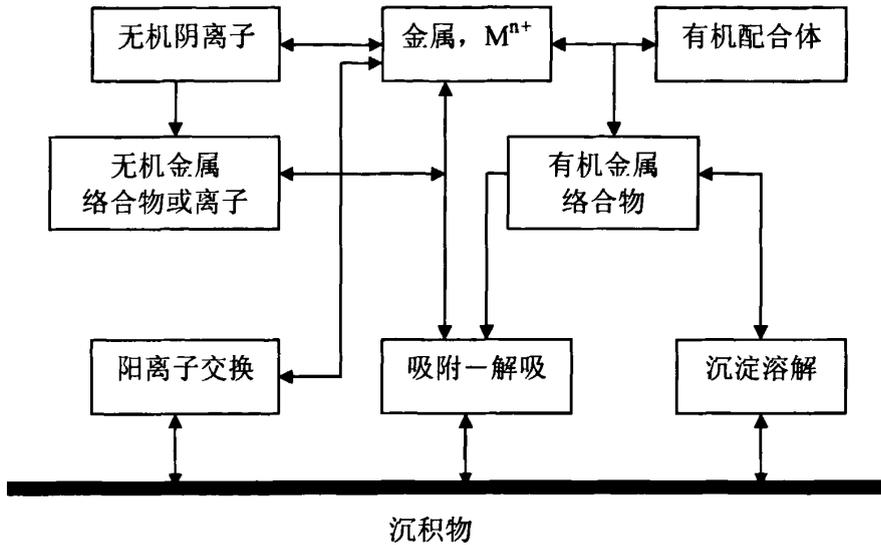


图 1-1 金属在水-沉积物之间的反应机制示意图

### 1.3.3 氮和磷的释放特征

底泥中氮和磷的释放机理不同<sup>[13-18]</sup>，前者取决于含氮化合物分解的程度，而后者与其化学沉淀的形态有关。

含氮化合物在细菌的作用下可以相互转化，不同形态的氮，其释放能力不同，溶出的溶解态有机氮在沉积物表面的水层进行扩散。但是由于表面的水层含氮量不同，溶出情况也不同。在厌氧条件下，溶出的总氮中绝大部分是氨态氮，而在好氧状态下，水体中的氮大部分是以硝态氮形式溶出，且溶出速度比厌气性为快。

沉积物中的磷主要是有机态的正磷酸盐占大部分。一旦出现利于钙、铝、铁等不溶性磷酸盐沉淀物溶解的条件，磷就释放。底质中磷的积累与释放是比较复杂的动态过程，与磷的存在形式、氧化还原电位、溶解氧、温度、pH值、生物以及水体的扰动等因素有关。一般而言，水体中的溶解氧越高，有利于磷的吸附，而溶解氧越低，有利于磷的释放；水体中的pH值接近中性时，在其它条件不变时，

磷释放量较小,而在酸性或碱性范围内磷释放量较大;水体的扰动可以使底泥中颗粒磷在悬浮,同时也加速了底泥间隙水中磷的扩散,从而增加磷的释放;温度升高,磷的释放增加。

因此,在适宜的条件下,底泥中的氮、磷会重新释放到水体中,造成二次污染,延续水体的富营养化过程从而加剧水体的恶化。

#### 1.4 河道底泥治理的目的和意义

随着城市规模的日益扩大和工业的迅速发展,城市周围的河道不但河水污染严重,而且底泥也受到严重污染。许多专家认为<sup>[19]</sup>很多受污染的水体其底泥已经受到污染,而且日益成为严重的问题。我国目前有90%的城市河湖受到严重污染,而底泥污染是河湖水体污染的一个重要污染源<sup>[20]</sup>。污染底泥中有重金属、有机质分解物和动植物腐烂物,即便在其他水污染源得到控制的情况下,底泥仍可对河流产生二次污染,使河流水质恶化,严重时造成水体富营养化。因此,在受污染河道的治理中,对河道底泥的治理就显得尤为重要。

河道底泥治理的目的可以概括为:(1)彻底清除河道底部淤积的底泥,将底泥内蓄积的污染物清除出河道,减少底泥对河流水质的潜在影响,改善河流的污染状况,逐渐恢复水体生态系统。(2)通过河道底泥疏浚可以有效地改善河流水质,从而提高河道的景观娱乐功能。(3)能有效拓宽河道,改善河道过水能力,提高河道的排洪能力和航运能力。

河道底泥的治理对污染物去除、生态系统修复和重建具有十分重要的作用<sup>[21]</sup>,世界上已有许多成功例子。例如,日本东京市内的隅田川<sup>[22]</sup>曾于1958年清除河床污泥400万 $m^3$ ,再加上引水冲污等措施,使水质迅速得以恢复。莫斯科河采取先引水冲污,然后挖除800万 $m^3$ 底泥,最后再铺上细砂和石头的措施,彻底改变了莫斯科河的污染状况。瑞典Trummen湖在清除表层1m富含营养物的底泥后,水深增加了1.1~1.7m,总磷浓度迅速下降<sup>[23]</sup>。1999年上海市全年投入河道治理资金9.4亿元,整治河道8812条(段),总长7335km,清除垃圾、水生植物31.5万t,疏浚淤泥2886万 $m^3$ ,新建绿化136万 $m^3$ ,2001年全市中小河道因地制宜地建成了一批水质改善型、滨河景观型、生态环境型的样板河段;重点推进了淀浦河以北、蕴藻派以南的骨干河道整治,以及中心城区主要河道“面清、岸洁”和郊

区县级以上河道“面清、岸洁、有绿”的长效管理。累计整治河道10069条(段),总长度达73981m,新增河道岸边绿化294万 $m^2$ ,疏浚淤泥7562万 $m^3$ 。通过这些整治措施,2001年上海市苏州河及支流水质呈稳定改善的趋势,水体生态系统逐渐得到恢复,并且出现了4种鱼类。

## 1.5 国内外底泥处理与处置及资源化研究进展

### 1.5.1 底泥的处理与处置方法

河道底泥的污染归根结蒂是对水体的污染和底栖生物的危害。如果能消除其对水体和底栖生物的作用,则能有效降低污染底泥的环境影响。因而,底泥污染的控制既可采用固定的方法阻止污染物在生态系统中的迁移,也可采用各种处理方法降低或消除污染物的毒性,以减小其危害。目前,底泥处置方式主要有原位处置和异位处置两种。

#### 1.5.1.1 原位处置技术

原位处理是底泥不疏浚而直接采用物理化学或生物的方法减少受污染底泥的容积,减少污染物的量或降低污染物的溶解度、毒性或迁移性,并减少污染物的释放控制和修复技术。目前,原位处理技术主要有底泥氧化技术、覆盖技术、上覆水充氧技术、原位生物修复技术等。

##### 1、底泥氧化技术

底泥氧化技术是将氧化药剂注入底泥内部。氧化其中有机物并脱氮,将亚铁转化为三价铁(氢氧化铁),使磷与氢氧化物紧密结合起来,从而达到控制内源性磷的目的。底泥氧化技术被视为是一种代替铝盐的钝化处理技术,它同铝盐的钝化技术相比较,有不容易影响水体生物、氧化技术效果更加长久的优点。常用的药剂包括硝酸钙、氯化铁和石灰。底泥氧化适用于铁氧化还原控制内源性磷的情况。不适于底泥高pH和高温度控制内源性磷的情况<sup>[24]</sup>。

##### 2、原位覆盖技术

原位覆盖是将粗沙、土壤甚至未污染底泥等均匀沉压在污染底泥的上部,以有效地限制污染底泥对上覆水体影响的技术<sup>[25]</sup>。原位覆盖主要是将污染沉积物与底栖生物,用物理性的方法分开并固定污染沉积物,防止其再悬浮或迁移;降低

污染物向水中的扩散通量。但在覆盖的同时也降低了水深或湖泊的库容,对底栖生态系统有较大影响。目前覆盖法在日本Kihumu湖和Akanci湾、美国华盛顿Sipmson-Tacoma海滨、加拿大安大略省Hamilton港等近海、河口等地已成功使用。

### 3、上覆水充氧技术

原位上覆水充氧技术就是对水体充氧,使水体保持一定的溶解氧,阻止或抑制底泥释放污染及对上覆水体的影响。目前,国内外治理河湖污染的增氧措施主要有液态氧经多孔橡胶管向水底增氧;旋桨负压吸氧并随水射入水体;喷射引氧与振荡射流扩散相结合的充氧技术。Masanobu Ishikawa等人<sup>[26]</sup>用数学模型的方式验证了磷酸的释放量同上覆水中的溶解氧水平呈线性递减关系。向水体底部充氧可以使水体中的硫化物转化为无毒的硫酸根,水的颜色变清,臭味消失;使近表层沉积物中的部分有机物可以转化为简单的、无害的、小分子的无机物,可改善水底生物的栖息环境,提高鱼虾等水生动物供氧水平。白晓慧等人通过对模拟河道充氧的实验<sup>[27]</sup>,发现停止充氧后,水体中有机物不会很快上升,反而会继续有所下降,这可能是由于沉积物耗氧导致水体缺氧反硝化,而此过程需要消耗碳源或有机物,进而导致水体中有机物浓度的下降。由于沉积物耗氧使水体呈缺氧状态,氨氮逐渐溶出,而水体中硝酸盐氮由于缺氧反硝化则逐渐降低,虽然水体逐渐呈现缺氧,但沉积物中的磷并没有马上释放出来,如果能定期为上覆水充氧,有效控制磷的释放是可能的。

### 4、原位生物修复技术

生物修复是利用生物体,主要是微生物来降解环境污染物,消除或降低其毒性的过程。它是传统的生物处理方法的延伸,其新颖之处在于它治理的对象是较大面积的污染<sup>[28]</sup>。生物修复主要是利用生物的自然净化能力或者强化生物体的某些特定作用来把环境中的污染物的浓度降低到安全范围以下<sup>[29]</sup>。

#### (1) 植物修复

植物修复是利用植物体内对某些污染物的累积,植物代谢过程对某些污染物的转化和矿化。植物修复污染底泥基于:持续植物提取(Continuous Ptoextraction)、诱导植物提取(Induced Ptoextraction)、植物挥发(Phytovolatihzation)、植物过滤(Phytofiltration)、根系过滤(Rhizofiltration)和植物钝化(Phytostabilization)等多种原理。通过人工筛选和基因工程等手段,世界各国已筛选培育出很多生物

量大、耐污能力强,且具有超富集能力的高效湿地植物,并将其用于修复污染浅水湖泊底泥<sup>[30,31]</sup>。Rockl<sup>[32]</sup>认为在污染的沉积物上种植一层植物,可以形成有效的保护层,防止沉积物的再悬浮和污染物的溶解扩散。据对玄武湖水生植物重建示范区研究,水草的生长可抑制底泥氮磷的平均30%释放量。

## (2) 微生物修复

微生物修复研究发现,经过人工驯化、固定化微生物和转基因工程菌能够大大减小POPs类污染物的半衰期。在现场微生物修复工程中,影响微生物活性的因子较多,而且往往难以控制。要想使微生物的活性达到最大值,需要对微生物的营养结构、电子受体等进行合理调控。底泥中的有机物主要存在于固相中,生物可利用性较差,加入TriTonX100等表面活性剂能促进水相POPs的生物降解,研究表明,非离子表面活性剂可以提高POPs的降解程度<sup>[33,34]</sup>。采用微生物修复重金属污染基于两方面的原理:即生物氧化还原和生物吸附。生物氧化还原是利用微生物改变重金属的氧化还原状态,进而降低或消除重金属的毒性。生物吸附的脱毒原理则是利用重金属能够与微生物体、微生物产物形成稳定螯合物或晶体的特性,使重金属减少或失去毒性。

### 1.5.1.2 异位处置技术

当原位处置不能满足治理的需要或原位处置存在一定的缺陷,而底泥必须进行疏浚时,就需要考虑对底泥的异位处置,即将底泥疏离河道后再进行处置的方法。疏浚后底泥的处理则是环境保护的一个难题。疏浚底泥以其量大、污染物成分复杂、含水率高而处理困难。

目前,对疏浚底泥进行的处理,常用的方法有固化填埋和农用,但这两种方法都必须考虑到防止地下水和土壤的二次污染。对污染较重的疏浚污泥,常采取物化、生物方法进行处理。常用的有颗粒分离、生物降解、化学提取等。由于重金属和有机物性质上的差异,其处理方法也不同,如果二者同时大量存在,一般需先将其分离,再分别进行处理。采用调整PH值或还原的方法,能将底泥中的重金属固定,有效防止疏浚污泥中重金属的迁移。也可用粘土、有机物等来吸附重金属以达到固定化的目的,或者用酸或微生物将重金属溶出,再集中处理。用某些微生物来溶出重金属,要比用酸浸提经济得多,处理后的底泥颗粒还能再利用。

### 1.5.2 底泥资源化利用的原则

随着人们对疏浚物质的更全面深入的研究和认识,认为疏浚物质也是一种可利用的资源,因此底泥的资源化利用成为人们研究和应用的重点。

疏浚底泥的资源化利用应遵循无害、稳定、可靠的原则。底泥的资源化研究,必须对底泥的各种性能进行系统和详细的研究<sup>[35-38]</sup>,比如污染状况、地点的选择、技术可行性、产品的环境可接受性、成本和效益以及法律法规的限制指标等。根据疏浚底泥的来源、成分特征,以及当地经济、技术条件,因地制宜的选用疏浚底泥资源化的途径。对疏浚底泥成分和污染程度的相关性进行研究,以确保在资源化过程中取得最优配方。疏浚底泥的资源化利用过程中,应该按污染的程度分类,对性质不同的底泥采用不同的方法进行资源化利用,以取得最优经济效益的。底泥的资源化应采取治理与开发相结合,集中利用与分散利用相结合,长远利益与近期利益相结合的原则,充分利用土地及底泥的资源价值。

### 1.5.3 底泥资源化的主要途径

目前,国内外底泥的资源化方法主要可以分为土地利用、填方材料和建筑材料等几类。

#### 1.5.3.1 土地利用

土地利用是把疏浚底泥应用于农田、林地、草地、湿地、市政绿化、育苗基质及严重扰动的土地修复与重建等。科学合理的土地利用,可减少其负面效应,使疏浚底泥重新进入自然环境的物质、能量循环中。土地利用能耗低,是适合我国国情的安全积极的处理方式。疏浚底泥的土地利用需要具备的一个重要的条件是:其所含的有害成分不超过环境所能承受的容量范围。水体由于接纳了含有不同成份的生活污水和工业废水,不可避免地含有一些有害成分。如有机污染物、重金属和各种病原菌等。一般来说,污泥要作土地处置必须经无毒无害化处理(一般采用高温堆肥)才能用作土地利用。若疏浚底泥中的重金属超标,则有可能对环境造成的二次污染,需要采取一定措施对疏浚底泥进行预处理,再进行土地利用。

#### 1、农业园林利用

疏浚底泥中含有有机质和植物所需的氮、磷、钾等多种营养成分，具有化学肥料所没有的有机质肥料，具有多量的比较均衡的肥料成份和腐殖质胶体，能使土壤形成团粒结构，保持养分作用，是有价值的生物资源<sup>[39]</sup>。在我国，用《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)和《农用污泥中污染物控制标准》(GB284-84)作为衡量疏浚底泥的污染程度和土地利用可行性指标。对于不符合标准要求的疏浚底泥不能直接进行农用。疏浚底泥施用于林地、园林绿地可促进树木、花卉、草坪的生长，提高其观赏品质，并且不易构成食物链污染的危害。

朱广伟<sup>[40,41]</sup>等人对京杭运河(杭州段)的疏浚底泥农业利用与园林绿化的可行性及其生态影响进行了研究和比较。实验结果表明土壤中大量掺入疏浚底泥对种子发芽率有一定影响，疏浚底泥田间投放量在 $270\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 以下，对青菜的生长具有促进作用，超过 $270\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 以上对青菜产量有一定影响，底泥用量在 $1080\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 以下时青菜中Cu、Zn含量均未超过食品卫生标准，用量为 $1350\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 时则均超过了标准。与青菜相比，草坪草、园艺花卉对底泥投放量具有更大的耐性，表现出明显的促进生长现象。原状土柱淋洗实验发现底泥用量在 $450\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 以下未造成地下水污染，这表明运河底泥直接土地利用较一般污水污泥堆肥的危害更小，园林投放比农田投放具有更大的可行性。

王玮等<sup>[42]</sup>(1990)利用苏州河5个断面的底泥作为肥料施于同一作物(青菜)进行试验，设置3-5级投放量比较了用量水平对作物生长和残留的影响，结果表明，作物的生长发育与底泥的施用量一般呈正相关关系，而天原化工厂断面底泥重金属Zn含量过高(达到 $1635.4\text{mg}/\text{kg}$ )，随着底泥用量的增加作物增加产量表现为递减，主要是Zn元素对植物的毒害作用就大于其养分对植物的促进作用，抑制了作物的生长；不同地段苏州河底泥对青菜可食部位的残留状况，随重金属含量增加有所增加，但增加不多，随不同断面而异，一般均低于食品卫生标准和相关参考标准；而土壤中重金属积累与底泥用量及重金属含量有关，一般土壤重金属的积累程度与底泥用量呈正比关系。

## 2、湿地及栖息地建设

疏浚底泥还可用于建设湿地，并进一步作为动物的栖息地<sup>[43]</sup>。T Neville Burt<sup>[44]</sup>等人指出疏浚物质可以作为动植物的栖息地。主要包括三种类型：鱼类和深海底有机体等的栖息地、鸟类陆上栖息地、巢和沼泽等。这可能是偶然的也可能是有计划的，同时还要考虑很多技术问题，栖息地周围的环境、植被状况(没有植

被覆盖、稀疏的植被、有树木灌木等)可以通过对疏浚物质周期性的管理改善,疏浚底泥的成分含有残渣和粘土,也可以含有砂、壳和卵石,能够提供筑巢的材料,疏浚物质的放置可以为动植物的提供良好的栖息环境。

荷兰陆地平均高程低于海平面,最大可能的利用底泥来抬高陆地高度和扩大陆地面积,多年以来一直具有重要的意义。例如,荷兰Mieh的风车岛(WindmiU Island)的一部分就是用疏浚物质堆积而成的。美国阿拉巴马州的盖亚尔渠作为疏浚底泥的处置场所,并在疏浚底泥上种植湿地植物,作为野生动物的栖息地。华盛顿也利用疏浚底泥建造了岛屿,并在其上种植了海草,建设成为湿地。这种疏浚底泥资源化利用途径对生态环境的修复和建设有着极其重要的意义<sup>[45]</sup>。

### 3、修复严重扰动的土地

严重扰动的土地是指各种采矿后残留的矿场、建筑取土废用的深坑、森林采伐场、垃圾填埋场、地表严重破坏区等需要复垦的土地。这类土地一般已失去土壤的优良特性,无法直接植树种草,施入疏浚底泥可以增加土壤养分,改良土壤特性,促进地表植物的生长。疏浚底泥用于修复严重扰动的土地也避开了食物链,对人类生活潜在威胁较小。既处置了疏浚底泥,又恢复了生态环境,是一种很好的利用途径。

我国城市垃圾处理量的90%以上采取直接卫生填埋,填埋场覆土封场所需粘土量很大。对于土地资源珍贵的城市,采用疏浚底泥作为填埋场终场覆土是一个很好的疏浚底泥资源化的途径。秦峰<sup>[46]</sup>等人对苏州河疏浚污泥用作填埋场封场覆盖防水材料进行了实验研究。研究表明苏州河疏浚底泥通过适当的预处理,满足填埋场的防渗要求,土力学性能指标满足安全使用的要求,同时对周围环境不会造成二次污染。

纽约、新泽西港曾尝试将疏浚出的泥浆混入灰分和石灰石,回填到宾夕法尼亚州的露天矿石场内,以消除原硫矿中酸性浸出液,同时解决了疏浚排泥和水系污染两个环境问题<sup>[47]</sup>。

#### 1.5.3.2 填方材料

疏浚底泥的特点是含水量高,粘土颗粒含量多,强度非常低。要将疏浚泥作为填方材料进行使用,必须改良其高含水量、低强度的性质。因此,应在适宜条件下对疏浚底泥进行预先处理,先通过改良其含水量高、强度低的性质,使其适合于

工程要求, 然后进行回填施工, 作为填方材料进行使用。对疏浚底泥进行预处理的一般方法通常包括物理方法(干燥, 脱水)、化学方法(固化处理)和热处理方法(烧熔处理)。从工程应用出发, 采用化学原理的固化处理法是最为灵活、适用范围广、造价较为理想的方法。固化处理后的疏浚底泥成为填方材料, 可代替砂石和土料进行使用。与一般的土料相比, 固化土具有不产生固结沉降、强度高、透水性小等优点, 除可以免去进行碾压、地基处理施工外, 有时还可达到普通土砂所达不到的工程效果。可用于以下工程:

### 1、回填工程

城市、港口的建设中需要对低洼地区进行回填的工程, 典型的如填海工程、码头新建工程、沿岸地带的开发工程和沿海城市的市政工程。工程实施地点与疏浚底泥发生地距离较近, 是将疏浚底泥转化为填土材料进行使用的理想条件。

如日本名古屋的人工岛—第3Board island 就部分使用了经过固化处理的疏浚泥作为填方材料。另外, 日本的中部国际机场的填海工程也将采用名古屋港的疏浚泥, 通过固化后作为填方材料进行使用。

美国利用疏浚物作为基础, 在潮漫滩上建设各种泊位、粮食筒仓、煤炭、木材和农产品等货物的仓储区; 欧洲把疏浚物作为工程回填材料进行陆域和老码头改造。荷兰鹿特丹港利用轻度到中度污染疏浚物, 回填了一个面积为1km<sup>2</sup>场地, 用于建设商业停车场。工程中采用人工方式加快脱水速度, 一年内淤泥由1.0~1.5m, 密实到0.5~0.7m, 之后使用115m厚的清洁材料覆盖其上; 1997年汉保港利用易北河的疏浚物, 将一个港池回填, 用于建设商业设施。回填场地隔离层为两层, 第一层为粗沙, 第二层为进口细沙。

### 2、筑堤或堤防加固工程

疏浚底泥经过固化后具有强度高、透水性小的特点, 可以成为良好的筑堤材料。将其使用于筑造江湖堤防和海堤, 可满足边坡稳定、防渗和防冲刷的要求。结合江河、湖泊的堤防加固工程, 将疏浚底泥进行固化处理作为培土对堤防进行加高、加宽可提高堤防的抗洪能力。

### 3、道路工程

道路工程的路基、填方工程使用经过固化处理的疏浚底泥可以完全满足工程的要求, 而且所得到的路基强度较高, 在防止边坡失稳、不均匀沉降和雨水冲刷方面比较有利。

总之，在各种填土工程、水利工程和道路工程综合使用疏浚泥处理再生资源技术可以产生保护环境、技术经济、安全合理等综合效益。

### 1.5.3.3 建筑材料

疏浚底泥可用于制造建筑墙体材料、混凝土轻质骨料和硅酸盐胶凝材料等。在砖瓦、水泥等各行业都对粘土有着大量的需求，粘土资源的大量开采，已影响到农村耕田的数量和质量，而当前粘土砖、混凝土等仍是最大宗的墙体材料。因此，利用疏浚底泥替代粘土会减缓建材制造业与农争土，是疏浚底泥资源化的又一途径。

#### 1、建筑墙体材料

##### (1) 制作砖瓦

刘贵云等<sup>[48]</sup>用上海龙华港底泥进行了制砖试验，并分别以煤粉和城市生活污水泥为添加剂，其中含有的大量有机物在焙烧过程中烧失产生微孔，这样就可以降低产品的体积密度，通过调节配方可以制砖。所制得的砖的物理特性基本上可以达到烧结普通砖的技术要求，其砖的标号达到50和75。重金属浸出浓度试验表明，原料中重金属的含量很高，但通过1000~1100℃的焙烧后，绝大部分重金属固化在成品中，成品中重金属的浸出率相对于原料而言大大降低，因而不会对周围环境造成影响。

薛世浩等<sup>[49]</sup>利用安徽省南淝河底泥进行了制砖试验，结果表明成品符合MU7.5级砖的等级要求，干容重为1364kg/m<sup>3</sup>，低于烧结普通砖容重20%，其导热系数为1.44kJ/kg，比烧结普通砖低53%，具有一定保温隔热性能，指出了利用南淝河底泥制转的可行性。

济南市吴家堡镇刘七沟村利用黄河淤泥资源<sup>[50]</sup>，向黄河滩涂淤泥中掺入炉渣、煤研石、粉煤灰等成分，烧砖、制黑陶、制高档艺术装饰陶瓷墙地砖，而且实现了经济增长方式由粗放型到规模经营和集约经营的转变。

T Neville Burt等<sup>[44]</sup>指出底泥制砖的可行性，但要求底泥中的含砂量要小于30%，并且在当时的技术水平下还不能生产出质量很好的砖。

荷兰的J. H. Di jkink等<sup>[51]</sup>采用DOMOFIX工艺对河道底泥进行稳定化处理后再用于建筑材料的试验。工艺中首先用石灰和水泥作为混合添加剂，通过电解作用破坏底泥结构，使其细胞水和孔隙水得以释放，并对有害环境废物特别是重金属

通过粘土矿物和沸石进行固化;然后将预处理后的底泥造粒、压块成型,底泥的含固率最终可达到80%~90%。

## (2) 制作瓷砖

纽约新泽西港口的疏浚底泥,运用威斯丁豪斯等离子玻璃化工艺将纽约新泽西港口的疏浚底泥无害化和资源化,经过脱水并添加助熔剂、等离子过程后转化为聚合玻璃态物质,然后可以用来制作瓷砖。该工艺制作瓷砖可以破坏疏浚底泥中的有机质并固定重金属,使疏浚底泥的资源化产品对环境不产生危害。

## 2、制造混凝土骨料和陶粒

王中平等<sup>[52]</sup>利用苏州河浙江路桥河段底泥样品为主要原料,采用粉煤灰和铁粉为添加剂烧制建筑用陶粒骨料,采用挖泥—运至排泥场堆放—自然干燥—与外掺辅料混合生料成球—筛选料球进窑预热—焙烧—冷却—分级—成品的工序,制得产品按照轻骨料测试方法(GB2842-81)进行测定,结果表明产品性能完全满足《粘土陶粒和陶砂》(GB2839-81)中技术指标的要求。重金属浸出试验表明,成品用强腐蚀的王水浸出时,重金属的溶出量均有大幅度下降。

谢健等<sup>[53]</sup>利用烧结技术将疏浚泥转化为建筑材料—轻质陶粒进行再利用,把掺疏浚泥的混合料投入应用性试生产。结果表明,当混合料中疏浚泥与黏土的比例达到1:2或1:3时,烧结温度1160℃,焙烧效果较好,所得陶粒的颗粒密度较低;陶粒产品的表观密度<450 kg/m<sup>3</sup>,筒压强度>1.2Mpa,产品性能符合国家标准;生产成本基本上没有增加,并可节约耕地,产生一定的环境效益和社会效益。

青岛新型建材有限公司与青岛建工学院合作,利用海洋淤泥生产超轻质陶粒的技术已通过鉴定。鉴定认为:该技术达到国际先进水平,并填补了国内该领域的空白,是一种环保型建筑节能保温材料。超轻陶粒规格为5~20mm,性能指标完全达到或超过国标要求。目前,该公司自行研制的陶粒和墙板生产设备,每年可生产3万m<sup>3</sup>的陶粒和20万m<sup>2</sup>内外墙节能墙板。

T Neville Burt等<sup>[44]</sup>指出采用底泥制备陶粒是一个污染粘土和底泥的可行的处理方法,但由于原料要疏浚得到,因此不能保证原料的稳定供应,给工业化带来一定困难。

## 3、制备水泥、混凝土

由于有些地方底泥处置装置已经达到极限,因此必须寻找其它的措施来对底泥进行处置。而混凝土是应用最为广泛的建筑材料,它的性能根据需要有各种不

同的选择和变化，同时还能固化底泥中的污染物质。

总之，底泥回用于建材不仅能够达到河道污泥减量化、无害化、稳定化的目的，基本避免二次污染，还可变废为宝，获取经济效益，具有其它方法所不具备的优势。同时，也只有建材行业能及时消纳数量如此之大的以无机物为主要成分的河道底泥，从而保证清淤工程的顺利进行。

## 1.6 课题的研究背景、内容和意义

随着工业化和农业化进程的加快，河道产生了越来越多的底泥，而且底泥的污染也越来越严重，底泥容易对水体产生二次污染，若处置不当将对环境造成极为不利的影 响。因此，如何避免底泥的二次污染、妥善、经济地处置或利用污泥是一个非常值得研究的课题。

底泥是一种很有利用价值的潜在资源，为了充分利用这种资源，减少环境公害，世界上许多国家都在大力发展底泥处理处置和利用的各种技术。目前，对底泥资源化利用的研究已成为底泥处理处置的研究热点。

本课题确定的研究方向为利用受污染的河道底泥为主要原料，采用生活污泥、广西白泥和水玻璃为辅助原料制备底泥陶粒，并对制备的底泥陶粒产品进行系统的性能分析。

本论文主要研究内容包括：对河道底泥的性能测定及分析，确定河道底泥制备陶粒的辅助原料；研究河道底泥制备底泥陶粒的反应机理；通过正交试验确定制备底泥陶粒的最佳原料配方和最佳工艺条件，并对各影响因素对陶粒产品的影响进行分析；对制备的底泥陶粒产品进行性能分析和效益分析。

通过对河道底泥主要化学成分的分析发现，其中有很多有用成分，如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等，同粘土的成分比较相似。另外，底泥样品的有机物含量较多。利用河道底泥烧制陶粒，不仅充分利用了底泥中有机质作为陶粒焙烧过程中的发泡物质，而且底泥中的无机成分也得到了利用。任何一种有效的处置方法都应该兼顾环境生态效益和经济效益的均衡。利用河道底泥烧制陶粒滤料具有很好的经济效益、环境效益和社会效益。一方面，底泥中含有的难降解有机物、病原体及重金属等有害物质，如果处置不当可能造成水体二次污染，诸如造成水体富营养化、疾病传播及土壤重金属积累等。而利用底泥替代粘土制取陶粒，

不仅充分利用了底泥中类似粘土的物质和有机质作为焙烧过程中的发泡剂,而且焙烧的高温环境可以完全将病原体灭活,并把重金属固结在陶粒中,消除了底泥中重金属的污染问题。另一方面,底泥陶粒具有表面粗糙、比表面积大和空隙率高等特点,用作水处理滤料具有较强的优势和发展潜力。

利用河道底泥制备陶粒是解决底泥问题一个比较可行的途径。不仅可为底泥找到合理出路,解决底泥二次污染的问题,而且还可以开发底泥资源,变废为宝,制备成底泥陶粒,应用于污水处理领域中,以废治废,并创造出一定的经济效益,真正实现底泥的无害化和资源化利用,具有明显的经济效益、环境效益和社会效益。因此,本课题的研究对我国受污染河道底泥的处理与处置提供了一个比较可行的途径,具有很好的借鉴意义。

## 第二章 河道底泥的性能测定及辅助原料的选择

河道底泥主要来源于沿岸土壤和岩石的侵蚀、排入河道的废水带入的悬浮物、生物体残渣、支流汇入的悬浮物以及大气沉降等。不同地理条件、气候条件以及周围的污染源等都会使得河道底泥的性能存在一定的差异。在底泥资源化过程中,底泥的各种理化性能如化学成分、粒径分布、矿物成分、有机物含量、污染程度、主要的污染物等都会对其资源化途径的选择有一定影响。

本章主要对河道底泥样品的物理化学性能(包括主要化学成分、粒径分布、矿物成分等)进行了分析和研究,并测定了底泥样品中重金属的浸出浓度和含量,同时结合要烧制出膨胀良好的陶粒产品,原料的化学组成必须满足的条件,确定了烧制底泥陶粒的辅助原料,主要目的是全面而系统地了解河道底泥样品的性能,为底泥的资源化研究及应用奠定良好的基础。

### 2.1 河道底泥的性能测定

本试验用的底泥取自上海市新泾港(苏州河支流)新宇路桥附近河段的河道底泥,所取底泥色黑,且具有一定的臭味。

#### 2.1.1 底泥样品的化学成分测定

采用美国Leeman公司Prodigy型电感耦合等离子体发射光谱仪对底泥样品的主要化学成分进行了测定,并测定了底泥样品的烧失率。

样品分析方法:

准确称取0.2500g试样于50ml聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿后加入10ml盐酸于通风厨内的电热板上低温加热(开盖),使样品初步分解。当蒸发至约2~3ml时取下稍冷,然后按顺序加入5ml硝酸、5ml氢氟酸、3ml高氯酸,加盖后于电热板上加热1小时左右(中温)。然后开盖,继续加热除硅,为达到良好的飞硅效果,应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时加盖,使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后,开盖驱赶高氯酸白烟并蒸至内容物成粘稠状。视消解情况可再补加3ml硝酸、3ml氢氟酸和1ml高氯酸。重复上述消解过程。当

白烟再次冒尽，且内容物呈粘稠状时，取下稍冷，用水冲洗内壁及坩埚盖，并加入1ml硝酸溶液温热溶解残渣。过滤后定容至50ml，摇匀，装于塑料瓶中存放在冰箱内备测。

准确称取0.2500g试样于铂坩埚中，加入2g粒状NaOH和样品混匀。于500℃放入马弗炉中，700℃熔融3~5min，取出稍冷，将银坩埚放入150ml烧杯中，以沸水提取，用5%HCl洗净坩埚取出。将烧杯中的溶液分次慢慢倒入已放有25ml (1+1HCl溶液)的250ml容量瓶中，边倒边摇动，冷却后用水冲至刻度，摇匀。分取20mL溶液于100ml容量瓶中，加入10ml浓HCl。冷却后用水稀至刻度，用于测定SiO<sub>2</sub>。

烧失率的测定：

称取一定的底泥试样，置于已恒重的铂坩埚中。将铂坩埚放入高温炉中，从低温开始，逐渐升温至600℃，灼烧1h。取出坩埚置于干燥器中，冷却至室温，称量。按如下公式计算烧失率：

$$\text{烧失率}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

式中：m<sub>1</sub>—灼烧前试样与铂坩埚质量，g；

m<sub>2</sub>—灼烧后试样与铂坩埚质量，g；

m—试样质量，g。

河道底泥样品的主要化学成分及烧失率的测定结果见表2-1。

表 2-1 底泥样品的主要化学成分 (%)

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	烧失率
含量	56.23	6.88	3.56	3.67	1.77	0.37	1.45	8.85

通过对底泥样品的主要化学成分的分析可以发现其中有很多有用成分，如SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO等，同粘土的成分比较类似。另外，底泥样品中的有机物含量较高，其在600℃下的烧失率达到了8.85%，这有助于产品中微孔的形成。

### 2.1.2 底泥样品的粒度分析

底泥样品的粒度分布如表 2-2。

表 2-2 底泥样品粒度分析

粒径/ $\mu\text{m}$	< 5	5~10	10~20	20~50	50~100	> 100
含量/%	11	5	30	19	17	18

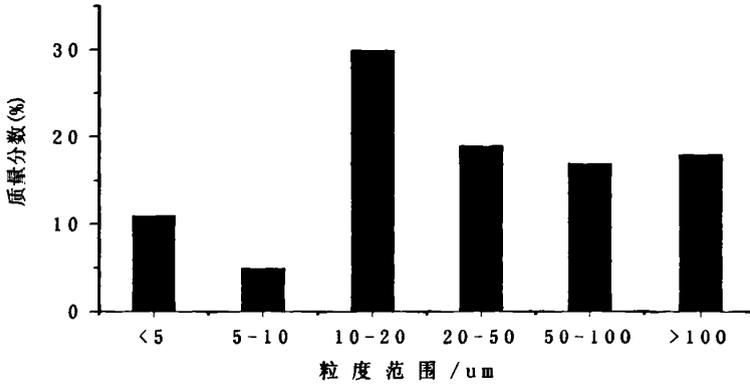


图2-1 河道底泥粒径分布图

从表2-2的分析结果可以看出，河道底泥中小于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒含量仅为11%，而 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的颗粒含量高达54%，大于 $50\mu\text{m}$ 的颗粒含量为35%，说明河道底泥中颗粒偏大。

### 2.1.3 底泥样品的矿物成分

采用X-Ray衍射(XRD)对底泥样品中的矿物成分进行了定性测定，测定图谱见图2-2。

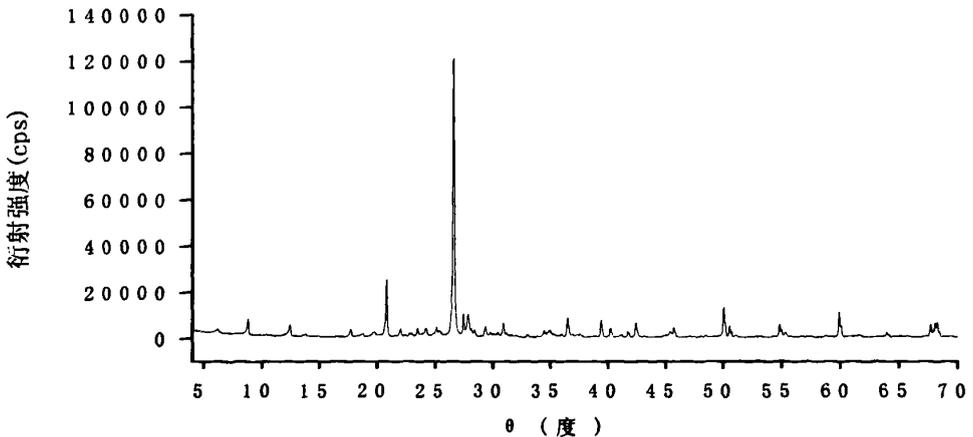


图2-2 底泥样品的X射线衍射图谱

由图2-2可知，底泥样品中的矿物组成主要为伊利石和石英，另外还含有少量的高岭土和白云石等，因此，有利于原料的膨胀和烧成。

## 2.2 底泥样品中重金属污染程度分析

重金属通过人为的各种生产、生活活动和自然界每时每刻都发生的风化作用，各种外营力的搬运作用不断地进入水环境。而排入水体中的重金属，在外界环境的作用下，可以通过沉淀、吸附、絮凝等作用，并在吸附剂的架桥粘结作用下，形成絮凝体，粘附或沉淀于水体底部转入沉积物相中。因此，对于受污染的河道，对其底泥样品中重金属的分析就非常必要，因为它直接影响到底泥资源化后产品的性能和质量。

本节主要对底泥样品中的重金属进行测定，并采用王水作为消解液对污泥样品中的重金属含量作了定量分析，通过我国《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》(GB5085. 3-1996)标准来判断污泥样品中重金属的污染程度，为底泥的资源化做准备。

### 2.2.1 底泥中重金属的浸出毒性试验

#### 1、测定方法和标准

本文中测定的重金属为Cu、Zn、Cr<sup>6+</sup>、Pb、Cd、Hg，各重金属浸出试验的测定方法及相应标准见表2-3。

表2-3 重金属浸出试验测定方法及测定标准

项目	测定方法	方法标准
Cu、Zn、Pb、Cd	原子吸收分光光度法	GB/T15555.2-1995
总Hg	冷原子吸收分光光度法	GB/T15555.1-1995
Cr <sup>6+</sup>	二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T15555.4-1995

#### 2、主要仪器

电子天平、HY-5型回旋振荡器、原子吸收分光光度计、7200型可见光分光光度计、F732-G型测汞仪等。

#### 3、浸出液的制备

称取20克试样(以干基计),置于浸取用的混合容器中,加蒸馏水200ml;将浸取用的混合容器垂直固定在振荡器上,调节振荡频率为 $110 \pm 10$ 次/min,振幅为40mm,在室温下振荡8小时,静置16小时;以玻璃漏斗、0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用锥形瓶接取滤液(即浸出液),分析浸出液中有害物质含量。浸出液如不能很快进行分析,应加浓硝酸达1%,时间不要超过一周(详见有色金属工业固体废物浸出毒性实验方法标准GB5086-85)。

#### 4、标准曲线的绘制

各重金属的标准曲线按相应标准分析方法要求绘制,见图2-3。

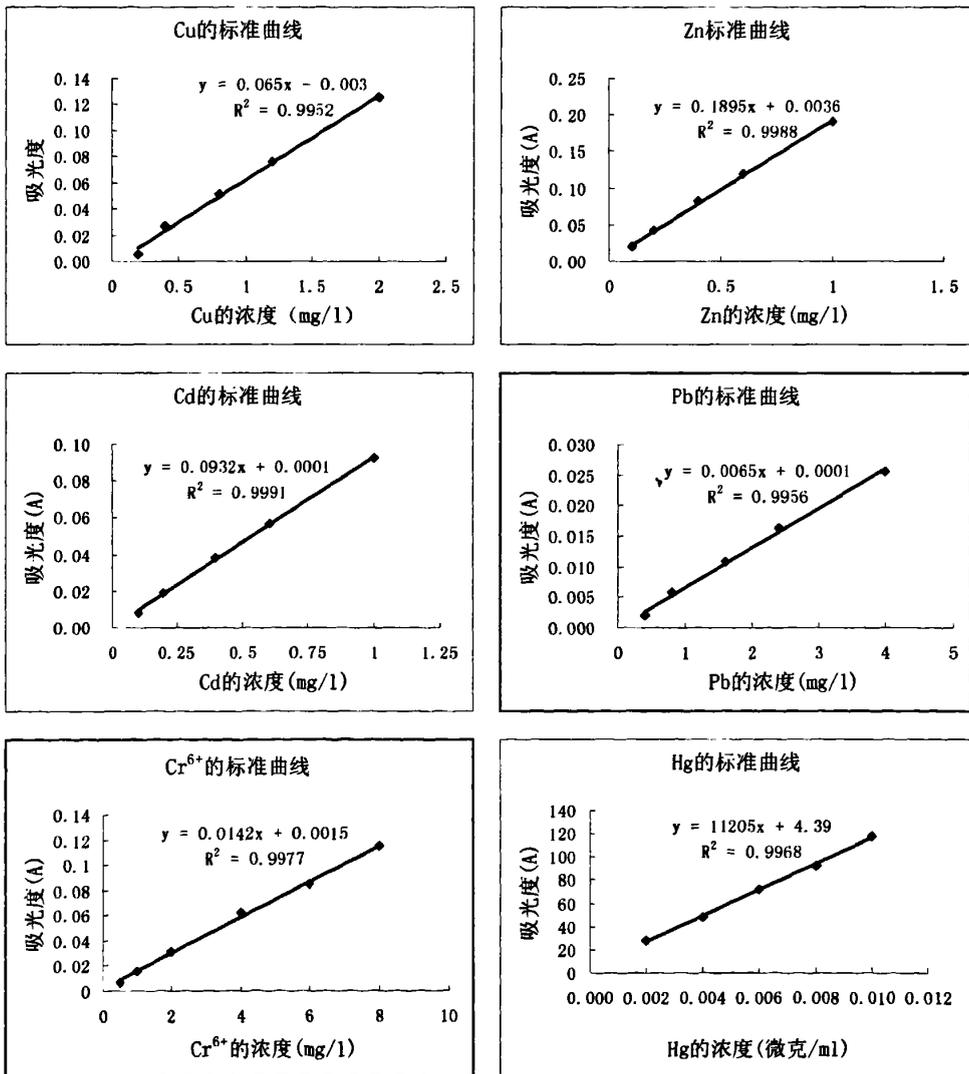


图2-3 Cu、Zn、Cd、Pb、Cr<sup>6+</sup>和Hg标准曲线

#### 5、测定结果及分析

底泥样品重金属浸出试验的测定结果见表2-4。

表2-4 底泥样品中主要重金属浸出液浓度 mg. L<sup>-1</sup>

项目	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr <sup>6+</sup>	Hg
含量	0.21	0.09	0.54	0.10	0.58	0.005

可以看出，底泥样品的浸出溶液中，六种重金属均有一定的浓度，这就给底泥的资源化提出了一个问题，即在底泥资源化的途径中，必须考虑资源化后可能造成的环境污染，看其在资源化以后是否还有很高的浸出浓度，若浓度很高，则不可避免在制成产品后对环境造成重金属的二次污染，资源化的方法就不可行。

### 6、污染评价

我国《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》(GB5085.3-1996)中规定浸出毒性是固态的危险废物遇水浸沥，其中有害的物质迁移转化，污染环境，浸出的有害物质的毒性。文中采用GB5085.3-1996标准值来对照所研究河道底泥的浸出毒性。本文中各种重金属的测定方法和该标准中所要求的测定方法是一致的。

危险废物鉴别标准见表2-5。根据标准规定，浸出液中任何一种危害成分的浓度超过表2-5所列的浓度值，则该废物是具有浸出毒性的危险废物。

表2-5 危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别

序号	项目	浸出液最高允许浓度/mg.L-1
1	有机汞	不得检出
2	汞及其化合物(以总汞计)	0.05
3	铅(以总铅计)	3
4	镉(以总镉计)	0.3
5	总铬	10
6	六价铬	1.5
7	铜及其化合物(以总铜计)	50
8	锌及其化合物(以总锌计)	50
9	铍及其化合物(以总铍计)	0.1
10	钡及其化合物(以总钡计)	100
11	镍及其化合物(以总镍计)	10
12	砷及其化合物(以总砷计)	1.5

通过对比可以看出，所测定的河道底泥样品未超过危险废物浸出毒性的鉴别标准值，因此不属于具有浸出毒性的危险废物范畴，只是普通的污染底泥。

### 2.2.2 底泥样品中重金属含量测定

利用对底泥样品的重金属的消化实验，确定底泥样品中重金属的含量。

#### 1、测定方法

测定方法同表2-3，必要时消化液要稀释后测定。

#### 2、仪器药品

仪器药品基本同浸出试验相同，但增加消化液制备过程中所需仪器、药品。主要包括：通风橱、电炉以及HNO<sub>3</sub>、HCl、HF和HClO<sub>4</sub>等。

#### 3、消化液的制备

将预处理后的底泥样品于105℃烘干，准确称取1.000±0.005g于聚四氟乙烯坩埚中瓷坩埚内，用水润湿后加入10ml盐酸于通风厨内的电热板上低温加热，当蒸发至约2~3ml时取下稍冷，然后按顺序加入5ml硝酸、5ml氢氟酸，3ml高氯酸，继续加热。为达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚。当加热至白烟冒尽，且内容物呈粘稠状时，取下稍冷，用水冲洗内壁及坩埚盖，并加入1ml硝酸溶液温热溶解残渣。过滤后定容至100ml，测定试液中重金属离子的含量。

#### 4、测定结果

底泥样品中重金属的含量及《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284-84)见表2-6。

表2-6 底泥样品中重金属的含量 mg. kg<sup>-1</sup>

重金属	测定值	农用污泥中污染物控制标准	
		土壤PH<6.5	土壤PH≥6.5
Cu	100.2	250	500
Zn	43.5	500	1000
Pb	85.6	300	1000
Cd	6.8	5	20
Cr <sup>6+</sup>	105.7	600	1000
Hg	0.6	75	75

从表2-6可以看出，底泥样品中Cu、Pb、Cd的含量均较高，因此必须对底泥资源化过程中重金属的转化进行分析，以防止底泥产品的二次污染作用。

### 2.3 辅助原料的选择及性质

要烧制出膨胀良好的陶粒产品，原料的化学组成必须满足一定的范围，即： $\text{SiO}_2$ : 48%~70%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10%~25%， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3% ~12%， $\text{CaO} + \text{MgO}$ : 1%~12%， $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ : 2.5%~7.0%，并且满足 $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}) = 3.5 \sim 10$ 。从表 2-1 可以看出，底泥样品中烧失量较高，说明内含的有机物量较大，有一定的热值，这对于制品烧成温度的降低是有利的。底泥中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量太低， $\text{Al}_2\text{O}_3$  对土的塑性贡献较大，从烧成角度而言，该含量低可能会使烧成温度有所降低，但会增加烧成难度； $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  的含量略低， $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  碱金属和碱土金属是良好的助熔剂，含量高，可使粘度下降，即要达到一定粘度，需要的温度也低；其他成分都在可以接受的范围内。

底泥中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量偏低，可通过添加广西白泥加以调整；为了降低陶粒容重、增加比表面积，采用城市污水处理厂脱水污泥作为发泡剂；选用硅酸钠水玻璃作为粘结剂，一方面可以增大  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量，另一方面有利于陶粒的成型和烧成。

通过以上分析，确定的辅助原料为三种：广西白泥、生活污水和水玻璃。

#### 1、广西白泥

试验所用的广西白泥取自浙江长兴耐火材料厂，其主要化学成分见表 2-7。

表 2-7 广西白泥主要化学成分 (%)

化学成分	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	烧失率
含量	49.99	32.72	1.04	0.30	0.36	0.08	0.15	2.05

#### 2、脱水生活污水

随着城市污水处理量的不断扩大，剩余的脱水污泥的排放量将迅速增加。因此对生活污水的处理与处置成为人们关注的一个焦点。到目前为止，国内外对脱污泥的处置方法，主要有农用、排海、填埋、焚烧等几种，但在经济性、环境性等方面(特别是环境影响方面)都存在一定的缺陷。

根据实验测定,所取脱水生活污水烧失率高达56.40%,因此可以利用其有机物的烧失特性,将其作为添加剂掺入制备底泥陶粒的原料中,在高温烧结时作为发泡剂。资料表明<sup>[54,55]</sup>利用脱水污泥为原料,辅以其他工业固体废弃物和外加剂,通过控制脱碳、烧胀等工艺条件,可以制备陶粒等产品。但由于脱水污泥的元素成分含量大多在烧胀陶粒所需原料化学成分含量以外,不具有烧胀性能,因此必须辅以含硅、铝等物料,添加适量外加剂,使复配生料具有烧胀性能。

因此本论文中采用河道底泥为主要原料,而将生活污水作为发泡剂,这样就克服了生活污水中硅铝成分的缺乏,又增加了底泥原料中的有机成分,二者联合使用,达到对两者资源化的目的。

脱水生活污水添加在原料中可以在烧结过程中起到三方面的作用:(1)增加发泡物质,有助于产品中微孔的形成,降低产品松散容重,增加比表面积;(2)扩大原料的膨胀范围,有助于发泡和孔隙的形成;(3)作为部分燃料,降低焙烧温度,节约能源。

试验所用的脱水生活污水取自上海天山污水处理厂,含水率80%左右,其主要化学成分见表2-8,重金属浸出液浓度见表2-9,脱水污泥中重金属含量见表2-10(浸出液和消化液的制备见2.2.1和2.2.2)。

表 2-8 脱水生活污水主要化学成分 (%)

化学成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	烧失率
含量	11.25	1.78	2.45	3.44	0.46	0.12	0.84	56.82

表2-9 脱水生活污水中主要重金属浸出液浓度 mg. L<sup>-1</sup>

项目	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr <sup>6+</sup>	Hg
含量	1.86	1.15	0.63	0.18	0.69	0.006

表2-10 脱水生活污水中主要重金属含量 mg. kg<sup>-1</sup>

项目	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr <sup>6+</sup>	Hg
含量	952.5	321.7	133.6	16.9	132.2	0.9

由表2-9、2-10可以看出,生活污水中也具有一定的重金属含量,因此必需测定产品中重金属浸出液浓度,看其在应用过程中是否安全,是否会对环境产生二次污染。

### 3、水玻璃

为了有助于陶粒成型和烧成，选用水玻璃作为粘结剂。水玻璃俗名泡花碱，是一种透明的玻璃状熔合物，系碱金属硅酸盐所组成。最常用的又硅酸钠水玻璃( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ )和硅酸钾水玻璃( $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ )。由于制造硅酸钾水玻璃的原料比较贵，通常适用的是硅酸钠水玻璃，有液体、固体和粉状多种产品。常见的是液体，无色透明或带浅灰色的粘稠物。水玻璃能溶解于水，以后又能在空气中硬化，因此是一种液体的无机胶凝材料。

水玻璃的化学组成能在很大范围内变化，基本上取决于 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Na}_2\text{O}$ 之间的摩尔比 $n$ ，称为水玻璃模数，简称模数。模数是水玻璃性质的主要指标之一，常根据水玻璃 $\text{SiO}_2$ 含量的多少，将水玻璃分为碱性的和中性的两类。模数大于3的是“中性”水玻璃，小于3的是“碱性”水玻璃，其物理性质随模数不同而异。无论那种在水中溶解后，都呈明显的碱性反应。

水玻璃具有很好的粘结性和胶凝性，与空气中的 $\text{CO}_2$ 相作用可逐渐分解成为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 而硬化。常用作石油催化裂化的硅铝催化剂、肥皂的填料、瓦楞纸的胶粘剂、金属防腐剂、水软化剂、洗涤助剂、耐火材料和陶瓷原料、纺织品的漂、染剂和浆料、矿山选矿、防水、堵漏、木材防火、食品防腐以及制胶粘剂、硅胶、硅溶胶、分子筛、白炭黑等。

试验所用的粘结剂为液态硅酸钠水玻璃，是一种略带浅灰色的粘稠物，其分子式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。购于上海凯贺建材公司，规格为3.5模、35波美度中性水玻璃。

## 2.4 本章结论

本章对底泥样品的主要性能(如化学成分、粒径分布、矿物成分和重金属分析等)进行了系统的测定和分析，并确定了辅助原料的成分，可以得出以下结论：

- 1、采用等离子色谱法和烧失法测定了新宇路桥附近河段的河道底泥样品主要的化学成分和烧失率，结果表明底泥中有很多有用的成分，同普通粘土的成分比较接近，是一种可以利用的资源。初步认为选择河道底泥作为资源化的途径是较为适合的。

- 2、XRD测试表明底泥样品中含有伊利石、石英、高岭土和白云石等矿物成

分，有利于原料的膨胀和底泥陶粒的烧成。

3、底泥样品中浸出试验表明，底泥样品的浸出液中重金属仍有一定的浓度，但不是太高，根据危险废物浸出毒性的鉴别标准，还没有达到危险废物的程度。

4、底泥样品和生活污泥中重金属的绝对含量均较高，因此必须对污泥资源化过程中重金属的转化进行研究，测定成品中重金属的浸出率，判断其在应用过程中是否安全，是否会产生的二次污染问题。

5、通过对底泥样品主要化学成分的分析，并结合要烧制出膨胀良好的陶粒产品，原料的化学组成必须满足的条件，确定了烧制底泥陶粒的辅助原料为广西白泥、脱水生活污水和水玻璃。

## 第三章 底泥陶粒的研制

本章通过实验确定了利用河道底泥制备陶粒的最佳工艺条件，主要内容包括：(1) 试验工艺流程的确定；(2) 制备底泥陶粒的正交试验；(3) 正交试验的方差分析；(4) 正交试验的结论。同时通过单因素试验将生活污水、粘结剂和烧成温度对陶粒堆积密度、表观密度、比表面积、空隙率和吸水率等性能的影响进行了系统的分析和研究，找到了这些工艺参数对河道底泥陶粒相关性能的影响趋势，并对所得结论进行了解释。

### 3.1 主要试验设备

本试验采用的主要设备有：

#### 1、热处理电阻炉

型号：RX-15-12，工作尺寸 250×250×1050mm，额定温度为 1200℃，三个配套热电偶及 XMT 数字显示调节仪。

#### 2、球磨机

型号：SQ-B，容积 6.5L。

#### 3、颗粒机

型号：WK-60，外形尺寸 520×360×620mm。

#### 4、标准筛

国家统一标准筛，不锈纲网，直径 20mm。

### 3.2 试验材料

本试验主要原料为河道底泥，辅助原料为广西白泥、脱水生活污水和水玻璃，将这四种原料按一定的配比混合均匀，通过控制焙烧工艺条件来制备陶粒，原料的化学成分见表 3-1。

表 3-1 原料的主要化学成分 (%)

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	烧失率
河道底泥	56.23	6.88	3.56	3.67	1.77	0.37	1.45	8.85
广西白泥	49.99	32.72	1.04	0.30	0.36	0.08	0.15	2.05
脱水污泥	11.25	1.78	2.45	3.44	0.46	0.12	0.84	56.82

### 3.3 试验的工艺流程、工艺条件和试验方案

#### 3.3.1 试验的工艺流程

本试验以河道底泥为主要原料，通过添加适当的辅助原料脱水污泥、广西白泥和粘结剂制备底泥陶粒。整个工艺流程可以分为原料预处理、成型、干燥、预热、焙烧和冷却六个阶段。实验室制备底泥陶粒的工艺流程见图 3-1。

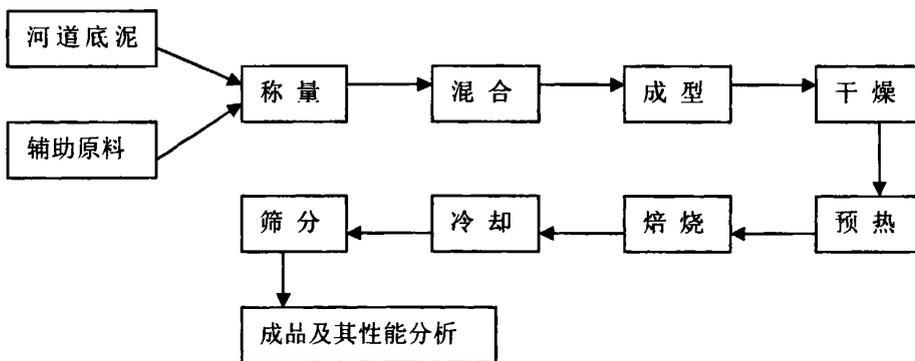


图 3-1 制备底泥陶粒的工艺流程

#### 1、原料的预处理

疏浚后的底泥由于含水率很高，因此，运至实验室后应先进行预处理，采用的预处理流程为：疏浚底泥→干燥→磨碎→筛分。即先将底泥样品放入热处理电阻炉中在 105℃干燥 10h 左右，接着将干燥后的底泥样品放入球磨机的储罐中，通过罐中陶瓷球的来回滚动使底泥样品磨碎，最后将磨碎后的底泥样品用 80 目的标准筛(筛孔尺寸 0.25mm)进行筛分，将样品贮存备用。

#### 2、成型

根据原料的不同力学性能，陶粒生产过程中的成型工艺<sup>[56]</sup>可以分为塑化法、

干法、泥浆法或粉磨成球法、成球盘法等。

本文中采用粉末成球法成型。主要工序为：原料、破碎、烘干、磨成粉状、加入添加剂、混合、加水湿化和制成原料球。原料预先磨细可以更完全地破坏物料的天然结构，均化原料的成分，并把掺入的附加剂混合均匀，这样就可以保证烧制出最优质的和最均匀的底泥陶粒。

成型机械采用上海中药机械厂生产的YK-60型颗粒机，它是通过机械传动，使笼形滚筒转子往复摆动，将物料进行冲撞粉碎，并由筛网和转子之间的间隙控制并挤出颗粒，其生产能力是随着物料的水分、种类、粘土及筛网目数不同而变化的，且能制出各种规格的颗粒，但也不是无限制的，为安装筛网的夹杆的缝隙有一定限制，一般来讲，此颗粒及可以生产8mm以下的颗粒，若要生产更大颗粒粒径的产品，实验室中采用在小颗粒的基础上再人工塑性成型的方法。

各原料按试验方案要求的配方，称量好混合于容器中，加水搅拌，混合料成型的含水率一般控制在15%左右(以在颗粒机筛网上不粘结而又能够成型为准)，然后在颗粒机上挤压成型，筛分后制得料球。

### 3、干燥

制备好的料球先经自然干燥，然后放于耐火容器中放入电阻炉内并缓慢升温至指定的干燥温度，干燥一定的时间，充分脱去料球中的水分。

### 4、预热

预热是为了减少料球由于突然进入高温因温度急剧变化所引起的炸裂，同时也是为了使气体逐渐产生，多余气体的排除和料球表层的软化做准备。预热温度过高或预热时间过长都会导致膨胀气体在物料未达到最佳粘度时已逸出，使料球膨胀不佳。料球干燥完成后，继续升温到预热温度后，按试验要求进行保温。

### 5、焙烧与冷却

焙烧是生产陶粒的关键技术之一，料球经干燥和预热后继续升温至试验方案要求的烧成温度和保温时间进行焙烧。试验采用自然冷却机制，到达烧成温度和保温时间后，关闭电阻炉电源使其自然冷却至室温即得所需陶粒成品。

## 3.3.2 试验的工艺条件

### 1、干燥温度与干燥时间的确定

成型后的生料球，一般都含有较高的水分，如果不先进行干燥处理，生料球在预热阶段就很容易炸裂。因此，成型后的生料要进行必要的干燥。

根据查阅相关文献<sup>[57,58]</sup>，选择干燥温度为 110℃。为了获得合理的干燥时间，缩短试验周期，通过一个简单的试验获得生料球重量与干燥时间的关系曲线，见图 3-2。从图 3-2 可以看到，干燥 3h 后，生料球的水份排除已经趋于稳定，最终确定的干燥时间为 3h。

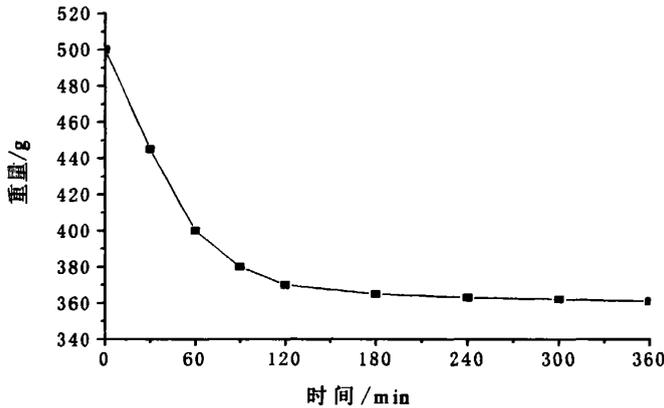


图 3-2 陶粒生料球干燥曲线

## 2、预热温度与预热时间的确定

生料球在焙烧前需进行预热处理，以进一步调整原料的化学组成，达到最佳的烧胀结果。试验采用的预热温度为 500℃，预热时间为 30min。

## 3、烧成温度与保温时间

由于物质组成和矿物组成的不同，陶粒的烧成温度范围也随之变化，一般的烧成温度在 1050~1300℃ 范围内。根据试烧的情况，1050℃ 以下，烧成的样品强度太低，内部结构比较疏松。所以温度变化的范围应该选定在 1050~1200℃ 之间。在底泥陶粒烧成过程中，为了获得优质的陶粒产品，在最高烧成温度下通常应进行必要的保温。保温时间太长了会消耗大量能量，保温时间太短，会使反应不充分，影响陶粒的性能。根据资料报道，保温时间达到 3~15min 可烧出合格的陶粒产品。本实验烧成温度和保温时间按试验方案的要求进行。

陶粒烧成质量的好坏和烧成机制有很大的关系。实验中根据基本理论要求，结合电阻炉的实际情况，最终确定的烧成机制的烧成温度曲线如图 3-3。

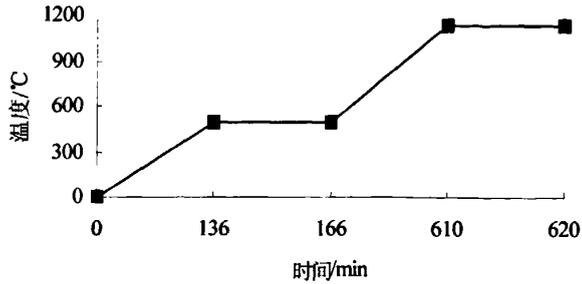


图3-3 试验中烧成温度曲线

### 3.3.3 试验方案

正交试验设计法的精神在于取代传统耗时的逐一因子试验法,通过适当的试验配置(如正交表的利用),加以试验并进行试验数据的统计分析,得到比试验结果本身给出的还要多的有关各因素的信息。正交试验不但能有效节省试验时间,并可推断出更加严谨、更具代表性和竞争力的最优方案。因此正交试验设计法已逐步成为工业界技术研发及产品提升的最佳方法之一。为了探索合理的产品配方及焙烧工艺参数,本文对底泥样品采用正交设计<sup>[59,60]</sup>的方法进行试验。

(1) 确定试验的影响因素个数及内容。本试验中河道底泥为固定因素,试验的影响因素有:广西白泥含量A、生活污水含量B、粘结剂含量C、烧成温度D、保温时间E。影响因素个数为5。

(2) 确定每个影响因素的水平数。本试验为等水平正交设计,各影响因素的水平数均为4,各因素水平规定见表3-2。

表3-2 底泥样品正交试验因素水平表

因素 \ 水平	水平			
	1	2	3	4
A:广西白泥 (%)	0	10	20	30
B:生活污水 (%)	0	5	10	15
C:粘结剂 (%)	3	6	9	12
D:烧成温度 (°C)	1120	1140	1160	1180
E:保温时间 (min)	3	6	9	12

注:试验中河道底泥取1kg,广西白泥、生活污水和粘结剂的含量是指占河

道底泥的百分含量。

(3) 确定试验的考核指标为陶粒的比表面积、堆积密度。由于比表面积是陶粒滤料的一个非常重要的性能参数，而堆积密度又是陶粒的另一个重要指标，因此，正交试验中采用比表面积和堆积密度为底泥陶粒的考核指标。因为试验的两个考核指标互相矛盾，即堆积密度越小时，试验效果越好，而比表面积越大时，试验效果越好。因此令：

$$\text{综合指数} = \text{比表面积} / \text{堆积密度} \times 1000$$

作为正交试验结果考核的考核指标，综合指数越大，试验效果越好。

(4) 设计正交试验表 $L_{16}(4^5)$ ，见表3-3。按此试验表进行试验，将试验结果填入表中，并对试验结果进行分析。

(5) 通过正交试验，确定试验的最佳原料配方和焙烧的工艺参数，并确定各因素对底泥陶粒产品性能的影响顺序，目的是找到最重要的影响因素并通过单因素分析，确定单因素对产品性能的影响趋势。

表 3-3 正交试验表  $L_{16}(4^5)$

因素 试验号	A	B	C	D	E	考核指标		综合指数 比表面积/ 堆积密度 ×1000
	广西 白泥 (%)	生活 污泥 (%)	粘结剂 (%)	烧成 温度 /℃	保温 时间 /min	堆积 密度 /kg.m <sup>-3</sup>	比表 面积 /m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	
1	1	1	1	1	1			
2	1	2	2	2	2			
3	1	3	3	3	3			
4	1	4	4	4	4			
5	2	1	2	3	4			
6	2	2	1	4	3			
7	2	3	4	1	2			
8	2	4	3	2	1			
9	3	1	3	4	2			
10	3	2	4	3	1			
11	3	3	1	2	4			
12	3	4	2	1	3			
13	4	1	4	2	3			
14	4	2	3	1	4			
15	4	3	2	4	1			
16	4	4	1	3	2			

### 3.4 测定指标及测定方法

本试验中，底泥陶粒的性能检测指标主要有：比表面积、堆积密度、表观密度、筒压强度、吸水率和空隙率等。

#### 3.4.1 底泥陶粒比表面积的测定

##### 3.4.1.1 测定方法及原理

测定固体比表面的方法很多<sup>[61-63]</sup>。主要有BET(Branauer-Emmett-Teller)法、亚甲基蓝法、乙二醇法、甘油法、EGME法等。

本文采用BET动态氮吸附法测定底泥陶粒的比表面积<sup>[62,63]</sup>。其原理是通过实验间接求得在试样(一定量吸附剂)的表面(包括所谓外表面以及内表面,后者指与外界连通的孔的壁表面)上铺一定吸附质(氮)分子所需的分子数,乘以每一个分子所占据的面积,再除以试样质量或真实体积就得到试样的比表面。利用BET气体吸附等温式根据实验测得的吸附等温线(平衡吸附量~比压)来求得试样的单分子层覆盖量。

BET公式是根据BET多层吸附理论推出的,表示为:

$$\frac{p}{V^0(P_S - p)} = \frac{1}{V_m^0 C} + \frac{C - 1}{V_m^0 C} \frac{p}{P_S} \quad (3-1)$$

式中:

$p$ —吸附平衡时吸附质氮气的压力, cmHg;

$P_S$ —吸附温度下,氮的饱和蒸气压, cmHg;

$V^0$ —在压力 $p$ 时的平衡吸附量,以标准毫升(指STP即0°C,  $1.01 \times 10^5$ Pa下的毫升数)计, ml;

$C$ —特征数,其值与吸附热和氮的液化热有关。氮与固体的吸附亲和力越大, $C$ 值越大;

$V_m^0$ —吸附剂试样单分子层饱和吸附量(或单分子层覆盖量,指吸附质即氮以单分子层吸附铺满在试样表面所需的量),标准ml。

低温下氮在固体表面的吸附,对大多数种类的试样, $C \gg 1$ ,则上述BET直线的截距很小,则BET式(3-1)可近似为单点BET公式:

$$V_m^0 = \frac{P_s - p}{P_s} V^0 \quad (3-2)$$

利用式(3-2)，可在 $p/P_s \approx 0.05 \sim 0.35$ 范围内只测出一个吸附点数据(以 $V^0$ ,  $P$ )，就可算出 $V_m^0$ 。

### 3.4.1.2 计算方法

试样的比表面可由试样的单分子层饱和吸附量求得：

$$S_w = \frac{V_m^0 L \delta}{22410W} = \frac{4.35V_m^0}{W} \quad (3-3)$$

$$S_v = \rho S_w \quad (3-4)$$

式中：

$S_w$ —质量比表面， $m^2 \cdot g^{-1}$ ；

$S_v$ —体积比表面， $m^2 \cdot cm^{-3}$ ；

$L$ —Avogadro常数；

$W$ —试样质量， $g$ ；

$\rho$ —试样真密度， $g \cdot cm^{-3}$ ；

$\delta$ —每个氮分子在吸附态的横截面积，取 $16.2 \times 10^{-20} m^2$ 。

### 3.4.1.3 测定装置、步骤及计算

#### 1、测定装置

本文中采用章桔篙等研制的JB-1型简化氮吸附仪对底泥陶粒的比表面积进行测定。JB-1型简化氮吸附仪的结构图见图3-4。特点是：用机械泵进行脱附；因测量时间短而省去玻璃气量管道恒温水浴；用氧蒸汽温度计单独测量低温浴温度，以求出吸附质 $N_2$ 的饱和蒸汽压 $Pa$ ；汞尽量用得少或不用，装置简单；简化死空间体积的求法等。

图3-4中A为可拆卸的试样瓶，通过磨口与上端连接；B为标有刻度的水银压力计；C为贮氮瓶；活塞1、3、4、6、7为两通活塞；活塞5通真空泵，又可使泵内放入大气，活塞6以左为测量部，以右为贮氮部。

测量低温浴的温度采用氧蒸汽温度计，见图3-5。低温浴可用液氮或液态空

气，此温度计用玻璃制作，内部充入约 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 的纯氧。测量时将其球形测量泡插入低温浴，读出已达稳定的汞面高度差 $\Delta h$ ，根据 $\Delta h$ 值藉表(由氧和氮的准确的蒸汽压方程)可查得低温浴的温度(即吸附测定的温度) $T$ 以及在此温度下氮的饱和蒸汽压 $P_s$ ， $T$ 和 $T_s$ 都是计算比表面所必须的。

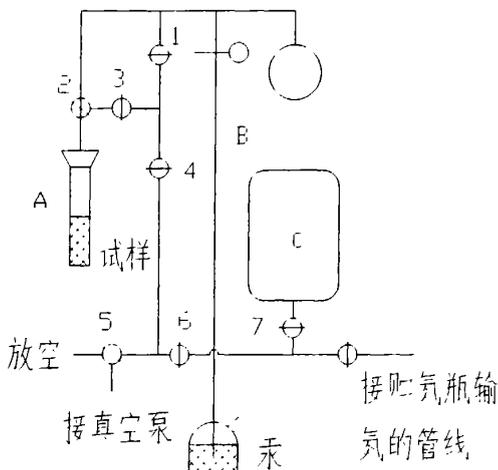


图3-4 JB-1型简化氮吸附仪

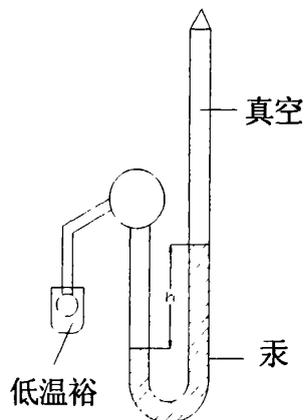


图3-5 氧蒸汽温度计

## 2、测定步骤

- (1) 将待测的底泥陶粒样品于 $105^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重。
- (2) 取适当质量的试样装入预先已知质量的试样瓶中称重。
- (3) 试样瓶套在与活塞2连接处，使与该活塞连接。
- (4) 启动真空泵，令测量部抽至真空(此时活塞6应关闭)。步骤是依次打开活塞4、1、3，缓慢打开活塞2，抽真空使试样除气脱附。用火花式真空测定枪显示合适的真空度(约 $2.67\text{Pa}$ )。

(5) 吸附测定。将三通活塞2关闭，关闭活塞1、5、4，停泵，立即转动活塞6使泵不与一起接通而通大气(放空)，以免泵内的油倒灌。读出压力计的水银面位置 $X_0$ 。

(6) 然后将低温浴(其温度已另用氧蒸汽温度计测量)轻缓地套在试样瓶外，浸没在磨口以上的毛细管的1/2处。开启活塞7，令氮气充入，使压力计B的水银柱缓慢下降至适当位置(充入的氮气体量大体视所称试样的表面积而异，使吸附平衡压力 $P_2 = X_2 - X_1$ 约在 $2.0 \sim 2.67 \times 10^4 \text{Pa}$ )。关闭活塞1、4、6后，记下压力计水银面的读数为 $X_1$ 。

(7) 下一步将进行试样吸附。为此将三通活塞2打开，此时氮气进入试样瓶，试样在低温下吸附氮气。约维持10min,待压力计的水银面稳定不再上升，读取读数 $X_2$ ，至此测量完毕。

(8) 读取室温 $t$ ，将所有读数记入表格内，移开低温浴，待试样瓶的温度逐渐回缓后卸下，瓶颈上的油脂用石油醚揩净，将瓶内试样倒出，洗净烘干，以备下次使用。

(9) 空体积标定。按步骤(1)~(7)重复做试验，区别在于试样瓶中不放入任何样品，按要求记录数据。

### 3、计算方法

采用此装置的计算过程可有单点法和多点法。因为在大多数物质样品低温氮吸附带常数 $C$ 足够大的条件下，与较大的相对压力进行单点吸附求比表面误差大，所以此简化装置用单点法计算。

被吸附的氮在室温 $t$ ，吸附平衡压力 $P_2$ 的毫升数 $V$ 可用下式计算。

$$V = \frac{PV_1}{P_2} - (V_2 + V_k) - \alpha AV_s' \quad (3-5)$$

式中：

$V$ —被吸附的氮在室温 $t$ 、吸附平衡压力 $P_2$ 的毫升数；

$P_1 - X_1 - X_0$ , cm;  $V_1 - V_C + V_{X1}$ ,  $\text{cm}^3$ ;  $P_2 - X_2 - X_0$ , cm;  $V_1 - V_C + V_{X2}$ ,  $\text{cm}^3$ ;

$V_k - V_S$ (空试验瓶) +  $V$ (三通活塞2以下毛细管体积之半),  $\text{cm}^3$ ;

$A - (273.2 + t) / T$ ;

$V_s' - V_S - W / \rho$ ,  $\text{g} \cdot \text{m}^3$ ;

$\alpha$ —校正气体非理想因子，取1.01。

其中， $V_C$ =测量部中活塞2和活塞1以上，包括球形玻泡，直至压力计标尺“0”点之间的空间体积， $V_X$ =由压力计标尺“0”点向下直至水银表面对数 $X$ 之间的体积=压力计细管截面积乘以读数 $X$ 。

被吸附的氮气的标准毫升数 $V^0$ 可由下式计算：

$$V^0 = \frac{273.2 P_2}{(273.2 + t) 76} V = \frac{3.59 P_2}{273.2 + t} V \quad (3-6)$$

$$V_m^0 = \frac{P_s - P_2}{P_s} V^0 \quad (3-7)$$

式(3-6)中V的含义同(3-5)，然后再根据公式(3-3)计算底泥陶粒质量比表面积。

### 3.4.2 其它指标的测定

堆积密度、表观密度、筒压强度、吸水率和空隙率等指标的测定方法遵照国家标准《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431-1998)<sup>[64]</sup>进行。

## 3.5 正交试验结果与分析

### 3.5.1 正交试验结果

根据表 3-3 的要求进行正交试验，正交试验结果见表 3-4。

通过正交试验可以得出以下结论：

(1)通过比较各列的K值，得到试验的最佳原料配方、工艺参数： $A_3B_4C_2D_2E_3$ ，即广西白泥添加量为 20%，生活污水添加量为 15%，粘结剂添加量为 6%，烧成温度为 1140℃，保温时间为 9min。

(2)各列的级差R值比较： $R_A=0.41$ 、 $R_B=0.64$ 、 $R_C=0.13$ 、 $R_D=0.46$ 、 $R_E=0.25$ ，则  $R_B > R_D > R_A > R_E > R_C$ ，五个因素对产品考核指标的影响大小顺序为：生活污水>烧成温度>广西白泥>保温时间>粘结剂。各因素水平趋势图见图 3-6。本论文在进行正交试验初步确定试验方案和因素影响顺序后，着重对生活污泥添加量、粘结剂添加量和烧成温度对陶粒产品的性能影响进行了研究，总结这些因素对产品性能的影响趋势并进行了回归分析。

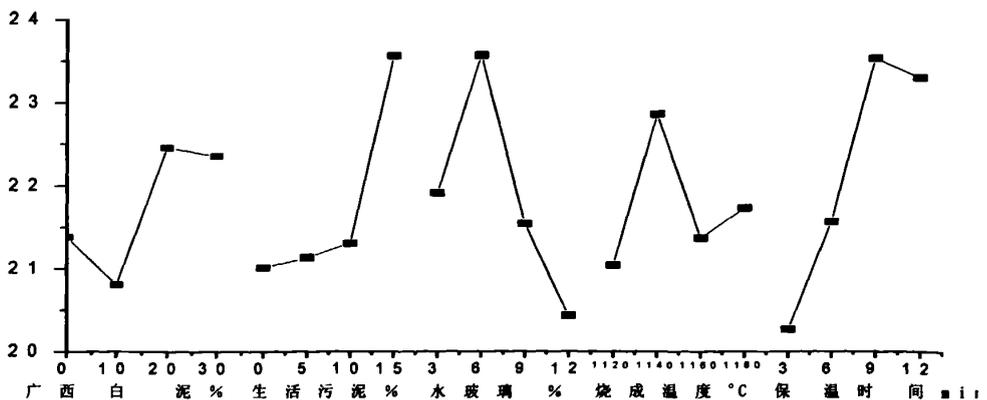


图 3-6 正交试验因素水平趋势图

表 3-4 正交试验结果表

因素 试验号	A	B	C	D	E	考核指标		综合指数
	广西白泥 (%)	生活污水 (%)	粘结剂 (%)	烧成温度 /°C	保温时间 /min	堆积密度 /kg.m <sup>-3</sup>	比表面积 /m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	比表面积/堆积密度 ×1000
1	1	1	1	1	1	735	3.58	4.87
2	1	2	2	2	2	692	3.78	5.46
3	1	3	3	3	3	654	3.42	5.23
4	1	4	4	4	4	675	3.93	5.82
5	2	1	2	3	4	615	3.14	5.11
6	2	2	1	4	3	682	3.49	5.12
7	2	3	4	1	2	765	3.68	4.81
8	2	4	3	2	1	590	3.41	5.78
9	3	1	3	4	2	578	3.12	5.40
10	3	2	4	3	1	715	3.67	5.13
11	3	3	1	2	4	670	3.93	5.87
12	3	4	2	1	3	665	4.03	6.06
13	4	1	4	2	3	608	3.50	5.76
14	4	2	3	1	4	625	3.31	5.30
15	4	3	2	4	1	680	3.67	5.40
16	4	4	1	3	2	576	3.40	5.90
K <sub>1</sub>	21.38	21.01	21.76	21.04	21.18	K <sub>1</sub> +K <sub>2</sub> +K <sub>3</sub> +K <sub>4</sub> =87.01		
K <sub>2</sub>	20.81	21.13	22.03	22.86	21.57			
K <sub>3</sub>	22.46	21.30	21.70	21.37	22.16			
K <sub>4</sub>	22.35	23.56	21.52	21.73	22.09			
$\bar{K}_1$	5.35	5.28	5.44	5.26	5.30			
$\bar{K}_2$	5.20	5.25	5.51	5.72	5.39			
$\bar{K}_3$	5.61	5.33	5.43	5.34	5.54			
$\bar{K}_4$	5.59	5.89	5.38	5.43	5.52			
R	0.41	0.64	0.13	0.46	0.25			

### 3.5.2 正交试验方差分析

在正交试验中，由于因素水平不同而引起的试验结果的差异称为条件误差，而同一水平下重复试验的试验结果差异则是由于试验过程中各种偶然因素的干扰、测量误差引起的，这种除试验条件外，由其它偶然因素引起的试验结果的差异称为试验误差。如果条件误差比试验误差大的多，就有理由认为该因素的水平<sub>i</sub>的改变对指标有显著的影响<sup>[59,65]</sup>。因此欲考察某个因素对指标的影响，就必须对（

条件误差和试验误差给出定量估计,并对二者进行比较,然后作出因素对指标的影响是否显著的结论。

正交试验的方差分析属于多因素方差分析,基本方法是将试验结果总的偏差平方和 $S_{\text{总}}(S_T)$ ,分解为由于因素水平变化引起的偏差平方和 $S_{\text{因}}$ 及由试验误差引起的偏差平方和 $S_{\text{误}}(S_e)$ ,构成统计量 $F$ ,计算 $F$ 值。在给定的显著水平 $\alpha$ 下从 $F$ 分布表查出临界值 $F_{\alpha}$ ,将 $F$ 与 $F_{\alpha}$ 进行比较,作出显著性判断。

$$S_{\text{总}} = \sum_{i=1}^n Y_i^2 - \frac{1}{n} \left[ \sum_{i=1}^n Y_i \right]^2$$

$n$ 表示总试验次数, $Y_i$ 及 $\bar{Y}$ 分别表示第 $i$ 次试验的结果及 $n$ 次试验结果的平均值。用 $T$ 表示 $\sum_{i=1}^n Y_i$ 。则总偏差平方和为:

$$S_T = \sum_{i=1}^n Y_i^2 - \frac{T^2}{n}$$

总自由度 $\nu_{\text{总}}$  = 各因素的自由度之和 + 误差自由度

$$\text{即: } \nu_{\text{总}} = \sum \nu_{\text{因}} + \nu_e$$

$$\nu_T = \text{试验次数} - 1 = n - 1$$

计算各因素的偏差平方和及误差平方和。因素的偏差平方和 $S_{\text{因}}$ 等于安排该因素的列的平方和 $S_{\text{列}}$ 。

$$S_{\text{因}} = \frac{\sum_{i=1}^t K_i^2}{m} - \frac{T^2}{n}$$

$$S_e = S_T - \sum S_{\text{因}}$$

$t$ 、 $m$ 分别表示水平数和水平重复数。

各因素的自由度等于安排该因素的列的自由度 $\nu_{\text{列}}$

$$\nu_{\text{因}} = \nu_{\text{列}} = \text{位级数} - 1 \quad \text{即} \quad \nu_{\text{列}} = t - 1$$

则误差自由度 $\nu_{\text{误}}$ 为:  $\nu_e = \nu_T - \sum \nu_{\text{因}}$

$$F = S_{\text{因}}(V_{\text{因}}) / S_e(V_e)$$

在试验没有重复的情况下,空列的平方和等于误差的平方和,因此误差平方和可以直接由空列来计算。在本文中用 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行试验时,由于所有的列均被因素占满,试验误差无法估计,因此要做重复试验来估计误差。将正交表

中同一试验条件下进行重复试验以估计试验误差,进行方差分析,估计各指标对考核指标的影响。重复试验的方差分析与无重复试验的情况基本相同,它的特殊性如下:

(1)重复试验计算  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 、 $K_4$  时,是以各号试验下的数据之和进行计算;

(2)重复试验时,偏差平方和的计算公式中的水平重复数是无重复试验时的水平重复数  $m$  乘以重复试验次数  $b$ 。即  $m' = m \times b$ ;

(3)重复试验时,总的试验误差  $S_e$  包括空列误差  $S_{e1}$  和重复试验误差  $S_{e2}$ 。即

$$S_e = S_{e1} + S_{e2}$$

$$v_e = v_{e1} + v_{e2}$$

$$\text{且有 } S_{e2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^b Y_{ij}^2 - \frac{1}{b} \sum_{i=1}^n \left[ \sum_{j=1}^b Y_{ij} \right]^2$$

重复试验误差自由度  $v_{e2} = n(b-1)$

因为本论文的正交试验表全被占满,因此总的试验误差只包括重复试验误差。

本论文底泥样品正交实验的方差分析见表 3-5。

表 3-5 正交试验方差分析表

方差来源	偏差平方和	自由度	均方差	F 值	显著性
A	0.3624	3	0.1208	18.1928	***
B	0.9939	3	0.3313	49.8946	***
C	0.1753	3	0.0584	8.7951	***
D	0.3914	3	0.1305	19.6536	***
E	0.2515	3	0.0838	12.6205	***
误差	0.2125	32	0.00664		
总和	2.3487	47			
F0.10(3,32)=2.28 F0.05(3,32)=2.90 F0.01(3,32)=4.46					

通过方差分析可以看出,试验中的五个因素(广西白泥添加量、生活污水添加量、粘结剂添加量、烧成温度和保温时间),均对试验结果有显著影响,其中生活污水的添加量和烧成温度的影响特别显著。因此通过试验进行进一步的分析。

### 3.5.3 正交试验结论

#### 1、最佳试验条件

底泥样品最佳试验条件为  $A_3B_4C_2D_2E_3$ ，即河道底泥：广西白泥：生活污水：粘结剂=100：20：15：6，烧成温度为 1140℃，保温时间为 9min。

#### 2、因素影响顺序

根据级差 R 值的大小，可以得出试验中五个因素对产品考核指标的影响大小顺序为：生活污水>烧成温度>广西白泥>保温时间>粘结剂。

#### 3、因素影响的显著性

根据正交试验的方差分析，发现五个因素对产品性能均有显著的影响。其中生活污水的添加量和烧成温度的影响特别显著。

采用正交试验确定的最佳试验条件，即取河道底泥 1kg，广西白泥 20%，生活污水 15%，粘结剂 6%，烧成温度为 1140℃，保温时间为 9min 进行试验，并对所制备的底泥陶粒的部分指标进行了测定，测定结果见表 3-6。

表 3-6 底泥陶粒的性能

指标	粒径/ mm	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	堆积密度/ kg·m <sup>-3</sup>	表观密度/ kg·m <sup>-3</sup>	空隙率/ %	筒压强度 /Mpa
底泥陶粒	2~4	3.67	710	1517	53	>3

### 3.6 因素对底泥陶粒性能的影响趋势分析

以河道底泥样品为原料，通过试验分别就生活污水添加量、粘结剂添加量和烧成温度三个因素的改变对底泥陶粒的性能(比表面积、堆积密度、表观密度、吸水率和空隙率)的影响趋势进行分析，并分别建立底泥陶粒的性能同三者的回归方程。

单因素试验中各因素变化范围为：生活污水为0%~30%，间隔5%；粘结剂0%~18%，间隔3%；烧成温度为1100℃~1200℃，间隔20%。

#### 3.6.1 生活污水添加量对底泥陶粒性能的影响趋势分析

在正交试验过程中，发现生活污水的添加量对底泥陶粒性能的影响非常显

著，因此对生活污泥添加量对底泥陶粒的影响趋势进行了进一步分析。

最佳条件下，其它条件不变，生活污泥的添加量从 0%~30%变化，间隔 5% 进行试验，并对底泥陶粒的性能进行测定，结果见图 3-7。以生活污泥的含量为自变量，各个测定指标为因变量进行一元回归分析，回归分析参数见表 3-7。

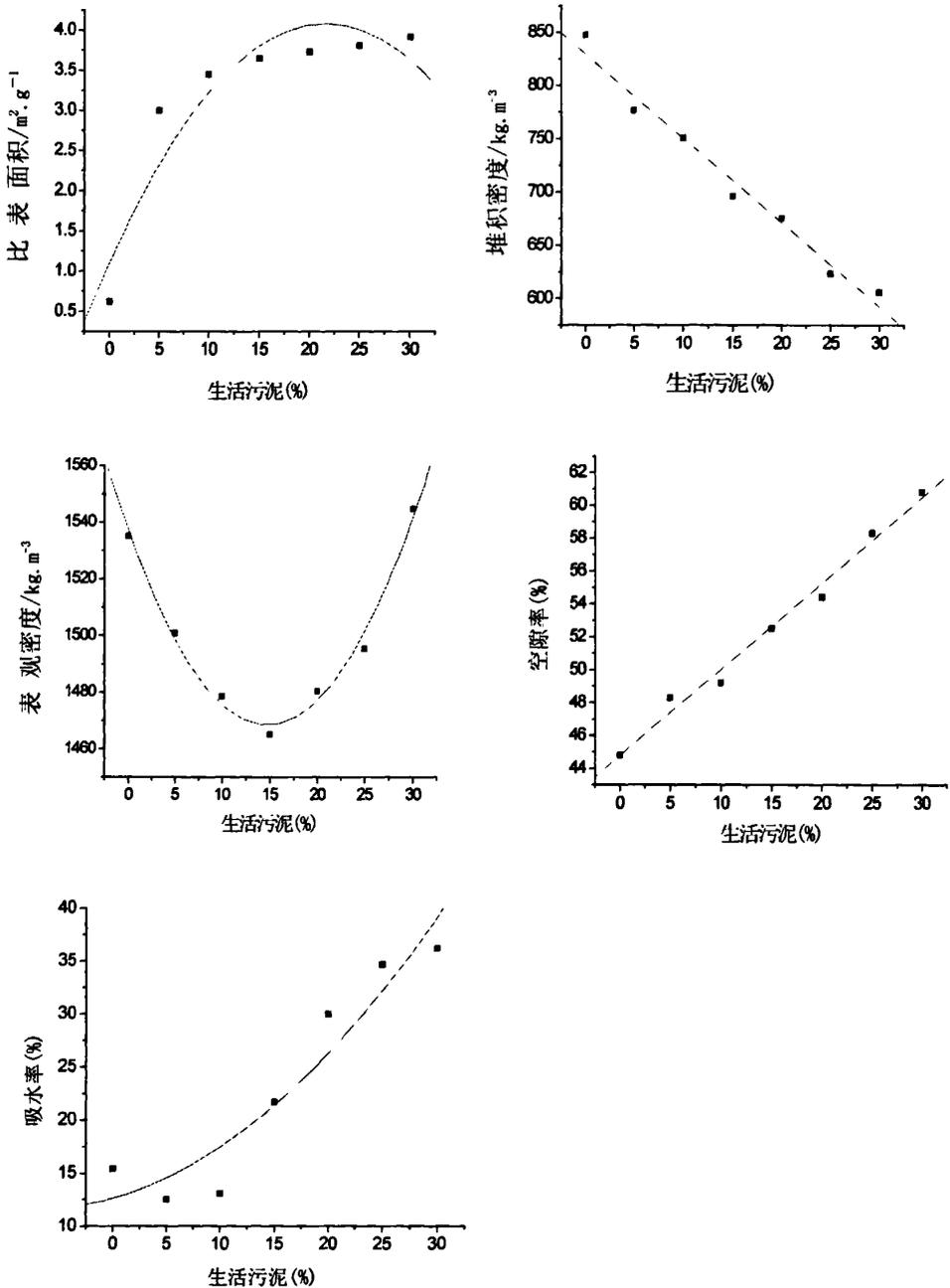


图 3-7 生活污泥对底泥陶粒各性能的影响

当保持其它试验条件不变时，生活污水的添加量从 0%~30%变化，从试验结果可以得出以下结论：

底泥陶粒的堆积密度随着生活污水的增加而降低，空吸率随着生活污水的增加而增加，两者同生活污水添加量呈一元线性关系，相关系数分别为 0.97786 和 0.98708。底泥陶粒的比表面积和吸水率均随生活污水的增加而增加，表观密度随生活污水的增加先降后增，三者同生活污水添加量呈一元二次函数关系，相关系数分别为 0.87661、0.90511 和 0.98342。

给定检验水平  $\alpha = 0.01$ ，在相关系数检验表中查自由度  $\nu = N - 2 = 5$  时的临界值  $R_\alpha = 0.8745$ ，所建立的回归方程的相关系数均大于临界值  $R_\alpha$ ，因此可以认为底泥陶粒的比表面积、堆积密度、表观密度、空隙率和吸水率同生活污水的线型关系是显著的，所建立的一元回归方程是合理的。

表 3-7 生活污水回归分析参数

因变量	回归方程	R <sup>2</sup>	SD	P
比表面积	$Y = 1.10429 + 0.27629X - 0.0064X^2$	0.87661	0.50066	0.01522
堆积密度	$Y = 829.08929 - 7.90786X$	0.97786	14.0770	<0.0001
表观密度	$Y = 1537.2 - 9.31643X + 0.31529X^2$	0.98342	4.69647	2.74913E-4
空隙率	$Y = 44.77143 + 0.52286X$	0.98708	0.70751	<0.0001
吸水率	$Y = 12.6119 + 0.285X + 0.01995 X^2$	0.90511	3.85633	0.009

从试验结果可以看出，底泥陶粒的比表面积在生活污水添加量为 0%~15% 范围内增加很快，主要是由于生活污水中含有大量的有机物，有机物在烧结过程中会产生大量的气体，使底泥陶粒发生膨胀，从而使底泥陶粒的比表面积迅速增加。但当添加量大于 15% 时，变化就逐渐趋于平缓，上升趋势不再明显，这说明生活污水的添加使得料球的软化温度范围发生了变化，这样就使得反应过程中气体的生成与软化温度范围不一致，导致生成气体逸出，而不是使底泥陶粒膨胀，因此造成比表面积在污泥添加量大于 15% 时变化平缓。

随着生活污水添加量的增加，产品堆积密度直线下降，空隙率直线上升，主要原因是有机物在烧结过程中烧失，变成气体而在滤料内部和表面形成微孔所致。

产品的表观密度随生活污水添加量的增加先降后升，在生活污水添加量为

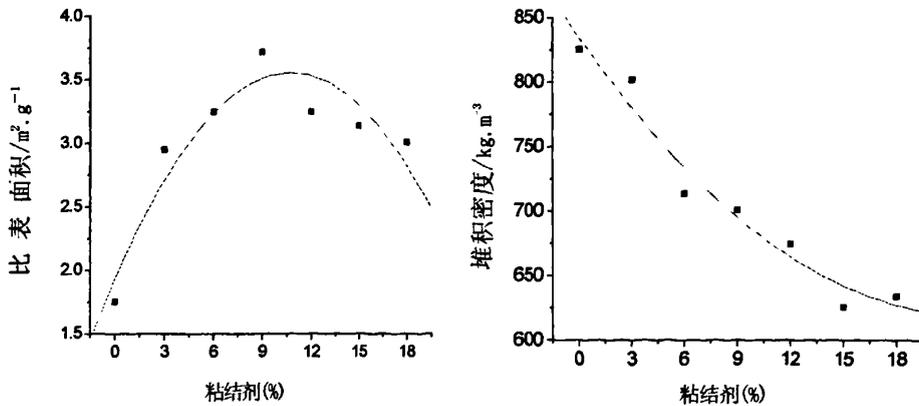
10%~15%之间出现一个最低值,充分说明有机物含量的增加,降低了底泥陶粒的烧成温度,因此当添加量大于15%时,烧成温度降低,试验采用的烧成温度(1140℃)大于料球的烧成温度,致使气孔率降低而收缩率增大,因此使表观密度出现一个最低值。

从理论上讲,在统一烧成温度1140℃下,当生活污水添加量提高后,产品的烧成温度降低,因此在添加量大于15%时,应该超出了料球的焙烧温度范围,吸水率应该降低,但试验结果确实恰恰相反,呈现比较明显的上升趋势。分析原因,主要是因为生活污水的大量添加,使得产品的强度降低,因此造成吸水率上升。

### 3.6.2 粘结剂添加量对底泥陶粒性能的影响趋势分析

粘结剂的使用量对底泥陶粒的性能有着显著性的影响。为了研究粘结剂的添加量对底泥陶粒性能的影响趋势,因此进行了单因素实验研究。

最佳条件下,其它条件不变,粘结剂的添加量从 0%~18%变化,间隔 3%进行试验,并对底泥陶粒的性能进行测定,结果见图 3-8。以粘结剂的含量为自变量,各个测定指标为因变量进行一元回归分析,回归分析参数见表 3-8。



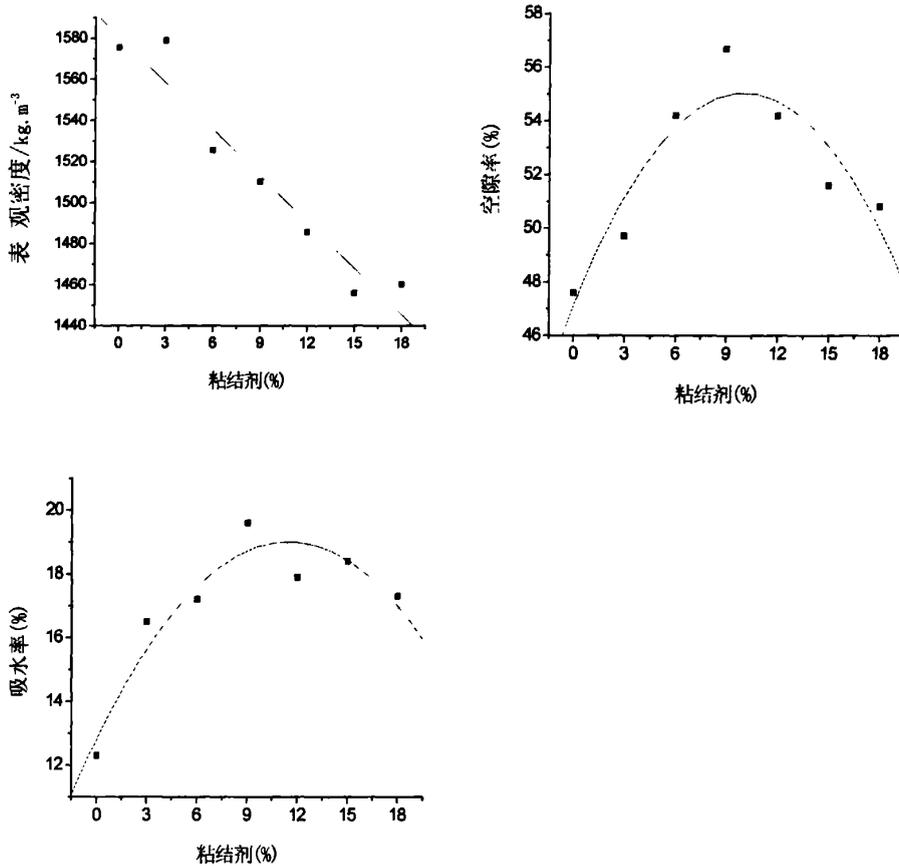


图 3-8 粘剂对底泥陶粒各性能的影响

当保持其它试验条件不变时，粘剂的量从 0%~18%变化，从试验结果可以得出以下结论：

底泥陶粒的表观密度随着粘剂的增加而降低，它同粘剂添加量呈一元线性关系，相关系数为 0.93718。比表面积、空隙率和吸水率均随粘剂的增加先增后降，三者同粘剂添加量呈一元二次型函数关系，相关系数分别为 0.87574、0.85053 和 0.89869。堆积密度随着粘剂的增加而降低，它同粘剂添加量呈一元二次型函数关系，相关系数为 0.96085。

给定检验水平  $\alpha = 0.05$ ，在相关系数检验表中查自由度  $\nu = N - 2 = 4$  时的临界值  $R_\alpha = 0.8114$ ，所建立的回归方程的相关系数均大于临界值  $R_\alpha$ ，因此可以认为底泥陶粒的比表面积、堆积密度、表观密度、空隙率和吸水率同粘剂添加量的线型关系是显著的，所建立的一元回归方程是合理的。

表 3-8 粘结剂回归分析参数

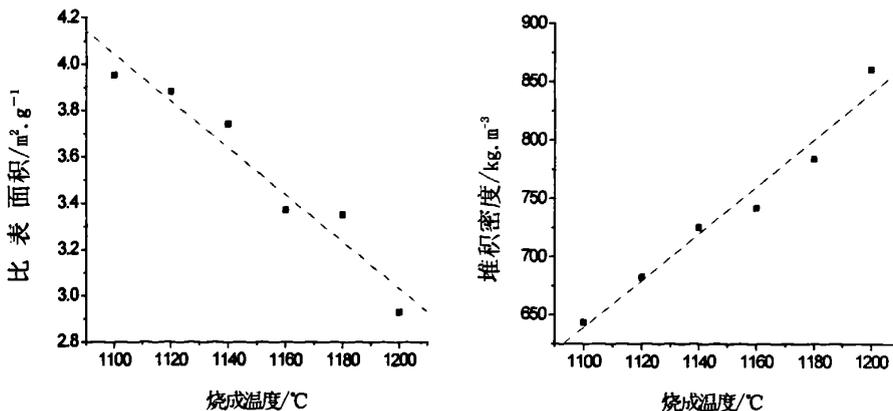
因变量	回归方程	R <sup>2</sup>	SD	P
比表面积	$Y=1.93452+0.30143 X-0.01399X^2$	0.87574	0.26304	0.01544
堆积密度	$Y=833.9904-19.35119X+0.43638X^2$	0.96085	18.7749	0.00153
表观密度	$Y=1580.70357-7.50833X$	0.93718	13.8017	3.438E-4
空隙率	$Y=47.10714+1.5881X-0.07937X^2$	0.85053	1.47127	0.02234
吸水率	$Y=12.81429+1.08214X-0.04722 X^2$	0.89869	0.9002	0.01026

实验中采用水玻璃为粘结剂，它具有很好的粘结性和胶凝性。它的主要作用是增加原料的粘结性，便于成型。试验中，随着粘结剂的量的增加，底泥陶粒的堆积密度逐渐降低，而表观密度直线下降，这主要是因为水玻璃与空气中的 CO<sub>2</sub> 作用后转化为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，而 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在烧成过程中又作为发气成分，使得气体增加，微孔形成而造成的。空隙率、比表面积和吸水率都随着粘结剂量的增加先升高后又降低，主要是因为料球的烧结温度经过粘结剂调整发生改变，使试验中的烧结温度与料球本身烧结温度范围不一致造成的。

### 3.6.3 烧结温度对底泥陶粒性能的影响趋势分析

烧结温度对于底泥陶粒的性能具有显著的影响，由于实验烧成在热电阻炉中进行，保温时间很难控制，所以仅对烧结温度作了单因素分析。

最佳条件下，其它条件不变，烧成温度从 1100℃~1200℃变化，间隔 20% 进行试验，并对底泥陶粒的性能进行测定，结果见图 3-9。以烧成温度为自变量，各个测定指标为因变量进行一元回归分析，回归分析参数见表 3-9。



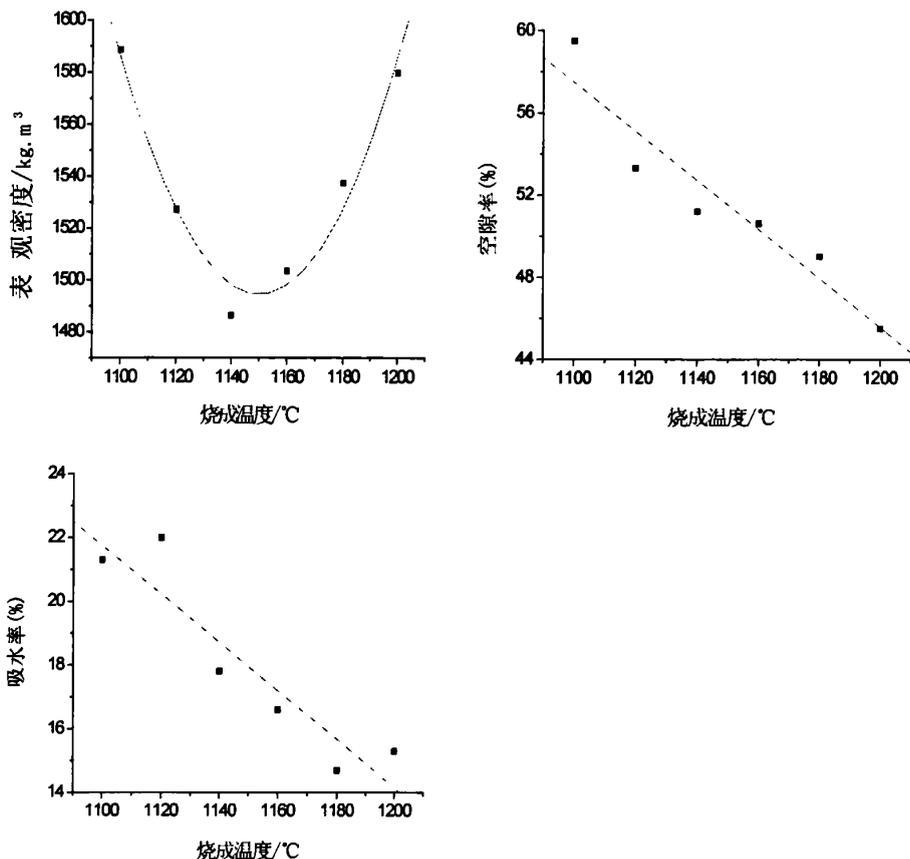


图 3-9 烧成温度对底泥陶粒各性能的影响

表 3-9 烧成温度回归分析参数

因变量	回归方程	R <sup>2</sup>	SD	P
比表面积	$Y=15.13524-0.00157X$	0.93560	0.11032	0.00157
堆积密度	$Y=-1569.45238+2.00786X$	0.96397	16.2394	4.929E-4
表观密度	$Y=49750.7642-83.92675+0.03649 X^2$	0.96224	10.2009	0.00734
空隙率	$Y=188.69524-0.11929X$	0.9023	1.64201	0.0037
吸水率	$Y=105.18571-0.07586X$	0.8560	1.30143	0.00818

当保持其它试验条件不变时，烧成温度从 1100℃~1200℃变化，从试验结果可以得出以下结论：

底泥陶粒的比表面积、空隙率和吸水率随烧成温度的升高而降低，堆积密度随烧成温度的升高而增加，四者同烧成温度呈一元线性关系，相关系数为

0.93560、0.9023、0.8560 和 0.96397。表观密度随烧成温度的升高先降后增，它同烧成温度呈一元二次型函数关系，相关系数为 0.96224。

给定检验水平  $\alpha = 0.05$ ，在相关系数检验表中查自由度  $\nu = N - 2 = 4$  时的临界值  $R_\alpha = 0.8114$ ，所建立的回归方程的相关系数均大于临界值  $R_\alpha$ ，因此可以认为底泥陶粒的比表面积、堆积密度、表观密度、空隙率和吸水率同烧成温度的线型关系是显著的，所建立的一元回归方程是合理的。

一般来说，粘土烧成过程分为三个阶段：低温阶段（室温~300℃），主要是水分的排除，组成坯体的固体颗粒逐渐靠拢，坯体发生少量收缩，气孔率增加；中温阶段（300~950℃），在这个阶段，坯体内部发生较复杂的物理化学变化，坯体中含有的有机物、碳酸盐、硫酸盐及铁的化合物等，大多要在此阶段发生氧化和分解；高温阶段（950℃~最高烧成温度）。由于粘土是多矿物组成的物质，没有固定的熔点，而是在相当大的温度范围内逐渐软化。当温度超过 900℃后，此时低熔物开始出现，低熔物液相填充在未熔颗粒之间的空隙中，并由其表面张力的作用，使未熔颗粒进一步靠近，使体积急剧收缩，气孔率下降，密度提高。随着温度的继续升高，粘土的气孔率不断降低，收缩不断增大，当其密度达到最大状态时，称为完全烧结，此时的温度叫烧结温度。从完全烧结开始，温度继续上升，会有一个稳定阶段，在此阶段中，体积密度和收缩等不发生显著变化，持续一段时间后，由于粘土中的液相不断增多，以至于不能维持粘土原试样的形状而变形，同时也会因发生一系列高温化学反应，使粘土试样的气孔率反而增大，出现膨胀，出现这种情况的最低温度称软化温度。通常烧结温度到软化温度粘土试样处于稳定阶段的温度范围即软化温度范围，软化温度范围越大，膨胀范围也越大，对膨胀有利，也便于热工操作。膨胀温度范围最好  $\geq 70^\circ\text{C}$ 。

因此，当烧结温度在 1100℃~1200℃变化时，底泥陶粒的堆积密度随烧结温度的升高而增加，吸水率随烧结温度的升高而降低。陶粒的颗粒表面及内部有分布均匀的孔隙结构，这些孔隙结构能产生类似毛孔的效应，有一定的吸湿性。随着烧成温度的升高，陶粒的颗粒内部的致密组织也在增加，致密组织增加，底泥陶粒内部的孔隙率下降，从而导致了吸水率的下降。随着温度的升高，料球的气孔率逐渐减小而收缩率逐渐增大，随着温度继续升高，气孔率反而增大，出现膨胀，因此底泥陶粒的表观密度在 1150℃左右出现了最低值。底泥陶粒的比表面积同烧结程度也有关系，在这个温度范围内也呈直线下降趋势；而空隙率也同烧结

程度有关系，因此也呈直线下降。

### 3.7 本章结论

本章通过对河道底泥制备底泥陶粒工艺条件的试验研究，得到了以下结论：

1、通过一个简单的试验获得了生料球重量与干燥时间的关系曲线，最终确定了试验的干燥温度为  $110^{\circ}\text{C}$ ，干燥时间为 3h。

2、通过正交试验对制备底泥陶粒的工艺条件进行了试验研究，根据对原料配方和烧成工艺条件的分析，确定了正交试验影响因素为生活污水、广西白泥、粘结剂、烧成温度和保温时间。

3、通过正交试验和方差分析，发现生活污水、广西白泥、粘结剂、烧成温度和保温时间对实验结果均有显著性影响。其显著性顺序为生活污水>烧成温度>广西白泥>保温时间>粘结剂。

4、通过正交试验确定了制备底泥陶粒的最佳工艺条件为：河道底泥：广西白泥：生活污水：粘结剂=100：20：15：6，烧成温度为  $1140^{\circ}\text{C}$ ，保温时间为 9min。

5、按照试验确定的最佳工艺条件进行实验，试验重现性良好。所制备的底泥陶粒的主要性能指标为：比表面积  $3.67\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，堆积密度  $710\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，表观密度  $1517\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，空隙率 53%，筒压强度在 3Mpa 以上。

6、通过单因素的影响分析，发现生活污水的增加能使产品的比表面积增加、堆积密度和烧成温度降低，但生活污水的添加不可无限制，否则会造成产品强度下降；粘结剂有助于产品粘结成型，并可降低产品容重和烧成温度。

7、本章的研究表明，河道底泥中通过加入适当的辅助原料，并控制好烧成工艺条件，可以制备出比表面积大、堆积密度低、空隙率和强度高的底泥陶粒产品。

## 第四章 底泥陶粒烧成机理研究

本章主要讨论了底泥原料的化学成分和性能及影响底泥陶粒膨胀的主要因素，并系统地阐述了底泥陶粒膨胀机理，奠定了底泥陶粒烧成的理论基础。

### 4.1 原料的化学成分和性能

#### 4.1.1 原料中主要化学成分在底泥陶粒烧成中的作用

底泥原料中的主要化学成分，在底泥陶粒的烧成中起着非常重要的作用。底泥原料化学成分分析项目有： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  和烧失量等，其中  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  是陶瓷生产中具有着色作用的成分，因在陶粒的生产中没有太多实际意义，可以不进行分析。

##### 1、 $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$ 是底泥原料的主要成分，含量很高。底泥原料中的 $\text{SiO}_2$ ，在碱金属的作用下可以降低液相出现的温度。同时，较大的 $\text{SiO}_2$ 颗粒能减小烧成收缩，由石英晶型转变引起的膨胀也能补偿一部分烧成收缩。 $\text{SiO}_2$ 可以减少粘土的分散度，使其膨胀性能降低，增加 $\text{SiO}_2$ 的含量导致陶粒强度降低。原料中 $\text{SiO}_2$ 含量高，会提高熔融温度，增加液相粘度，使熔烧困难，烧胀性能变差。如果 $\text{SiO}_2$ 含量超过75%时，由于液相粘度太大，料球几乎不能膨胀。 $\text{SiO}_2$ 含量过高时，陶粒的热稳定性也变坏，易于出现自行炸裂现象。

##### 2、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 在高温烧成中会和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{CO}_2$  和铁尖晶石，因此，也是成气成分之一。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以提高陶粒的化学稳定性与热稳定性，提高陶粒的物理化学性能和机械强度。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 10~25%的范围内为好，原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量过高，则会使焙烧温度相应提高，不利于陶粒的膨胀<sup>[66]</sup>；原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量过低，则烧成陶粒的强度大大降低。因此，必须控制原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量才能烧出优质的陶粒产品。

##### 3、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ （碱金属氧化物）

$K_2O$ 、 $Na_2O$  在陶粒烧成过程中主要起助熔剂作用。高温下，它们与其他难熔组分如  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  等生成熔点很低的共熔混合物，促使大量液相产生并使料球获得膨胀所必要的粘度，同时可使烧成温度范围变宽，便于烧成控制。在陶粒的烧成过程中，料球的焙烧范围越宽，有气体生成而又不容易逸出的温度范围就越宽，这样料球膨胀得就越好。

#### 4、 $CaO$ 、 $MgO$ （碱土金属氧化物）

$CaO$ 、 $MgO$  在陶粒烧成过程中也起助熔剂的作用，同时对生成的液相起到稀释作用。 $CaO$ 、 $MgO$  在低温助熔效果不佳，而在高温下，温度稍有提高，熔液量就急剧增加。用于生产陶粒的原料中其  $CaO$ 、 $MgO$  含量不宜太高，否则会缩小烧结温度范围，使发泡性能降低，容易在窑内造成“结圈”现象。

#### 5、 $Fe_2O_3$

$Fe_2O_3$  的分解和还原所产生的气体是粘土受热后产生的众多气体中起主要作用的气体， $Fe_2O_3$  还原生成的  $FeO$  是粘土的强助熔剂，而液相的生成正好处在大量气体即将产生、急需有适当粘度的液相量的时候<sup>[67]</sup>。因此， $Fe_2O_3$  必须达到一定的含量，才能烧制出合格的陶粒产品。

#### 6、有机物

原料中的有机物在烧结过程中的作用主要有：增加发泡物质，有助于产品微孔的形成，降低产品的容重，增加比表面积；扩大原料的膨胀范围；降低焙烧温度。

### 4.1.2 原料的物理性能

底泥原料的物理包括颗粒粒径、含水率、可塑性等，这些性能将影响底泥陶粒料球成球的质量。

#### 1、原料的颗粒粒径

原料的颗粒组成是易熔粘土岩的重要特征之一。如果大颗粒成分所占有的比例太大，在一定的温度下，物料的粘性太小，不利于成粒，气体大量地从粘土由内向外渗透，在正常的膨胀阶段出现以前，气体就过快地释放出来；反之，如果颗粒小，而且细颗粒占百分比太大，就很难成粒。

#### 2、料球的含水率

料球的含水率对陶粒的膨胀和表壳形状有影响,含水率过高则水分在窑的干燥和预热带排除不尽,造成在焙烧带不能膨胀或膨胀产生炸裂,使陶粒表壳有裂纹,甚至裂开。故料球的含水率一般控制在8%~16%的范围为宜。

### 3、原料的可塑性

可塑性指数<sup>[68]</sup>是指原料的液限含水率与塑限含水率之差,从粘土与水的相对关系来看,塑限含水率表示粘土被水湿润后,形成水化膜,使粘土颗粒能相对滑动而出现可塑性的含水量。原料的可塑性可以用可塑性指数来表示。可塑性指数表示粘土能形成可塑泥团的水分变化范围。指数大则成形水分范围大,成形时不易受周围环境湿度的影响,即成形性能好。但可塑性指数小的粘土调成的泥浆厚度大,渗水性强,却便于压滤榨泥。一般而言,粘土类原料的可塑性能根据可塑性指数或可塑性指标分为以下几类:强塑性粘土指数>15;中塑性粘土指数7~15;弱塑性粘土指数1~7;非塑性粘土指数<1。

统计分析表明<sup>[56]</sup>可塑性指数同陶粒的堆积密度成反比关系,高膨胀性的粘土原料,其塑性指数不小于15,中膨胀性的原料,塑性指数不小于8,塑性指数小于8的原料,膨胀性很差。一般要求陶粒原料的塑性指数不低于8。

底泥原料比较类似于粘土类原料,基本上属于中膨胀性原料。其颗粒细小,可塑性也就越好。底泥原料中的有机杂质反而会增加其可塑性,而且粘结剂的添加也有助于增加底泥原料的可塑性,增加料球的机械强度和热稳定性,提高产品质量。

## 4.1.3 原料的高温性能

### 1、炸烧率

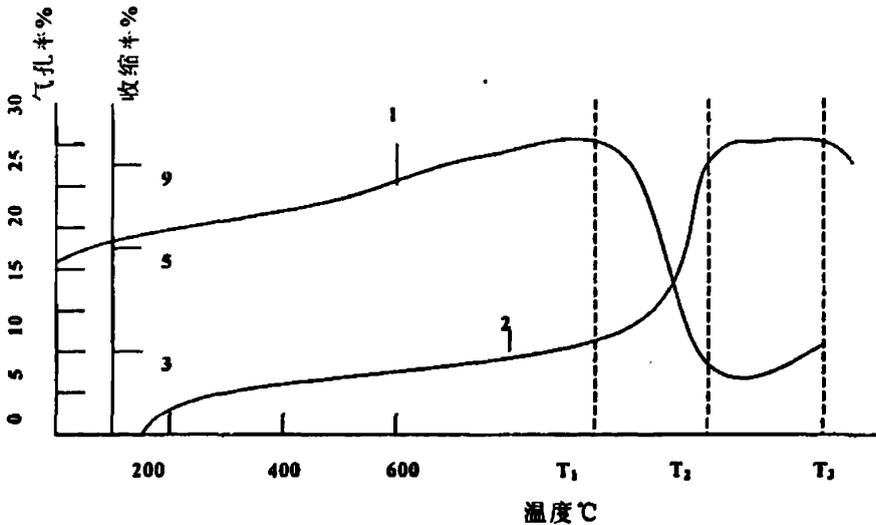
炸烧率是指料球从常温突然进入某高温时由于温度剧变而炸裂的颗粒百分数。炸烧率随料球粒径增大,含水率增多以及随炉温升高而增大。为减少焙烧阶段的炸烧率,应根据原料的性质,采取适宜的干燥和预热制度。

### 2、底泥原料的烧结温度和烧结温度范围

底泥原料是多矿物组成的物质,没有固定的熔点,而是在相当大的温度范围内逐渐软化。在煅烧底泥陶粒过程中,温度超过900℃时,低熔物开始出现,低熔物液相填充在未熔颗粒之间的空隙中,并由其表面张力的作用,使未熔颗粒进

一步靠近,使体积急剧收缩,气孔率下降,密度提高。这种体积开始剧烈变化的温度成为开始烧结温度<sup>[68,69]</sup>(见图4-1中的 $t_1$ )。随着温度的继续升高,粘土的气孔率不断降低,收缩不断增大,当其密度达到最大状态时,称为完全烧结,相应于此时的温度叫烧结温度(见图4-1中的 $t_2$ )。从完全烧结开始,温度继续上升,会出现一个稳定阶段,在此阶段中,体积密度和收缩等不发生显著变化。持续一段时间后,由于试样中的液相不断增多,以致于不能维持原试样的形状而发生变形,同时也会因发生一系列高温化学反应,使粘土试样气孔率反而增大,出现膨胀。出现这种情况的最低温度称软化温度(图4-1中的 $t_3$ ),通常把烧结温度到软化温度之间试样处于相对稳定阶段的温度范围成为烧结温度范围(图4-1中 $t_2-t_3$ ),也称软化温度范围。

试样的烧结温度和烧结温度范围是拟定合理的烧成温度曲线的基本依据。从生产控制来考虑,希望试样的烧结温度范围宽些。烧结温度范围越大,膨胀温度范围也就越大,对膨胀越有利,也便于热工操作。一般说来,膨胀过程的烧结温度范围最少为 $50\sim 100^\circ\text{C}$ ,最好 $\geq 70^\circ\text{C}$ 。



1. 气孔率曲线      2. 收缩率曲线

图4-1 加热过程中底泥原料的气孔率和收缩率变化曲线

### 3、底泥原料的膨胀温度范围

在一定的烧结温度范围内,料球的膨胀作用随温度的升高而增大。从料球开始膨胀到膨胀结束之间的温度范围,称为膨胀温度范围,其中膨胀率最大的温度

范围称为最佳膨胀温度范围。在焙烧过程中，焙烧温度和焙烧时间互相依赖，在膨胀温度范围内，焙烧温度越高，则焙烧时间越短，但焙烧温度过高又会降低膨胀率，并出现结窑现象。

## 4.2 底泥陶粒的烧成机理

陶粒是由粘土、泥岩、页岩、煤矸石、粉煤灰等为主要原料，经加工制粒、或粉磨成球，烧胀而成的一种人造轻集料。它是一种外部为铁褐色、棕红色坚硬外壳，表面有一层隔水保气的釉层，内部铅灰、灰黑色具微孔多孔结构的陶质粒状材料。因原料组成和加热方法不同，陶粒生产工艺可分为：煨烧型和非煨烧型工艺两大类。煨烧型又可分为烧胀型及烧结型两种。烧结型主要是粉煤灰陶粒，用此法烧出的陶粒容重偏大。要生产轻质、超轻陶粒，一般都要烧胀法，本试验研究亦用此法。

### 4.2.1 底泥陶粒的膨胀机理

近年来，对陶粒的膨胀机理的研究表明，烧制陶粒的料球要膨胀必须具备两个基本条件：(1)在某温度下，料球能产生适宜粘度的液相，使料球开始软化；(2)料球在该温度下软化的同时，其内部能产生适宜的气体。

料球在膨胀温度范围内的高温作用下，其内部的粘度低到一定程度，使料球在气体作用下得以膨胀，但粘度和表面张力又不能太小，以防止形成的气泡破裂。料球表面应比其内部有较高的粘度，一方面防止物料内部产生的气体外逸，另一方面减少料球热塑时的表面张力。如果气体的膨胀力过大，会使料球破碎，气体外逸；膨胀力太小，则不膨胀。可见，陶粒的膨胀主要是由于料球在加热过程中产生气体而物料又有一定的粘度使部分气体未逸出从而在料球内部形成多孔结构，又有部分气体逸出从而使表面形成许多开孔结构。

到底是什么气体促使陶粒在高温焙烧过程中产生膨胀呢？目前主要有三种学说<sup>[56]</sup>：利勒等人认为，由于原料中所含碳酸盐类的分解，产生 $\text{CO}_2$ 气体，然后与原料中其它成分再结合而形成如 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 和 $3\text{K}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$ 等，这些成分在一定温度下成为稳定的成分，在温度升至一定高温时，则产生气体；依惠哈特(Everhart)等人认为，当原料焙烧时，在其表面与内部发生温差，因表面熔融而

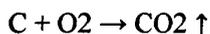
形成玻璃相物质，而内部温度较低，使未分解的发泡物质例如碳酸盐类残存下来，由于这些物质在温度升高时产生气体而引起膨胀；德特莫(Detmer)等人则认为，在原料中存在着Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在高温下离解而生成FeO及O<sub>2</sub>，而氧溶解于玻璃相中，或者和玻璃相呈共存状态，因此会促进Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的分解而引起膨胀。

研究表明，陶粒原料在加热过程中能产生气体的因素很多，如有机物、碳酸盐、硫化物、铁化物和某些矿物的结晶水等。上述各种物质在不同温度下产生气体的剧烈程度也各有不同，因此，在不同温度范围内，气体是由哪一种或几种物质产生的，也不是固定的。产生气体的主要反应如下：

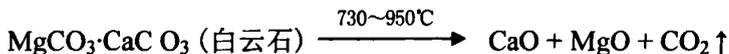
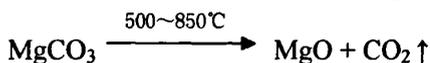
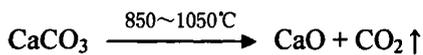
### 1、有机物分解

在400~800℃，有机物析出挥发物和干馏产物，而在快速升温 and 缺氧条件下，有机物要完全氧化，温度要接近其软化温度才能完成。随着温度的升高，到900℃左右，料球开始软化，表面液相出现，而在这个温度下，原料中的有机物还处于反应阶段，料球内部有CO<sub>2</sub>、CO等气体生成，由于料球表面液相出现，具有一定的粘度，因此气体不容易逸出，而使料球发生膨胀。气体被包围在料球中，冷却后，则形成孔隙。

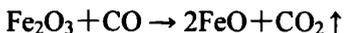
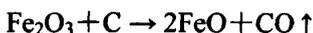
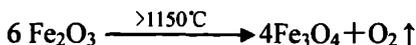
这个过程反应主要有：

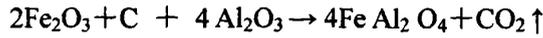


### 2、碳酸盐分解：

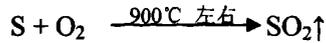
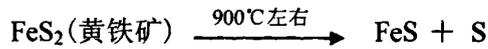


### 3、氧化铁的分解与还原：

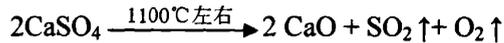




4、硫化物的分解和氧化：



5、石膏的分解及硅酸二钙的生成：



总之，陶粒原料在高温作用下，料球表面液相生成，且液相具有一定粘度，而在此高温下，陶粒原料中的有机物、碳酸盐、硫化物和铁化物发生一系列的化学反应，生成O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等气体，由于液相粘度较高，生成的气体不容易逸出，被包裹在料球内部而发泡，使料球体积膨胀增大，内部形成气孔结构。因此，在高温作用下，陶粒原料中有机物、碳酸盐、硫化物和铁化物反应所产生的气体，是促使具有一定粘度的陶粒膨胀的主要原因。

4.2.2 底泥陶粒的膨胀模式

关于陶粒的膨胀模式主要有如下几种观点：

1、传统的陶粒膨胀模式观点认为，在膨胀温度范围内，膨胀过程是膨胀气体被适宜粘度的液相所包围的静态平衡膨胀过程。该模式认为，膨胀温度范围内产生的气体压力小于膨胀空隙孔壁的破裂强度是形成良好膨胀的基础。按此膨胀模式，经物理化学原理计算得知：坯体膨胀所需的有效发气物质，每升陶粒不得超过0.03克分子。如以还原物质SiC与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应产生的CO为发气组分为例，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以重量计不应超过0.5%，还原物质SiC仅约为0.03%，且二者应有较严格的比例范围。但在实际焙烧过程中，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiC的用量如果远远超过上述值(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量在3%左右)，也可烧制出膨胀良好的陶粒。因此，在陶粒的具体膨胀模式上，传统膨胀模式存在一定的缺陷。

2、通过用比传统膨胀模式认同的有效膨胀气体多7~8倍的膨胀气体进行连续实验测定，清华大学郭玉顺教授发现<sup>[70]</sup>，在膨胀温度范围内，膨胀气体并非只

是被适宜粘度液相所包围，而是一直强烈地逸出。基于此实验，他提出了一种新的膨胀模式：在膨胀温度范围内，膨胀气体并非是被适宜粘度的液相所包围，而是一直强烈地逸出。膨胀过程是膨胀气体抑制强烈的逸出与适宜粘度液相抑制气体逸出的动态平衡膨胀过程。应用该膨胀模式，我们可以很好地解释上述传统膨胀模式所不能解释的膨胀现象。

3、高礼雄分析认为<sup>[71]</sup>，在陶粒的焙烧过程中，遵照第一种静态平衡的膨胀模式，必将对原材料的化学成分进行较严格的限制，这对扩大陶粒的原料利用范围非常不利。相反，如果以第二种动态平衡的膨胀模式为标准，虽能扩大陶粒的原材料利用范围，但相应的会造成陶粒中连通空隙的增多，以及表层开口孔率的增大。这必将对陶粒的强度和吸水率等性能造成不利影响。基于以上的分析，高礼雄提出了另外一种膨胀模式：在膨胀温度范围内，一个合理、完整的膨胀过程应分为早期动态膨胀过程和后期静态膨胀过程两个阶段。早期动态膨胀阶段是在表面张力相对较小和膨胀气压相对较大的情形下，膨胀气体一直强烈的逸出与玻化液相抑制气体逸出的动态平衡膨胀过程。其结果是陶粒得到充分的膨胀，以及少量多余气体的逸出降压为后期膨胀收缩创造条件。而后期静态膨胀阶段则是在表面张力相对较大和膨胀气压相对较小的情形下，膨胀气体被适宜粘度的液相所包围的静态平衡膨胀过程。其结果是开口、连通气孔得到闭合、细化。这一膨胀模式实质上是对上述两个膨胀模式的合理继承与扬弃，并克服了它们的不足。早期的动态平衡膨胀过程有利于陶粒的膨胀实现轻质化，以及少量多余气体的释放减压为后期膨胀收缩创造有利条件。后期的静态平衡膨胀过程可通过早期的气体释放减压和后期的降温增粘来实现，致使陶粒表层开口气孔减少或消失，同时内部气孔细化、封闭。

#### 4.3 影响底泥陶粒膨胀性能的因素

陶粒原料的膨胀性能直接决定陶粒膨胀系数的大小。影响陶粒膨胀的因素很多<sup>[56,72]</sup>，主要因素是原料的化学成、矿物组成和工艺因素。

##### 4.3.1 原料的化学成分对底泥陶粒膨胀性能的影响

烧制陶粒时，原料的化学成分<sup>[72]</sup>是致陶粒膨胀的主要因素，按其作用可分为

三类：(1)成陶成分，主要有： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，在原料中占3/4；(2)起助熔作用的熔剂氧化物，有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等；(3)发气成分，在高温时能产生气体(如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 等)的成分，主要是有机物、氧化铁、碳酸盐类、含硫化合物、粘土矿物等。

为了寻找适合于烧胀陶粒的原料成分组成，陶粒研究者作了大量的研究工作。原料中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是难熔成分。 $\text{SiO}_2$ 含量越高，则其熔液的粘度就会越高，从而导致膨胀性能降低。当 $\text{SiO}_2$ 含量在75%以上时，由于液相粘度太大，料球几乎不能膨胀。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量与陶粒烧成温度和强度有关，如果 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量高，则烧成的陶粒强度也大，同时烧成温度也相应会高。若 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量大于25%时，会使烧成温度过高，对烧胀不利。此外，越是增加熔剂氧化物的含量，则熔液粘度就越低。迟培云<sup>[73]</sup>在研究原料的化学成分与料球膨胀性能的关系认为， $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与易熔成分 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 的比值，一般的在以下范围较好：

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}} = 3.5 \sim 10$$

式中：RO 代表  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ ， $\text{R}_2\text{O}$  代表  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 。

在上述比值范围，比值较低时可降低料球的烧成温度而有利于烧结膨胀。但是，若比值低于3.5时，液相粘度会变得太小，膨胀气体容易逸出，从而使发泡膨胀性能变坏。相反，若比值超过10时，则会使烧成温度会过高，同时粘度太大对料球的烧胀不利。

陶粒膨胀性能的好坏，与所采用原料的化学组成、矿物组成有很大关系。张明华<sup>[66]</sup>等人进行的陶粒焙烧试验表明，适于生产陶粒的单组分或多组分原料配合料的化学成分的一般范围如下： $\text{SiO}_2$ ：48%~70%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：8%~25%， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：3%~12%， $\text{CaO} + \text{MgO}$ ：1%~12%， $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ：0.5%~7.0%。Riley 在研究粘土陶粒烧胀性时，发现在某温度范围内，当所用陶粒原料的化学成分处于某一范围时，所得陶粒均具有良好的烧胀性。据此，他提出了用三元法表示原料化学成分的 Riley 三角形，并具体圈定形成适宜粘度的原料化学成分范围(如图4-2所示)<sup>[74]</sup>。从图4-2可知，Riley 相图中表示适宜粘度的原料化学成分范围为 $\text{SiO}_2$ ：53%~79%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：10%~25%， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等熔剂之和13%~26%<sup>[75]</sup>。

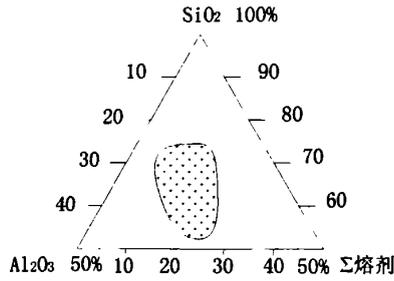


图 4-2 Riley 相图中适宜粘度的原料化学成分范围

综上所述，欲烧制出优质的陶粒，不但其原料化学要在要求的范围之内，而且各成分组成的比例也应当在一定的范围内。只有具备了这些条件的原料，才能烧制出合格的陶粒产品。总结前人的研究成果得出，原料的化学组成在以下范围都有可能烧制出膨胀良好的陶粒产品： $SiO_2$ ：48%~70%， $Al_2O_3$ ：10%~25%， $Fe_2O_3$ ：3%~12%， $CaO + MgO$ ：1%~12%， $K_2O + Na_2O$ ：2.5%~7.0%，并且满足：

$$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + RO + R_2O} = 3.5 \sim 10$$

#### 4.3.2 原料的矿物组成对底泥陶粒膨胀性能的影响

底泥原料中的矿物成分是致膨的重要因素<sup>[72,76]</sup>。致膨的矿物很多，实践结果认为主要是粘土矿物。如水云母、白云母、水黑云母、高岭石、多水高岭石、蒙脱石、伊利石等，其化学成分主要是 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 和 $H_2O$ 。其次还有黄铁矿、赤铁矿、沸石、芒硝、白云石、方解石、钠长石、钙长石等。这些矿物不仅对矿物颗粒起松解作用，而且在加热和高温过程中起着良好的助胀作用。

#### 4.3.3 工艺因素对底泥陶粒膨胀性能的影响

陶粒膨胀得好与差，还与工艺因素有关<sup>[72]</sup>。好的原料或配方得当的混合料，若焙烧工艺不行，也很难烧出高质量的产品。影响烧胀性能的主要工序有：

1、料球的粒径与级配。这对陶粒的烧胀性很重要，粒径过大时，或是烧胀不透，或是膨胀过大超过标准要求，料球粒径<3mm过多时，易结窑或结块，影响陶粒质量和产量。一般级配为：3~5mm占<15%，5~10mm占40~60%，10~

15mm占<30%。

2、料球的粘结度。半干法生产圆球型陶粒时要求料球的粘结要好，否则容易造成料球在输送、干燥、预热时大量破碎，产生过多粉料或碎粒，焙烧时易造成结块或结窑。故半干法要求料球粘结牢固为好。

### 3、干燥温度和预热温度

干燥目的在于去除料球中的自由水，以免再升温烧结过程中料球中水分过多在而使料球开裂。干燥温度与干燥时间的选择，以能够保证干燥过程料球的完整不炸裂以及大多数自由水的去除为好。预热是为了减少生料球由于进入高温因温度急剧变化所引起的炸裂，同时也是为了使气体逐渐产生，多余气体的排除和生料球表层的软化做准备。预热温度过高或预热时间过长都会导致膨胀气体在物料未到达最佳粘度时就已经逸出，使陶粒膨胀不佳。预热不足，易造成高温焙烧时料球的炸裂。所有这些都影响到陶粒的最终孔结构。在实际生产中，由于受原料品种、陶粒形状尺寸、窑型等因素的影响，预热温度和预热时间应通过试验确定。

4、焙烧温度和焙烧时间。它对陶粒膨胀系数起着重要作用，不相同原料的焙烧温度与时间是不同的，具体应通过实验确定。

5、加热装置的升温速率。适当的升温速率也是决定料球膨胀的关键因素之一。升温速率过高，则料球容易出现裂纹，气体容易逸出，影响膨胀；升温速率过低，则反应速率变慢，容易出现结晶，也会影响料球膨胀。试验中加热装置的升温速率，一般在3~12℃/min,温度越高，速率越慢，在加热过程中可以通过停留时间来控制升温速率，使反应充分完全。

## 4.4 本章结论

通过分析影响底泥陶粒膨胀的主要因素及底泥陶粒的烧成机理，可以得到以下结论：

1、底泥原料中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、有机物等成分在底泥陶粒的烧成过程中起着非常重要的作用。

2、在高温作用下，陶粒原料中有机物、碳酸盐、硫化物和铁化物反应所产生的气体，是促使具有一定粘度的陶粒膨胀的主要原因。

3、原料的化学组成在以下范围可烧制出膨胀良好的陶粒产品： $\text{SiO}_2$ : 48%~70%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10%~25%， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3% ~12%， $\text{CaO} + \text{MgO}$ : 1%~12%， $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ : 2.5%~7.0%，并且满足 $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}) = 3.5 \sim 10$ 。

4、影响底泥陶粒膨胀的因素主要有原料的化学成分、矿物成分和工艺因素，正是底泥原料的这些性质，决定了底泥陶粒的膨胀性。

## 第五章 产品性能分析

本章首先对底泥陶粒产品的比表面积、空隙率等技术性能进行了测定和分析,然后为了检测产品在实际应用中是否会对环境造成二次污染,对产品中重金属的浸出率进行了测定,最后将产品用作污水处理中生物膜载体,并对有机物、NH<sub>3</sub>-N和色度的吸附性能进行了初步研究。

### 5.1 产品的技术性能

比表面积是表征陶粒性能的一个重要指标,污水处理中用于生物膜载体的生物陶粒要求表面粗糙,比表面积大,孔隙率高,具有足够的强度能够承受水流的冲刷和水的剪切应力。表面粗糙则微生物容易附着于陶粒表面生长和繁殖;比表面积大为微生物的代谢提供了更广阔的场所,有利于微生物成长和代谢;空隙率高则有助于水流空气的流通,为微生物生长提供足够的营养和供呼吸的氧。因此,在能够长期适应水流冲刷的前提下,具有粗糙的表面,丰富的孔隙结构,较高的比表面积和空隙率则是对生物陶粒的要求。当然,生物陶粒需要具有一定的耐磨损程度,不含对生物体有毒的成分等以防止对微生物的代谢活动产生不利影响。

根据试验确定的最佳工艺条件,按照《轻集料及试验方法》(GB/T17431-1998)中的规定对烧制出的底泥陶粒产品进行了性能测定,结果如表5-1所示。

表 5-1 产品的主要技术性能

主要性能	粒径/ mm	堆积密度/ kg.m <sup>-3</sup>	比表面积/ m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	空隙率/ %	筒压强度/ MPa
实测结果	2~4	710	3.67	53	3.0

自制底泥陶粒产品的比表面积与同类产品的比较见表 5-2。

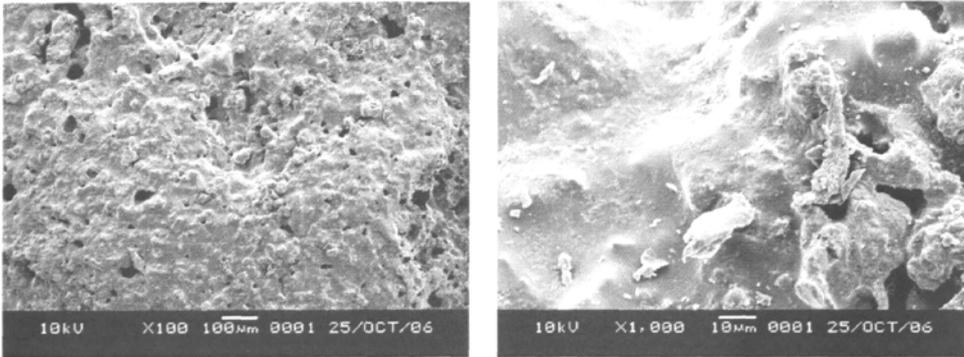
表 5-2 底泥陶粒比表面积与同类产品比较

陶粒	底泥陶粒	广州陶粒	萍乡陶粒	淄博陶粒
比表面积	3.67	3.17	2.18	3.99

从表 5-1、5-2 可以看出，底泥陶粒产品具有较大比表面积和较高的空隙率，完全满足生物陶粒用于污水处理领域的要求，可以作为污水处理中生物膜的载体。

### 5.2 产品的形貌特征

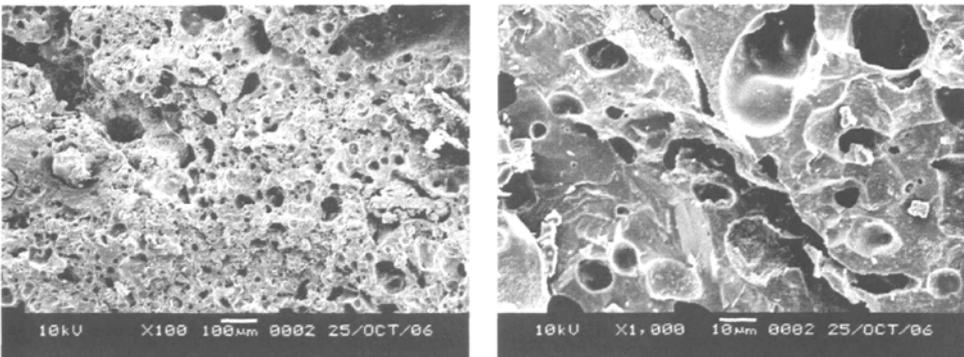
从外表上看，底泥陶粒表明粗糙，光滑度低。采用高空扫描电子显微镜拍摄的底泥陶粒表面和截面的照片见图 5-1 和图 5-2,由图可以看出，底泥陶粒的表面粗糙，有很多孔隙和沟壑，内部孔隙多为微孔和中孔，大孔较少。大孔不够发达主要是因为底泥陶粒成型时表面光洁度不高，因此在烧结过程中内部发气成分所产生的气体会从表面的裂缝中逸出，因此造成底泥陶粒内部大孔较少。



(a) 100 倍

(b) 1000 倍

图 5-1 底泥陶粒表面的扫描电镜照片



(a) 100 倍

(b) 1000 倍

图 5-2 底泥陶粒截面的扫描电镜照片

### 5.3 产品重金属浸出率

由于河道底泥和生活污泥中含有一定量的重金属成分,用它们作为原料制备的底泥陶粒中也必然会含有一定的重金属,因此在资源化的应用过程中可能会产生重金属的二次污染问题<sup>[77]</sup>。为了检测底泥陶粒产品在使用过程中的环境安全性问题,本文对底泥陶粒产品中的重金属浸出液浓度、重金属含量和浸出率进行了测定。

为了测定底泥陶粒产品中重金属含量,应在制备消化液前将其破碎、筛分,取60~100目(即0.154~0.280mm)之间粉料进行消解,以保证陶粒产品中的重金属充分溶解。消化液和浸出液的制备方法参照2.2.1和2.2.2。

重金属的浸出率表示的是底泥陶粒产品中重金属在水溶液中的活动能力,其浸出率由公式7-1求得。

$$\text{浸出率} = \frac{\text{产品中浸出的重金属量}}{\text{产品中重金属总量}} \times 100\% \quad (7-1)$$

底泥陶粒产品中重金属浸出液浓度、重金属含量和浸出率见表5-3。

表5-3 底泥陶粒产品重金属浸出率

名称 项目	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr6+	Hg
浸出液浓度/mg.L <sup>-1</sup>	0.25	0.12	0.03	0.002	0.08	未检出
重金属含量/mg.kg <sup>-1</sup>	205.6	96.7	97.3	2.4	108.3	0.007
浸出率/%	1.22	1.24	0.31	0.83	0.74	—

注:浸出时间为24h

由于陶粒焙烧温度在1140℃以上进行,因此重金属的热学性质对研究重金属在陶粒中的存在形态变得非常重要。表5-4 列出了一些重金属的热学性质。

表5-4 主要重金属的热学性质

金属	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg
熔点/℃	1083	419.6	327.5	320.9	1857	-38.9
沸点/℃	2567	907	1740	765	2672	356.7

由表5-4可知, Hg是易挥发元素, 在焙烧过程中绝大部分Hg可以挥发成气相。文献<sup>[78]</sup>也指出, 在温度350℃左右Hg就挥发。因此在陶粒焙烧过程中, 原料中含有的Hg就随着温度升高而挥发, 随烟气排出。这样, 底泥陶粒产品中就不会再含有Hg; 前人研究<sup>[78]</sup>提出Cd元素在温度超过600℃就挥发。所以从成品浸出液中检测到的Hg和Cd含量很少, 甚至没有检出。正因为如此, 利用河道底泥烧制陶粒的生产过程中必须加强对烟气处理过程的考虑, 以防止烟气对周围环境的影响。

Zn的熔点410℃, 沸点907℃, 在陶粒焙烧过程中, 有部分Zn可能挥发烧失, 还有部分在适当条件下可能形成含锌的化合物固化在陶粒中。

Cu、Pb、Cr 等元素, 熔沸点较高, 一般在焙烧温度范围内都已经开始软化熔解, 其活性增强, 但尚未大量挥发, 因此在焙烧过程中, 容易同相应的物质形成化合物固化在陶粒中。

由表5-3可知, 底泥陶粒产品的浸出液中重金属浓度都低于《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中规定的最高允许排放浓度, 而且浸出率微乎其微。主要是因为底泥陶粒经过烧结后, 原料中的重金属一部分随着温度的升高而汽化挥发(如Cd、Hg), 另一部分与其它元素发生一系列复杂的化学反应, 形成含有重金属元素的化合物而固化在底泥陶粒产品中(如Cu、Zn、Pb、Cr等), 从而使重金属的活动能力大大降低。因此, 以河道底泥为原料制备的底泥陶粒产品应用于水处理领域安全可靠, 不会对环境造成二次污染。

#### 5.4 产品吸附性能

我们研究的底泥陶粒是要作为污水处理中的滤料或吸附剂使用, 因此对底泥陶粒的吸附性能进行研究是至关重要的<sup>[79,80]</sup>。

##### 5.4.1 产品对有机物和NH<sub>3</sub>-N的吸附试验

人们对陶粒的吸附性能已经进行了很多研究<sup>[81-83]</sup>, 比如对重金属、有机物、NH<sub>3</sub>-N等。郑礼胜、王士龙等<sup>[84]</sup>采用北京陶粒厂的陶粒进行试验, 研究表明陶粒对某些重金属如Ni、Zn等有很好的吸附性能。为了了解自制底泥陶粒的吸附性能, 本文就底泥陶粒对有机物、NH<sub>3</sub>-N的吸附性能进行了初步试验研究。

用已知浓度的配制废水作为实验用水，通过改变陶粒用量、接触反应时间，研究底泥陶粒对有机物、NH<sub>3</sub>-N 去处率的影响。

有机物以 COD<sub>Cr</sub> 为衡量指标，采用重铬酸钾消解法测定；NH<sub>3</sub>-N 采用纳氏比色法进行测定，氨氮的标准曲线见图 5-3。

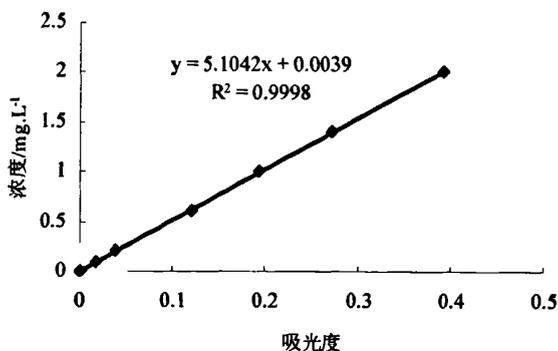


图 5-3 氨氮标准曲线

### 1、底泥陶粒用量的改变对去除率的影响

分别取 200ml 废水于 6 个锥形瓶中，分别加入不同质量的底泥陶粒，在振荡器上振荡 2h，过滤后分别测定 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 值，测定结果见表 5-5。

表 5-5 底泥陶粒用量对有机物和 NH<sub>3</sub>-N 去除情况

陶粒用量/ g	COD <sub>Cr</sub> / mg.L <sup>-1</sup>	去除率/ %	NH <sub>3</sub> -N/ mg.L <sup>-1</sup>	去除率/ %
0	171.80	—	12.36	—
5	69.01	59.87	5.76	53.39
10	65.34	61.97	5.57	54.93
15	62.89	63.39	5.52	55.33
20	61.35	64.29	5.37	56.55
25	59.78	65.20	5.37	56.55
30	54.43	68.31	5.03	59.30

由表5-5可知：随着底泥陶粒用量的增加，吸附试验后废水COD<sub>Cr</sub>浓度逐渐降低，去除率不断提高。底泥陶粒用量的改变(从5g~30g)，对COD<sub>Cr</sub>的去除率改变不大，为59.87%~68.31%。这是因为：底泥陶粒用量的增加使污水与陶粒

的接触面积增大，将会有更多的微生物附着在陶粒上生长繁殖，使微生物对有机物的代谢能力增强。

随着底泥陶粒用量的增加，吸附试验后废水NH<sub>3</sub>-N浓度逐渐降低，去除率不断提高。但对NH<sub>3</sub>-N的去除率不高，且变化不明显，为53.39%~59.30%。这主要是因为：废水中的NH<sub>3</sub>-N主要以NH<sup>4+</sup>存在，而废水中NH<sub>3</sub>-N的去除主要是利用微生物对NH<sub>3</sub>-N的转化作用，因此在这种单纯的吸附试验中，效果不理想。

## 2、接触反应时间的改变对去除率的影响

分别取200ml废水于6个锥形瓶中，并分别加入相同质量的底泥陶粒(25g)，在振荡器上振荡时间分别为1、2、3、4、5、6h，过滤后分别测定其滤液的COD<sub>Cr</sub>和NH<sub>3</sub>-N，结果见表5-6。

表 5-6 接触反应时间对有机物和 NH<sub>3</sub>-N 去除情况

振荡时间/ g	COD <sub>Cr</sub> / mg.L <sup>-1</sup>	去除率/ %	NH <sub>3</sub> -N/ mg.L <sup>-1</sup>	去除率/ %
0	171.80	—	12.36	—
1	67.54	60.68	7.63	37.78
2	60.32	64.89	6.71	45.71
3	54.54	68.25	5.82	52.91
4	50.21	70.77	5.35	56.72
5	44.60	74.04	4.87	60.60
6	32.43	81.12	4.74	61.65

由表5-6可知：随着接触反应时间的增加，吸附试验后废水COD<sub>Cr</sub>浓度逐渐降低，去除率不断提高。底泥陶粒随接触反应时间的改变(从1h-6h)，对COD<sub>Cr</sub>的去除效率改变比较明显，为60.68%~81.12%。主要是因为底泥陶粒表面粗糙，表面孔隙较多，随着反应时间的延长，更多的微生物附着在陶粒表面，增强了对有机物的代谢能力，从而使得COD<sub>Cr</sub>的去除效率提高。

底泥陶粒随接触反应时间的改变(从1h-6h)，NH<sub>3</sub>-N的去除率不断升高，且增幅较大，当接触反应时间为1h时去除率37.78%，接触反应时间为6h时去除率达到61.65%。这是因为：随着接触反应时间的增长，污水与生物膜上的微生物接触时间大大增加，使得硝化菌的代谢作用增强，硝化作用得到充分发挥。

### 5.4.2 产品对色度的吸附试验

#### 1、色度测试方法

实验中采用活性艳兰染料配制成 50mg/L、20mg/L、10mg/L、5mg/L、2mg/L、1mg/L 的标准溶液，用分光光度计测量不同浓度废水在不同波长处的吸光度，并取其波峰值。试验发现，对于不同浓度的染料废水其在一定的浓度范围内波峰值波动并不大且值吻合。以 50mg/L 样液的吸光度为例，染料的吸光度曲线如图 5-4 所示。得出最大吸收波长为 610nm。在该波长下，测试 50mg/L、20mg/L、10mg/L、5mg/L、2mg/L、1mg/L 的染料标准溶液的吸光度分为 0.651、0.272、0.138、0.067、0.026、0.007，得标准曲线如图 5-5 所示。试验检测取样废水的色度值就用该波长作为参考波长，通过吸光度间接反映废水的色度，从而来表征底泥陶粒的脱色能力。

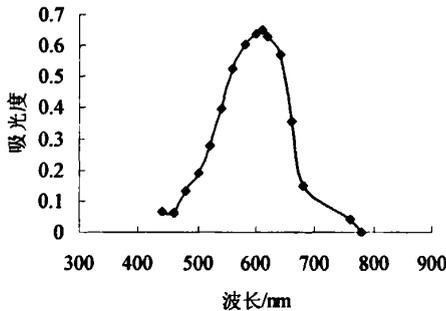


图 5-4 染料废水吸光度随波长变化曲线

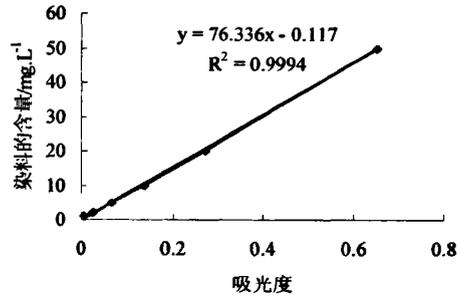


图 5-5 染料废水吸光度标准曲线

#### 2、试验结果及分析

取活性艳兰染料，配成浓度为 50mg/l 的染料废水，即吸光度  $A=0.652$ 。分别取 200ml 废水于 6 个锥形瓶中，加入不同质量的底泥陶粒，在振荡器上振荡 2h，过滤后取滤液，用分光光度计在  $\lambda=610\text{nm}$  处测定其吸光度，试验结果见表 5-7。

表 5-7 底泥陶粒用量的改变对染料废水色度的去除效果

陶粒用量/g	吸光度 A	去除率/%
0	0.652	—
5	0.607	6.9
10	0.583	10.58
15	0.578	11.35
20	0.566	13.19
25	0.548	15.95
30	0.548	15.95

由表 5-7 可知：随着底泥陶粒用量的增加，染料废水的吸光度不断降低，色度在不断降低，其对染料废水的去除率在不断提高，但去除率不是很高，去除率的变化为 6.9%~15.95%。这是因为：随着底泥陶粒用量的增加，染料废水与陶粒的接触面积不断增加，有更多的颗粒被陶粒吸附和截留，从而使得去除率不断提高。去除率不是很高，主要是因为废水中的微生物新陈代谢能力不强，使得底泥陶粒上的生物膜量很少，载体颗粒间的间隙相对较大，从而被吸附和截留的颗粒很少。

## 5.5 本章结论

本章通过对底泥陶粒产品技术性能、形貌特征、重金属浸出率和吸附性能的研究，可以得出以下结论：

1、污水处理中用于生物膜载体的生物陶粒要求表面粗糙，比表面积大，空隙率高，具有足够的强度能够承受水流的冲刷和水的剪切应力。通过对底泥陶粒产品技术性能的测定表明，其完全具备这些性能，可以用在污水处理中作为生物膜的载体。

2、采用高真空扫描电子显微镜对底泥陶粒的表面和截面拍摄的照片发现：底泥陶粒的表面粗糙，且有较多孔隙和沟壑，内部孔隙多为微孔和中孔，大孔较少。

3、对底泥陶粒产品中重金属浸出液浓度、重金属含量和重金属浸出率进行了测定，结果表明底泥陶粒产品中重金属浸出液浓度已大大降低，低于《污水综

合排放标准》(GB 8978-1996)中规定的最高允许排放浓度,且重金属浸出率非常低,因此将其应用于水处理领域安全可靠,不会对环境造成二次污染。

4、底泥陶粒吸附性试验表明,将其用作水处理中的生物膜载体,其对污水中的有机物和  $\text{NH}_3\text{-N}$  有较好的去除效果,但对纯染料废水色度的去除效果不是很理想。

## 第六章 河道底泥制备陶粒的效益分析

本章主要介绍了资源化与循环经济的概念,并着重指出河道底泥资源化制备底泥陶粒的工艺符合当今循环经济发展的大潮流。循环经济是相对于传统的粗放型经济而言的。传统的粗放型经济是单向流动的线性经济,其特征是高开采、低利用、高排放。传统的粗放型经济是以牺牲环境为代价的经济增长方式,在这种经济中人们高强度地利用地球上的物质和能源,又把生产、流通、消费过程中产生的废弃物直接排放到水、空气和土壤中,对资源的利用是粗放的和一次性的,通过把资源持续不断地变成为废物来实现经济的增长。这种经济形式的后果是资源的枯竭和环境污染。本章还进一步阐述了河道底泥资源化制备底泥陶粒的环境效益、经济效益与社会效益,为河道底泥的资源化提供了一定的依据。

### 6.1 循环经济与资源化

循环经济倡导的是一种与环境和谐的经济发展模式。循环经济要求把经济活动从生产、流通、消费过程中产生的废弃物一部分经废物利用等技术加工分解形成新的资源返回到经济运行中,另一部分经环境无害化处理后形成无污染或低度污染物质返回自然环境中,由自然环境对其进行净化处理。循环经济的基本特征是低开采、高利用、低排放。所有的物质和能源要在这个不断进行的经济循环中得到合理和持久的利用,以把经济活动对自然环境的影响降低到尽可能小的程度,所以称它为闭环流动型经济或循环经济。循环经济<sup>[85,86]</sup>是当今世界出现的一个新的发展趋势。以环境无害化技术、资源回收利用技术和清洁生产技术为主要载体的循环经济,将以经济友好方式利用资源、保护环境和发展经济,逐步实现以最小的代价、更高的效率和效益,实现污染排放减量化、资源化和无害化,开辟社会历时发展的新纪元。

循环经济(circular economy)是对物质闭环流动型(closing material cycle)经济的简称。从物质流动和表现形态的角度看,传统工业社会的经济是一种由“资源—产品—污染排放”单项流动的线性经济。在这种经济中,人们高强度的把地球上的物质和能源提取出来,然后又将废弃物大量的抛弃到空气、水系、土壤、

植被等地方。线性经济正是通过这种本质上把资源持续不断的变成垃圾的运动，通过反向增长的自然代价来实现经济数量型增长。与此不同，循环经济倡导的是一种与地球和谐的经济发展模式。它要求把经济活动组织成一个“资源—产品—再生资源”的反馈式流程，所有的物质和能源在这个不断进行的经济循环中得到合理和持久的利用，从而把经济活动对自然环境的影响降低到尽可能小的程度。

循环经济最重要的运作原则是“减量化(Reduce)、再利用(Reuse)、再循环(Recycle)”，简称“3R”原则。因此，河道底泥资源化制备底泥陶粒是以循环经济为指导思想的，是循环经济在河道污染治理中的具体体现。它把受污染的河道底泥和城市生活污水经适当处理后重新返回到工厂作为原料，既治理了河道的污染，又制造出了新的产品—底泥陶粒，这样既减少了对垃圾填埋场、焚烧场和废物处置场的压力，而且能够制成新的产品，重新为社会所用，达到了经济效益、环境效益和社会效益的完美统一。

## 6.2 经济效益分析

河道底泥制备底泥陶粒具有良好的经济效益。

生产底泥陶粒的主要原料为河道底泥，同普通粘土陶粒生产相比，省去了大量的原料购买费用，节省了大量的粘土资源，可降低陶粒的生产成本。制备底泥陶粒增加的主要成本包括河道底泥的运输和预处理费用。疏浚后的底泥由于其含水率较高，需要定点堆放，使其自然干燥。这样，就需要从底泥堆放厂将底泥运输到陶粒生产厂，运输费视两者的距离而定。底泥的预处理包括干燥、破碎和筛分三个阶段，底泥的预处理要消耗一定的能耗，所消耗能耗的大小随底泥和含水率的不同而略有差别。

利用河道底泥制备底泥陶粒，将城市生活污水作为发泡剂，省去了加入有机发泡剂的费用，同时可有效减少污水处理厂处置污泥的运行成本。一般来讲，城市污水处理厂污泥的运输费、成本可以不计，只需同相关企业之间进行联系沟通。污水处理厂一般都对利用污泥的陶粒厂适当补贴，由于全国各地污水处理厂处理污泥的成本不同，污泥补贴费用相差较大，一般为每吨 20~40 元，这使每  $\text{m}^3$  陶粒生产成本可降低 6~12 元<sup>[87]</sup>，而当污泥掺量>30%时，陶粒产品可以享受 5

年内免交产品增值税和企业所得税的国家税收优惠政策。按我们实验室研制陶粒的配方来计,其干污泥掺量为 15%,如果污泥含水率按 80%计,则污泥的掺量超过 30%,这将为企业带来更大的利润。就城市污水处理厂污泥处理处置成本来讲,污泥的处理处置成本约占污水处理厂运行成本的 20~50%<sup>[88]</sup>。这说明污泥的处理处置成本很高。根据资料,用焚烧法处理污泥(含水率 80%)的成本约为 200 元/吨,填埋处理的成本为 150 元/吨左右,可见城市污水处理厂污泥的处置费用极为可观。利用城市污水处理厂污泥作为辅助原料烧制底泥陶粒不但节省了污泥的处置费用,而且可为企业带来一定的利润。

利用河道底泥制备的底泥陶粒比表面积大、空隙率高,可作为生物膜的载体广泛应用于污水处理中,应用前景非常好。因此,利用河道底泥制备底泥陶粒具有很好的经济效益。

### 6.3 环境效益分析

河道底泥制备底泥陶粒具有明显的环境效益,具体体现在以下方面:

1、河道资源化制备底泥陶粒,为河道底泥处理处置提供了一条有效的途径,特别是减少了由于大量河道底泥堆放的占地问题及任意堆放造成的二次污染问题。河道底泥中含有大量的污染物质,其中包括各种重金属、微量的高毒性有机物(PCBs、AXO 等)、大量的各种致病微生物(致病细菌、病毒体、寄生虫卵等),以及一般耗氧性有机物和植物养分(N、P、K)等。河道清淤后会产生大量的河道底泥,底泥的集中堆置,不仅将严重影响堆置地附近的环境卫生状况(臭气、有害昆虫、含致病生物密度大的空气等),也可能使河道底泥中的有机物、重金属等污染物由表面径流夹带和向地下径流的渗透渗入到土壤、水体中,成为土壤和水体的污染源。因此,河道底泥的资源化利用使底泥中的大量病原菌被高温杀死,且重金属固结在陶粒中,消除了底泥的二次污染问题。

2、河道底泥资源化制备底泥陶粒工艺中,由于添加了城市生活污水污泥作为发泡剂,因此同时也解决了生活污水污泥的处理与处置问题。由于城市生活污水污泥中有机物含量高,因此可以作为底泥陶粒的发泡剂,这样可以降低烧成温度,节约能源,又可以对生活污水污泥进行很好的利用,避免了由于生活污水污泥大量堆放造成的占地问题及环境污染问题,同时消除了污泥农用过程中,重金属从农产品进入食物链。

最终进入人体，并在人体内富集的问题，避免了二次污染问题，为污水处理厂中污泥处置提供了一个安全可靠的方法。

3、河道底泥制备底泥陶粒，解决了河道底泥和城市生活污水中重金属的释放问题。河道底泥和生活污水中含有一定量的重金属，对环境有很大危害，用它们作为原料，经过高温烧结而制备的底泥陶粒，其浸出液中重金属浓度很低，有些重金属甚至不能检出，如Hg和Cd等，低于《污水综合排放标准》(GB8978-1996)所要求的值。

因此，河道底泥资源化制备底泥陶粒，将固体废物变废为宝，大大减轻日益严峻的底泥和污泥处理处置问题，避免了二次污染的产生，真正体现了固体废物处理的无害化、减量化、资源化原则，环境效益显著。

#### 6.4 社会效益分析

河道底泥资源化制备底泥陶粒具有非常重要的社会效益，具体表现在：

1、随着城市规模的日益扩大和工业的迅速发展，城市周围的河道不但河水污染严重，而且底泥也受到严重污染。污染底泥可对河流产生二次污染，使河流水质恶化，严重时造成水体富营养化。因此，在受污染河道的治理中，对河道底泥的治理就显得尤为重要。利用河道底泥制备底泥陶粒的研究为综合利用河道底泥提供了一条有效的途径，而且由于高温烧结后重金属的固化作用，控制了产品可能的二次污染，保证了产品在实际应用中的安全可靠。

2、随着我国城市化进程加快，各类污水处理装置纷纷上马，城市污水处理率极大地提高，但是伴随着污水处理而产生的大量含有重金属、病原菌和有机污染物的污泥被随意倾倒或简单填埋，造成新的环境“二次污染”。因此，城市生活污水的处理处置就显得越发重要。河道底泥制备底泥陶粒的工艺中，采用城市生活污水作为添加剂，不仅能有效的处理生活污水，而且由于高温烧结后重金属的固化作用，还能够避免重金属的二次污染问题，为城市生活污水的处理处置提供了一条可靠的出路。

3、随着我国经济的快速发展，对土地的需求越来越大，大量的工业、房产开发使耕地资源越来越紧张。粘土是制备砖和陶粒的重要原料，为了缓解日益紧张的耕地资源，近年来有许多大城市已经立法禁止使用粘土制砖。所以，河道底

泥用于制备底泥陶粒，能减少对耕地的开采破坏，对保护我国的耕地资源具有重要的意义。

4、河道底泥资源化制备的底泥陶粒可以作为生物膜的载体应用于污水处理中，对重金属、有机物和氨氮有一定的去除效果，具有广阔的应用前景。

## 第七章 结论与建议

### 7.1 结论

本文通过对河道底泥性能测定、河道底泥陶粒的制备及烧胀机理、底泥陶粒产品的性能及底泥陶粒产品的效益等方面的系统研究和综合分析,可得出以下结论:

1、通过对河道底泥性能测定发现,河道底泥样品的主要化学成分同普通粘土的成分比较接近,而且其中有机物含量较高,是一种可以利用的资源,这就为其资源化利用提供了前提。XRD测试表明底泥样品中含有伊利石、石英、高岭土和白云石等矿物成分,有利于原料的膨胀和底泥陶粒的烧成。底泥样品中浸出试验表明,底泥样品的浸出液中重金属浓度较高,但还没有达到危险废物的程度。

2、陶粒配合料的较佳化学组成范围是:  $\text{SiO}_2$ : 48%~70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10%~25%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3%~12%,  $\text{CaO} + \text{MgO}$ : 1%~12%,  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ : 2.5%~7.0%, 并且满足  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}) = 3.5 \sim 10$ 。

3、通过对底泥样品主要化学成分的分析,并结合要烧制出膨胀良好的陶粒产品,原料的化学组成必须满足的条件,确定了烧制底泥陶粒的辅助原料为广西白泥、脱水生活污水和粘结剂—3.5 模水玻璃。

4、以河道底泥、广西白泥、脱水生活污水和粘结剂为原料,通过正交试验确定了制备底泥陶粒的最佳工艺条件为:广西白泥添加量为20%,生活污水添加量为15%,粘结剂添加量为6%,烧成温度为1140℃,保温时间为9min。按试验确定的最佳工艺条件进行实验,所制备的底泥陶粒其比表面积  $3.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,堆积密度  $710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,表观密度  $1517 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,空隙率 53%,筒压强度在 3Mpa 以上,与同类产品相比具有比表面积大,堆积密度低,空隙率高的优点。本试验实现了对河道底泥的资源化利用,同时由于生活污水的加入,也为城市污水处理厂的污泥提供了一个很好的出路。

5、采用高真空扫描电子显微镜对自制的底泥陶粒表面和截面拍摄的照片发现:底泥陶粒的表面粗糙,且有较多孔隙和沟壑,内部孔隙多为微孔和中孔,大

孔较少。

6、底泥陶粒产品中重金属浸出液浓度低于《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中规定的最高允许排放浓度,且重金属浸出率非常低,说明经过高温烧结陶粒对重金属的固化效果很好,因此将其应用于水处理领域安全可靠,不会对环境造成二次污染。

7、底泥陶粒吸附性试验表明,将其用作水处理中的生物膜载体,其对污水中的有机物和  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除效果较好。

8、利用河道底泥制备底泥陶粒,较好的实现了经济效益、环境效益和社会效益的统一,开辟了一条河道底泥处理、处置和资源化利用的新途径。

## 7.2 建议

1、利用河道底泥制备底泥陶粒是一项很有意义的课题,目前只是试验室小试阶段的结论,应尽早扩大试验,研究如何将实验室小试阶段的工艺条件在工业化生产过程中实现,让其早日转化为生产力。

2、利用河道底泥为原料制备底泥陶粒过程中,会挥发发出一些有害气体,需想办法解决,防止二次污染的产生。

3、利用河道底泥制备底泥陶粒陶的整个工艺的经济成本有待在以后的扩大试验的基础上进行详细的分析。

## 参考文献

- [1] 贺宝根, 周乃最, 袁宣民. 底泥对河流的二次污染浅析. 环境污染与防治, 1999, 21(3):41-43
- [2] 曲久辉. 我国水体复合污染与控制. 科学对社会的影响. 2000, (1):36-40
- [3] 马梅, 童中华等. 乐安江水和沉积物样品的生物毒性评估. 环境化学, 1997, 16(2):167-171
- [4] 王化可, 李文达等. 富营养化水体底泥污染控制及生物修复技术探讨. 能源与环境, 2006, (1):14-18
- [5] Blum M, et al. Memu in water and sediment of Steam-boatCreek Nevada: Implications for stream restoration. J. Amer. Water Resour.Assoc., 2001, 37(4):795-804
- [6] Marls JL, etal. Monitoring of persistent orgnic pollutants(POPS): examples from Lake Vatter, Sweden. A MBIO, 2001, 30(8):545-551
- [7] 霍文毅, 黄风茹等. 河流颗粒物重金属污染评价方法比较研究地理科学, 1997, 17(1):81-86
- [8] 方宇翹, 漆德瑶. 苏州河的污染底泥评价. 上海环境科学, 1993,12(12): 27-21
- [9] 陈一中, 吴国毫等. 苏州河环境综合整治规划, 上海市环境保护科学研究院
- [10] 程宝国. 平原复式河道的清淤治理. 海河水利, 1998, (2):30-31
- [11] 金相灿沉积物污染化学. 1992年, 北京:中国环境科学出版社, 1-37
- [12] 张淑香, 宋立明等. 河道沉积物中铅形态分布及影响因素分析. 中国环境测, 1997, 13(1):9-11
- [13] 冯海艳, 李文霞等. 苏州城市河道底泥对磷酸盐的吸附与释放特征. 地学前沿, 2006, 13(1):113-118
- [14] 胡雪峰等. 上海市郊河流底泥氮磷释放规律的初步研究. 上海环境科学, 2001, 20(2):66-70
- [15] Donald J. Reish, Thomas V Gerlinger, etc. Efect of Marine Sediments Associated with the Orange County, California, Ocean Outfall on the Survival and Growth o Juvenile Neanthes arenaceodentata (Annelida: Polychaeta).

- Water Environment Research, 1999, 71 (7) :1268-1275
- [16] 陈慈美, 林月玲等. 沉积物二次污染对海域赤潮的影响. 海洋通报, 1991, 10 (5) :64-71
- [17] Foerstner, Ulrich. Ground water contamination and control. New York, Marcel Dekker, 1999: Contaminated Sediments as Carriers and Sources of Groundwater Pollution
- [18] Herman R. Feltz. Significance of bottom material data in evaluating water quality. Contaminants and sediments. Volume 1, Chapter 11, 271-287
- [19] USA EPA, Office of water. EPA's contaminated sediment management strategy. 1998
- [20] 唐迎洲, 阮晓红. 城区河道底泥修复技术探讨[J]. 北方环境. 2003, 28 (2) : 39-41
- [21] 李正最, 宁迈进, 李广源, 周北达. 洞庭湖环保疏浚生态系统恢复效益研究[J]. 水资源研究, 2004, 25 (1) :28-32
- [22] 孙跃平, 小仓宪治. 城市小型河流水质直接净化底方法. 环境导报, 1999, (6) :37-38
- [23] 贾海峰. 密云水库网箱养鱼区底泥残留物清除的设想及初步讨论[J]. 北京水利, 2003, (6) :29-32
- [24] 张锡辉. 水环境修复工程学原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 93-95
- [25] 陈华林、陈英旭. 污染底泥修复技术进展. 农业环境护. 2002, 21 (2) :179-182
- [26] Masanobu Ishikawa. Hajime Nishimura. Mathematica model of phosphate release rate from sediments considering the efect of dissolved oxygen in overlying water. Wat. Res. 1989, 23 (3) :351-359
- [27] 白晓慧, 杨万东, 陈华林, 等. 城市内河沉积物对水体污染修复的影响研究. 环境科学学报, 2002, 22 (5) :562-565
- [28] 林力, 杨惠芳. 生物整治技术进展. 环境科学, 1997, 18 (3) :67-71
- [29] M. Vidali. Bioremediation-An overview. Pure Appl. Chem. 2001, 73 (7) :1163 -1172
- [30] 孙铁珩, 周启星, 李培军. 污染生态学. 北京: 科学出版社, 2001, 348-376
- [31] Garbaciak SJ. etal. 1995. Field demonstrations of sediment treatment

- technologies by the USEPA S Assessment and Remediation of Contaminated Sediments(ARCS) program ASTM. 1293:145-154
- [32] Rock S A. Potential for phytoremediation of contaminated sediments. National conference on management and treatment contaminated sediments. 1997, EPA-625-R-98-001, 101-105
- [33] Aronstein BN. et al. 1993. Effect of a nonionic surfactant added to the soil surface on the biodegradation of aromatic hydrocarbons within the soil. Appl. Microb. Biotechnol, 39(3):386-390
- [34] Robin G, et al. 1999 Low aqueous solubility electron donors for the reduction of nitroaromatics in anaerobic sediments. I. Contaminated Hydrocarbon, 36:91-104
- [35] Paul R. Krause. The beneficial reuse of dredged material for upland disposal. 2000
- [36] G. Fred Lee, Anne Jones-Lee. Contaminated Dredged Sediment Disposal Criteria. Proceedings of the second International Conference on Dredging and Dredged Material Placement, 1994:121-129
- [37] 贺宝根, 周乃晨等. 苏州河底泥处理的合理措施. 上海师范大学学报, 1997, 26(4):54-61
- [38] 卢云涛, 滇池草海污染底泥疏挖及处置工程效益分析, 云南环境科学, 1998, 17(2):27-30
- [39] 夏治河. 上海市污染河道底泥处理研究[J]. 水利水电技术, 1995, (4):50-53
- [40] 朱广伟. 陈英旭. 王凤平. 周根娣. 景观水体疏浚底泥的农业利用研究[J]. 应用生态学报, 2002, 13(3):335-339
- [41] 朱广伟. 陈英旭. 周根娣. 疏浚底泥的养分特征及污染化学性质研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(3):311-317
- [42] 王玮、汪雅各. 苏州河底泥农田应用的试验研究. 农业环境保护, 1990, 9(2):1-5
- [43] Brad Carpenter. Renee Haltmeier. Charles Wilde. Dredged sediments disposal [J]. WATER ENVIRONMENT & TECHNOLOGY. 1997, 9(11):47-50
- [44] T Neville Burt, Michael P Dearnatey. Beneficial uses of dredged material principles and practice. Proceedings of the second International Conference on

- Dredging and Dredged Material Placement, 1994:631-643
- [45] Laura Johnson Sabat. Craig Vogr. Barry Holliday. Promoting dredged material as a Tesollrce[J]. Sea Technology, 2002, 43(8):47-52
- [46] 秦峰. 陈善平. 吴志超. 苏州河疏浚污泥作填埋场封场覆土的实验研究[J]. 上海环境科学. 2002, 21(3):163-167
- [47] 李幼萌. 纽约港利用疏浚泥浆的尝试[J]. 港工技术, 1998. (4)
- [48] 刘贵云, 姜佩华. 河道底泥资源化的意义及其途径研究. 东华大学学报, 2002, 28(2):33-36, 60
- [49] 薛世浩, 汪竹茂利用淤泥制砖的半工业性试验. 砖瓦, 1999, (3):21-25
- [50] 聂振海. 开发黄河淤泥大有可为. 中国建材, 1997, (10):41-42
- [51] J. H. Dijkink, K. J. Braber and R. F. Duzijn. Quality Improvement of River Sediment and Waster Water Treatment Sludge by Solidification And Immobilization. Waster Materials in Construction. Elsevier Science Publishers, 1991, 533-544
- [52] 王中平, 徐基璇. 利用苏州河底泥制备陶粒. 建筑材料学报, 1999, 2(2):176-181
- [53] 谢健. 利用海洋疏浚泥生产轻质陶粒的研究. 湛江海洋大学, 2004, 24(6):32-36
- [54] 黄德志, 何少先, 江映翔. 污水处理厂脱水污泥制作轻质陶粒添加剂的研究. 环境科学学报, 2000, 20(增刊):129-132
- [55] 范锦忠, 美国利用粉煤灰及城市淤泥工业淤渣生产轻集料情况介绍. 房材与应用, 2000, (1):32-33
- [56] 中国建筑材料科学研究院混凝土研究所等译. 国外轻骨料混凝土应用. 1982年, 北京:中国建筑工业出版社, 1-54
- [57] 黄德志, 何少先, 江映翔. 污水处理厂脱水污泥制作轻质陶粒添加剂的研究. 环境科学学报, 2000, 20(9):129-132
- [58] 高礼雄, 胡曙光, 丁庆军. 高强粉煤灰陶粒的研制及其混凝土试配. 桂林工学院学报, 2002, 22(2):171-173
- [59] 奕军. 试验设计的技术与方法. 1987年, 上海:上海交通大学出版社, 45-103
- [60] 辛益军. 方差分析与试验设计. 2002年, 北京:中国财政经济出版社, 257-298

- [61] 蔡显鄂, 项一非等. 物理化学实验(第二版). 高等教育出版社, 北京, 1993, 56-94
- [62] 董祐嵩. 颗粒粒度与比表面测定原理. 上海科学技术文献出版社. 上海, 1986, 45-98
- [63] Liu Gui-yun, Xi Dan-li. Measurement of surface area of ceramisite made from river sediment. *Journal of Dong Hua University*
- [64] 国家标准总局. 中华人民共和国国家标准. 《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431-1998). 北京: 中国标准出版社, 1998
- [65] 金良超, 正交试验设计与多指标分析, 北京: 中国铁道出版社, 1988, 8-20
- [66] 张明华. 煤研石陶粒的膨化机理及其研制. 吉林建材, 1999, (4): 8-14
- [67] 王根元. 陶粒球体剖析. 见: 范锦忠主编. 第五届全国轻骨料及轻骨料混凝土学术讨论会论文集. 沈阳: 房材与应用编辑部, 1997, 66-68
- [68] 李家驹主编. 陶瓷工艺学(上、下册). 2001年, 北京: 中国轻工业出版社, 57-143(上), 25-36(下)
- [69] 金士浩, 高积强等. 工程陶瓷材料. 2000年, 西安: 西安交通大学出版社, 15-106
- [70] 郭玉顺, 丁建彤, 木村薰. 结构轻骨料混凝土的现状与发展趋势. 混凝土, 2000, (9): 23-26
- [71] 高礼雄. 高强轻质粉煤灰轻集料的研究及应用: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学材料学院, 2002
- [72] 杨时元. 陶粒原料性能及其找寻方向的探讨. 建材地质, 1997, (4): 14-19
- [73] 迟培云, 张连栋, 钱强. 利用淤积海泥烧制超轻陶粒研究. 新型建筑材料, 2002, (3): 28-30
- [74] Riley, C. M., 1950. Relation of chemical process to the bloating clay. *J. Am. Ceram. Scission* 34 (4): 121-128
- [75] 王征, 郭玉顺. 粉煤灰高强陶粒烧胀规律的实验研究. 新型建筑材料, 2002, (2): 10-11
- [76] 赵连强, 王忠英. 粘土矿物在烧结粉煤灰陶粒中的应用. 湖北地矿, 1999, 13 (1): 41-47
- [77] 刘诗铮, 黄吉慧. 无烟煤单层滤料的应用. 给水排水, 2001, 27(7): 1-4

- [78] 徐旭, 谷月玲. 污泥硫化床焚烧产物的重金属排放特性研究. 环境工程, 1999, (6): 56-60
- [79] 江萍, 胡九成. 国产轻质球型陶粒用于曝气生物滤池的研究. 环境科学学 2002, 22(4): 459-464
- [80] 朱世文, 史本章, 程经华. 污泥颗粒吸附染料的研究. 污染防治技术, 2003, 16(3): 11-13
- [81] 王琳, 王宝贞. 饮用水深度处理技术. 化学工业出版社. 北京, 2002, 164-165, 216-227
- [82] 王士龙, 张虹等. 用陶粒处理含锌废水. 污染防治技术. 2002, 15(1): 23-24
- [83] 贾建军, 孙晓森, 于林平. 生物陶粒滤池-纤维球过滤工艺用于回用水试验研究. 山东科技大
- [84] 郑礼胜, 王士龙, 颜世柱. 用陶粒处理含镍废水的试验研究农业环境保护, 1999, 18(5):
- [85] Jih-Fen Kuo, James F. Stahl, Chin-lin Chen, Paul V. Bohler, Dual Role of Activated Carbon Process for Water Reuse Water Environment Research. 1998, Vol. 70, No. 2, March/April
- [86] 李良园. 上海发展循环经济研究. 2000, 上海: 上海交通大学出版社, 1-29
- [87] 范锦忠. 利用污泥生产节能型人造轻集料—陶粒. 新型墙材, 2004, (3): 25-28.
- [88] 高廷耀. 水污染控制工程. 北京: 高等教育出版社, 1999: 350

## 攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] 张国伟, 奚旦立. 河道底泥制备陶粒滤料的研究. 环保科技. (已收录, 将于2007年第一期发表)

## 致谢

本论文是在我的导师奚旦立教授的悉心指导下完成的。奚老师渊博的知识、敏捷的思维，诲人不倦、学无止境的治学态度，对事业的执著追求，对生活的乐观豁达，以及他高尚、正直的人格，将使我终生受益；在生活中，奚老师也同样给予我无微不至的关怀与照顾。奚老师教给我的不仅仅是知识，还有做人的道理。在论文完成之际，向奚老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

同时，感谢陈季华教授在试验过程中的悉心指导和生活上热忱的关心，陈老师严谨的治学作风、对后辈的谆谆教导、忘我的科研精神，使我受益匪浅。在以后的工作和学习中，我会以他们为榜样，勤恳踏实地工作和学习，不断提高自身的修养和内涵。

感谢东华大学环境学院实验室的老师们，特别是徐大同老师，在实验过程中给予的极大帮助；感谢环境学院的杨波老师、田晴老师、李方老师在试验过程中提供的帮助和支持。在此，向他们表示由衷的感激之情。

最后，我要特别感谢我的父母和我的爱人，他们是最坚强的后盾，在我研究生学习期间，他们给予我最无私的关心、鼓励与支持，我会永远铭记！

向在百忙之中抽出时间来审阅我论文的各位专家和老师致以深深的谢意。再次向关心和帮助过我的所有人表示衷心的感谢！