

城镇水系统研究与应用

俞江波, 彭斯涵, 郑明霞, 等. 河道底泥水热减量及重金属稳定化[J]. 净水技术, 2025, 44(4): 141–149.

YU J B, PENG S H, ZHENG M X, et al. Hydrothermal reduction of river sediment and stabilization of heavy metals [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(4): 141–149.

河道底泥水热减量及重金属稳定化

俞江波¹, 彭斯涵¹, 郑明霞¹, 李伟英², 张越¹, 董志强^{1,2,*}

(1. 中铁上海工程局集团市政环保工程有限公司, 上海 200436; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 【目的】为探究水热处理对河道底泥减量化及重金属稳定化的影响。【方法】文章以上海东引河河道底泥为试验对象, 运用水热试验、重金属总量和形态的测定、毒性浸出试验等方法, 研究了河道底泥在不同水热处理条件下的理化特性、重金属(锌、铜、铬、镉、镍、铅)的化学形态、生态毒性和浸出毒性, 并对底泥水热重金属稳定化机理作了可能的解释。【结果】在水热处理过程中, 底泥发生脱水、脱羟、脱羧、脱氨、芳构化等反应, 其 H/C 比值、O/C 比值及 pH 降低, 底泥的减量及稳定化效果提高; 同时, 底泥的孔隙度和比表面积增加、粒径减小利于底泥中水分的释放。水热处理后, 重金属的生物有效性组分减少并转化为更稳定的组分, 导致其环境态毒性和浸出毒性显著降低, 污染风险较低或无风险, 为后续底泥资源化利用提供了一定依据。【结论】(1) 水热温度为 260 ℃ 和反应时间为 3.0 h 有利于最大化剥离底泥中有机物, 有助于底泥的减量化和稳定化。(2) 水热处理促进了重金属在底泥固-液相中的迁移。(3) 水热处理促使底泥中以弱结合形态存在的重金属释放到液相后, 可能与液相中的阴离子通过沉淀、络合等作用形成更加稳定的矿物质, 同时底泥中的部分有机物质反应后产生的芳香基团与重金属生成强健化合物使其更加固定, 从而降低了底泥中重金属的生物有效性和生态毒性。

关键词 河道底泥 水热处理 重金属 减量化 稳定化

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)04-0141-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.04.017

Hydrothermal Reduction of River Sediment and Stabilization of Heavy Metals

YU Jiangbo¹, PENG Sihan¹, ZHENG Mingxia¹, LI Weiying², ZHANG Yue¹, DONG Zhiqiang^{1,2,*}

(1. Municipal Environmental Protection Engineering Co., Ltd. of CREC Shanghai Group, Shanghai 200436, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] In order to investigate the effect of hydrothermal treatment on the reduction and stabilization of heavy metals in river sediment, [Methods] this paper took the river sediment of Shanghai east diversion river as the test object, and investigated the physicochemical properties of the river sediment, the chemical forms of the heavy metals (zinc, copper, chromium, cadmium, nickel, and lead), the eco-toxicity and the leaching toxicity under the conditions of different hydrothermal treatments, and also elaborated on the mechanism of the sediment's hydrothermal heavy metal stabilization. [Results] During the hydrothermal treatment, the sediment undergoes dewatering, dehydroxylation, decarboxylation, deamination, and aromatization, and its H/C ratio, O/C ratio, and pH decrease, which improved the sediment reduction and stabilization effect; at the same time, the increase of the porosity and specific surface area of the sediment, and the decrease of the particle size facilitated the release of water from the sediment. After hydrothermal treatment, the bioeffective components of heavy metals were reduced and transformed into more stable components, [Results] resulting in a significant reduction of their environmental state toxicity and leaching toxicity, with low or no risk of

[收稿日期] 2024-07-15

[基金项目] 上海市青年科技启明星计划(23QB1406400)

[作者简介] 俞江波(1986—), 男, 高级工程师, 研究方向为土木工程, E-mail: yujiangbo01@crec.com。

[通信作者] 董志强(1990—), 男, 博士研究生, 研究方向为水环境治理, E-mail: 1710040@tongji.edu.cn。

contamination, which provided a certain basis for the subsequent resource utilization of the sediment. [**Conclusion**] (1) The hydrothermal temperature of 260 °C and the reaction time of 3.0 h are conducive to maximizing the stripping of organic matter in the sediment. (2) The hydrothermal treatment promotes the migration of heavy metals in the solid-liquid phase of the sediment. (3) The hydrothermal treatment promotes the release of heavy metals in the solid-liquid phase in weakly bound form to the liquid phase, which might form more stable minerals with the anions in the liquid phase through precipitation and complexation, and at the same time, the aromatic groups generated by the reaction of some of the organic materials in the sediment generated strong compounds with the heavy metals to immobilize them, thus decreasing the bioefficacy and eco-toxicity of the heavy metals in the sediment.

Keywords river sediment hydrothermal treatment heavy metal reduction stabilization

河道底泥含有锌 (Zn)、铜 (Cu)、铬 (Cr)、镉 (Cd)、镍 Ni、铅 (Pb) 等高生物毒性的重金属^[1-4], 这些重金属迁移至水和土壤中对生态环境及人体健康具有较大毒性风险^[5-8]。因此, 对河道底泥的减量及重金属稳定化研究具有十分重要的意义^[9-10]。

目前针对底泥修复主要分为原位修复技术和异位修复技术两大类。原位修复是通过物理、化学或生物技术手段直接对被污染的河道底泥进行修复; 异位修复是指利用物理法将底泥从河道中移出再进行相应处理。原位修复主要有原位覆盖、表层曝气、底泥洗脱、复合混凝沉淀、电催化氧化以及利用微生物修复等技术^[11-13], 由于底泥成分复杂, 需结合实际污染情况选择不同的修复技术以达到更好修复效果。因此, 寻求一种高效、普适、节能的修复技术是底泥修复的关注热点。

作为一种环境友好型技术, 水热法具有高效节能、操作简便等优点, 有良好的发展潜力^[12]。水热法是在相对较低的温度和较高的压力条件下, 以水为溶剂, 在密闭容器中进行的化学反应^[14]。水热可促进污泥干基溶解并提高污泥脱水性能, 实现污泥减量^[15]; 在水热过程中可杀灭污泥中的病原体 and 寄生虫, 使其达到稳定化。尤其值得注意的是, 水热处理能改变污泥中重金属的形态, 促使其由不稳定的弱结合态向稳定态转化, 实现污泥重金属的稳定化、无害化^[16-18]。如将水热法用于含重金属底泥中, 则可实现无外加药剂的稳定化处理, 以规避化学稳定药剂失效、稳定效果下降的问题。因河道底泥沉积物性质与市政污泥截然不同, 有必要进一步研究水热法处理河道底泥沉积物的减量化、重金属稳定效果及相关机理。

本研究拟开展水热处理对河道底泥理化性质的影响, 揭示底泥水热减量的主要机理, 探究水热处理过程中重金属的迁移行为及稳定化机理, 以期为底

泥水热减量及稳定化提供技术支撑, 为后续底泥土地利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用河道底泥取自上海市东引河河道。底泥经初步处理后, 放入冰箱 4 °C 冷藏保存。水热处理前, 将部分河道底泥通过离心分离和冷冻干燥后, 进行物化性质分析。原底泥理化性质及重金属质量分数如表 1 所示。

表 1 原底泥的理化性质及重金属质量分数
Tab. 1 Heavy Metals Mass Fraction and Properties of Original River Sediment

参数	数值
pH 值	7.25
Zn/(mg·kg ⁻¹)	431.08
Cu/(mg·kg ⁻¹)	125.02
Cr/(mg·kg ⁻¹)	119.92
Cd/(mg·kg ⁻¹)	7.06
Ni/(mg·kg ⁻¹)	80.89
Pb/(mg·kg ⁻¹)	94.68

1.1.1 水热试验及产物

水热处理试验步骤如下: 取 60 g 河道底泥 (含水率约为 85%) 装入 YZHR-100 mL 的水热反应釜中, 将底泥分别加热到 180、200、220、240、260、280 °C。加热到设定温度后, 分别维持 0.5、1.5、3.0、4.5、6.0 h 和 7.5 h。将水热釜自然冷却至室温后, 打开反应釜, 取出固、液混合物进行抽滤, 收集过滤后的固态产物和液态产物。底泥水热固态产物置于 105 °C 烘箱中加热 12 h 后放入干燥皿待用。液态产物为水热液, 置于 4 °C 冰箱中冷藏待测。将原底泥用 RS 表示, 原底泥滤液用 RL 表示。水热后的固态产物以 HS 表示, “HS-水热温度-水热时间”表示不同条件下的底泥水热固态产物。水热后的液态产物水热液以 HL 表示, “HL-水热温度-水热时间”

表示不同条件下的底泥水热液态产物。例如:HS-180-3,代表河道底泥水热处理 180 ℃、3.0 h 时得到的底泥水热固态产物;HL-180-3,代表河道底泥水热处理 180 ℃、3 h 得到的水热液态产物。

1.1.2 样品处理与分析

将干燥后的原底泥和底泥水热固态产物进行研磨,经 0.27 mm 筛孔筛滤后装入密封袋,并保存于干燥皿中待用。元素分析仪用于表征、测定原底泥和底泥水热固态产物中元素(C、H、N)含量。使用马弗炉在 600 ℃ 条件下灼烧底泥,以测定原底泥及底泥水热固态产物中灰分含量,O 元素含量通过差量法计算得到,即式(1)。利用 Nicolet550 型傅立叶红外光谱仪(尼科莱特,美国)测定原底泥和底泥水热固态产物所含化学官能团。采用比表面积测试法测定原底泥及底泥水热固态产物的比表面积。利用扫描电子显微镜表征原底泥及底泥水热固态产物的表面形貌结构。

$$m_o = 100\% - m_c - m_H - m_N - m_{灰} \quad (1)$$

其中: m_o ——O 元素的质量分数;

m_c ——C 元素的质量分数;

m_H ——H 元素的质量分数;

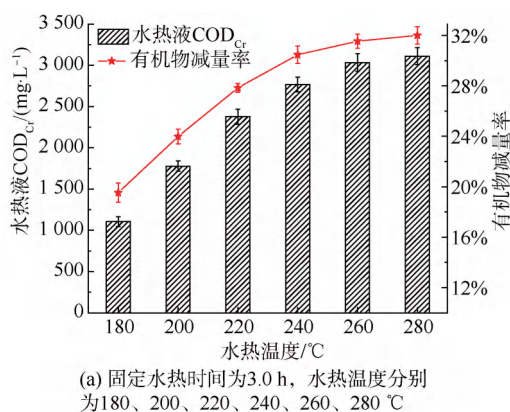
m_N ——N 元素的质量分数;

$m_{灰}$ ——灰分的质量分数。

1.2 试验方法

1.2.1 重金属总量和形态的测定

采用酸消解法测定原底泥和底泥水热固态产物



(a) 固定水热时间为3.0 h, 水热温度分别为180、200、220、240、260、280 ℃

中重金属 Zn、Cu、Cr、Cd、Ni 和 Pb 的总量。采用修正的形态顺序提取法(BCR)四步提取法测定原底泥和底泥水热固态产物中重金属 Zn、Cu、Cr、Cd、Ni 和 Pb 的形态。BCR 法对重金属组分的顺序萃取包括以下几个步骤:可交换组分或酸溶组分(T1)、可还原组分(T2)、与有机物和硫化物结合的可氧化组分(T3)和与晶格结合的残渣组分(T4)。用电感耦合等离子体质谱仪(Thermo Scientific iCAP Q, 美国)测定消解液中的重金属浓度。

1.2.2 毒性浸出试验

采用毒性测试法测定底泥重金属的浸出浓度。以冰醋酸溶液作为重金属的浸取液,对原底泥及底泥水热固态产物进行毒性特征浸出试验。将原底泥及底泥水热固态产物与浸出液混匀后放置在 LCD 数控旋转混匀仪上,以 30 r/min 的速度摇晃 18 h。浸出程序结束后,过滤取上清液,过 0.45 μm 滤膜后采用电感耦合等离子体质谱仪测定重金属的含量。

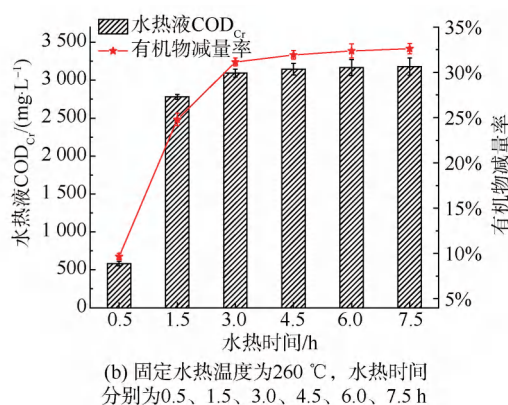
1.2.3 数据分析

为保证试验所得数据的准确性,所有分析过程所得数据均采用 3 次重复测定,以避免随机误差。采用均值和误差棒绘图。

2 结果与讨论

2.1 水热温度和时间对底泥理化特性的影响

图 1 表示不同水热时间和水热温度对水热液 COD_{Cr} 和底泥有机物减量率的影响。



(b) 固定水热温度为260 ℃, 水热时间分别为0.5、1.5、3.0、4.5、6.0、7.5 h

图 1 水热条件对底泥中有机物减量率和水热液中 COD_{Cr} 的影响

Fig. 1 Effects of Hydrothermal Conditions on Reduction Rate of Organic Matter in River Sediment and COD_{Cr} in Hydrothermal Fluid

由图 1(a)可知,水热液 COD_{Cr} 随着水热温度的升高而不断增大,其变化趋势与有机物减量率基本

相同,当水温达到 260 ℃ 时,有机物含量变化趋于平缓,说明最佳水热温度为 260 ℃。由图 1(b)可知,

随水热时间的延长,底泥中有机物减量率和水热液 COD_{Cr} 均不断增大,水热 3.0 h 后,底泥中有机物质量相比于水热前减少了 31.1%,而底泥水热液相中 COD_{Cr} 增至 3 093 mg/L。但当时间进一步延长时,两者的变化均趋于平缓,说明底泥中有机物的水解

已经达到了平衡状态,减量程度难以升高,综合考虑能耗与成本问题,最大化剥离底泥中有机物的最佳水热时间为 3.0 h。

原底泥和不同水热条件下获得的底泥水热固态产物的理化特性如表 2 所示。

表 2 原底泥及底泥水热固态产物的理化特性
Tab. 2 Properties of Original River Sediment and Hydrothermal Solid Products

参数	RS	HS-180-3	HS-220-3	HS-260-3	HS-260-0.5	HS-260-6
C 质量分数	3.25%	2.69%	2.37%	2.33%	3.16%	2.32%
H 质量分数	1.06%	0.85%	0.74%	0.71%	1%	0.69%
N 质量分数	0.15%	0.08%	0.07%	0.06%	0.12%	0.06%
O 质量分数	2.34%	1.65%	1.45%	1.24%	2.02%	1.2%
灰分	92.2%	93.73%	94.37%	94.66%	92.7%	94.73%
O/C	0.54	0.46	0.46	0.4	0.48	0.39
H/C	3.91	3.79	3.75	3.66	3.8	3.57
pH 值	7.25	6.63	6.57	6.39	6.69	6.31

由表 2 可知,随水热温度和时间的增加,底泥水热固态产物中的 C、H、O、N 含量及 O/C 值、H/C 值均不断下降,可能是水热反应过程中发生脱水和脱羧反应导致,从而表现出较高的芳香性和较强的碳化作用,有利于底泥的脱水减量。

2.2 原底泥及底泥水热固态产物的官能团变化

图 2 为原底泥及水热最佳条件(260 ℃、3.0 h)下的底泥水热固态产物的红外光谱图。

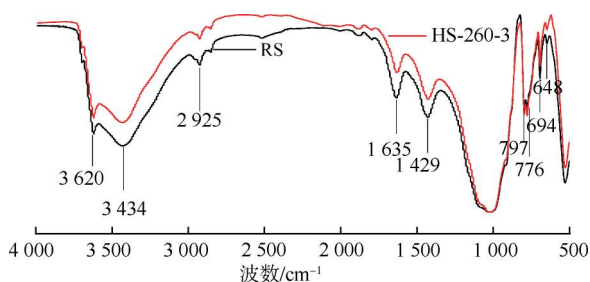


图 2 原底泥和水热 260 ℃、3.0 h 得到的底泥水热固态产物的红外光谱图

Fig. 2 Infrared Spectra of Hydrothermal Solid Products of Original Sediment and Sediment Obtained by Hydrothermal Heating at 260 ℃ for 3.0 h

由图 2 可知,与原底泥相比,底泥水热固态产物在 3 620 cm^{-1} 的醇类、酚类的 O—H 伸缩振动吸收峰,以及 3 434 cm^{-1} 的酰胺类、亚胺类的 N—H 伸缩振动吸收峰,1 429 cm^{-1} 处的羧酸类的 O—H 面内变形振动吸收峰,相对强度在底泥水热固态产物中均出现了减弱趋势。这说明水热造成了底泥中碳水

化合物(—OH)、蛋白质(—NH)、脂肪酸(—COOH)等物质的分解,以及其他有机物的脱羟、脱羧、脱氮等作用,使得底泥中一些不稳定的物质被分解、溶入液相中,使底泥倾向稳定化。

2.3 原底泥及底泥水热固态产物的形貌特征

图 3 为原底泥及水热最佳条件(260 ℃、3.0 h)下的底泥水热固态产物的扫描电镜(SEM)图。

由图 3 可知,原底泥表面结构呈扁平状态,水热后底泥水热固态产物的孔隙度增加,并呈现一定程度的破碎,使粒径变小。同时,采用比表面积测试法测得上述 2 个样品的比表面积分别为 12.648 m^2/g 和 32.616 m^2/g ,与 SEM 观察结果一致。孔隙度和比表面积增大、粒径变小利于底泥中水分的释放。

2.4 重金属在固-液相之间的再分配

水热处理前后底泥液-固相中重金属的浓度如图 4 所示。

由图 4(a)可知,经水热处理后底泥中有一定量的重金属释放或者溶入到底泥水热液相中,但底泥液相中重金属的量均不超过每种重金属总量的 1%。结果表明,水热过程对底泥中重金属具有一定的溶出作用。

由图 4(b)可知,随着水热温度和时间的增加,底泥水热固相中的重金属浓度呈现增长趋势。一方面是因为大部分重金属主要残留在底泥固相中,另一方面是因为水热处理过程中有机质的水解,导致

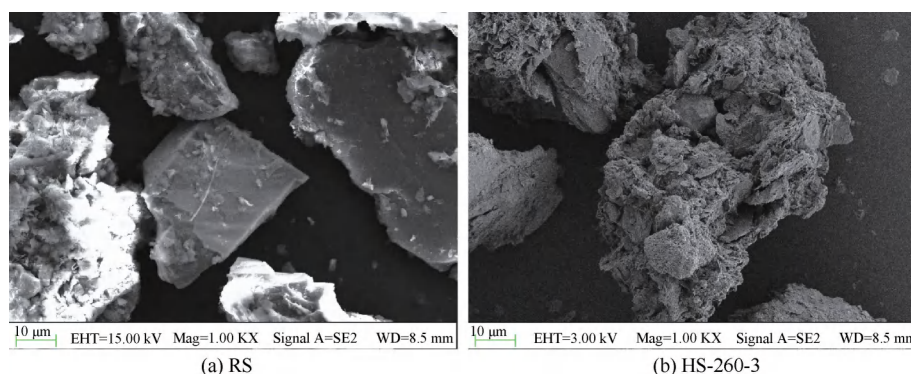


图 3 原底泥及水热 260 °C、3.0 h 得到的底泥水热固态产物的扫描电镜图
Fig. 3 Scanning Electron Microscope Images of Original Sediment and Hydrothermal Solid Products of Sediment Obtained by Hydrothermal 260 °C for 3.0 h

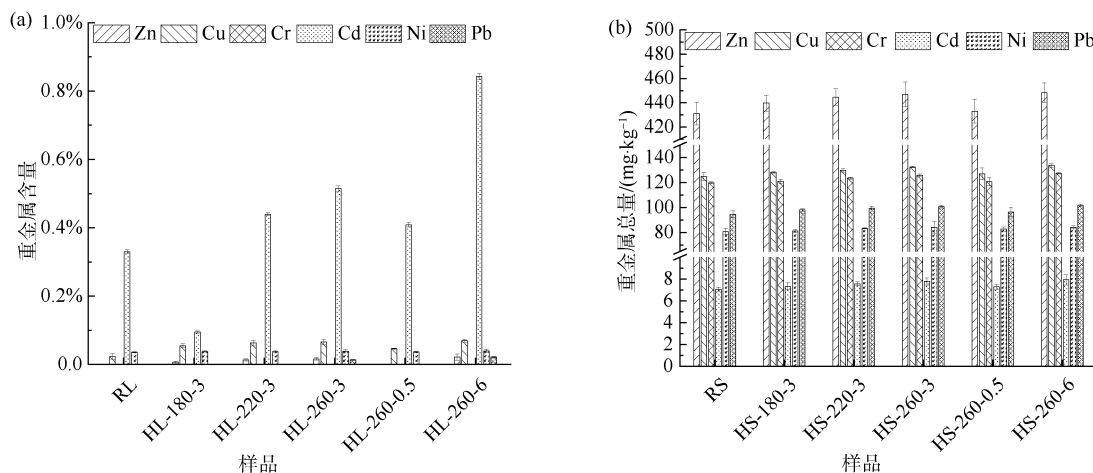


图 4 水热处理后重金属在 (a) 底泥液相; (b) 底泥固相之间的再分配
Fig. 4 Redistribution of Heavy Metal between (a) Sediment Liquid Phase; (b) Sediment Solid Phase after Hydrothermal Treatment

重金属等无机物质的相对含量上升,呈现富集增强效应。

2.5 水热处理过程中重金属化学形态的含量变化

原底泥、底泥水热固态产物中重金属的 BCR 可提取的化学形态含量如图 5 所示。

如图 5 所示,水热处理后底泥中 Zn 的形态由弱结合态向相对稳定态转化,且水热温度和时间的增加导致生成的底泥水热固态产物中 Zn 的稳定性提高。

底泥中 Cu 的 T3 态占比最高(约为 47%),其次是 T4 态(约为 31%)。Cu 在该组分中的高稳定性和低迁移率可能是由于原底泥中 Cu 与有机复合物形成了强键。水热处理后,Cu 由 T1 态和 T2 态向 T3 态转化并被固定,T4 态重金属的比例基本不变。因此,随着水热温度和时间的增加,底泥中稳定组分

的比例显著增加。这些结果与之前的研究结果一致,即 Cu 可能与强有机配体有关,并包含在生物利用度和流动性潜力较小的矿物中。

Cr 的 T1 态重金属所占比例没有明显的改变, T3 态重金属的比例下降,而 T2 及 T4 态重金属的比例均有一定程度的增加。虽然 T2 态重金属比例的上升对底泥的稳定化是不利的,但随着水热温度和时间的增加,T4 态重金属比例的增长程度要明显高于 T2 态。因此,水热处理对 Cr 仍具有一定的稳定化作用。

Cd 的 T1 及 T2 态重金属的比例降低,从而使 T3 及 T4 态重金属的比例明显增加。因此,水热处理后 Cd 从不稳定态转化成稳定态,水热温度越高和水热时间越长,Cd 的稳定化趋势越明显。

对于重金属 Pb,水热处理导致 T1、T2 及 T3 态

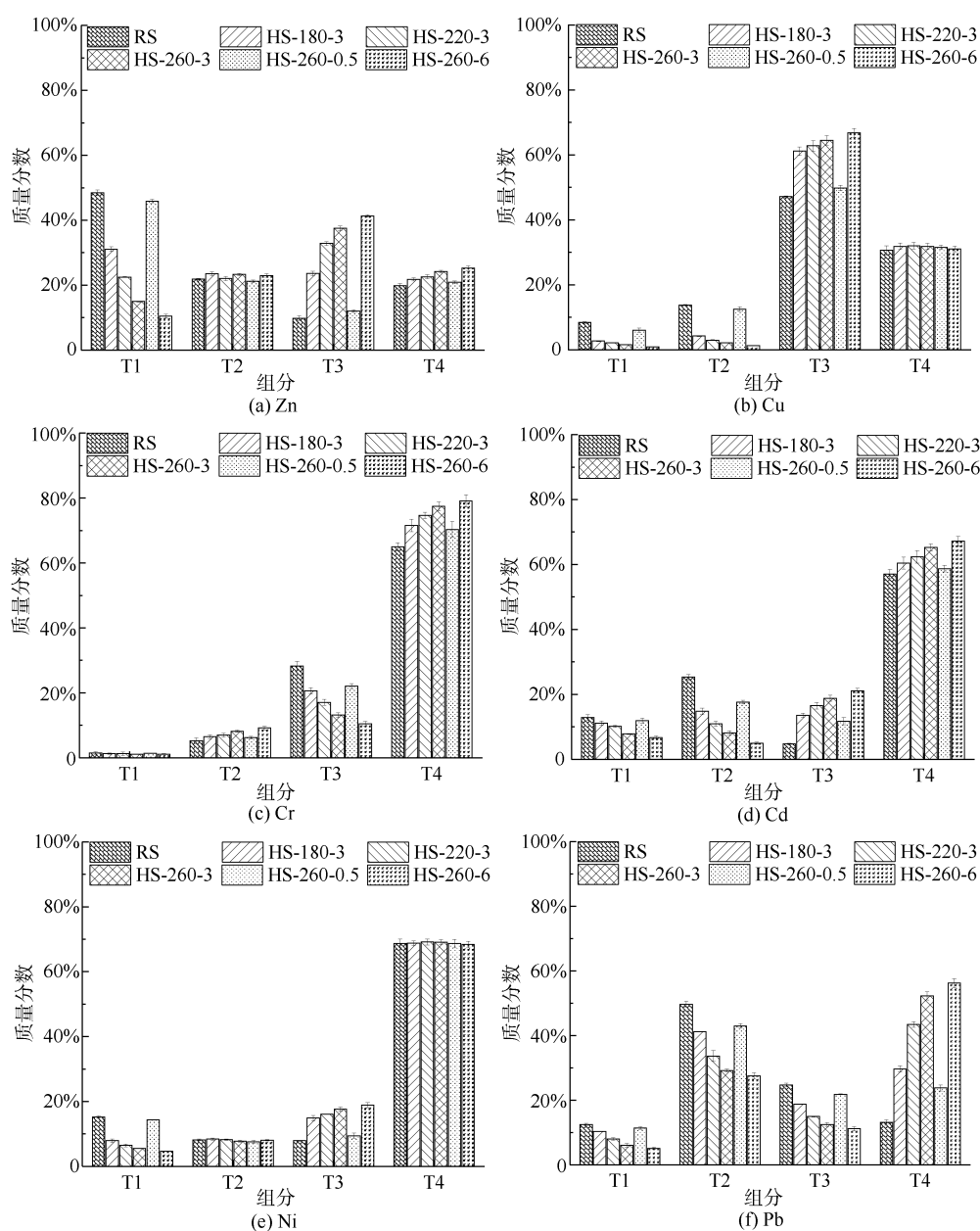


图5 原底泥及底泥水热固态产物中重金属的化学形态变化

Fig. 5 Changes of Chemical Morphology of Heavy Metal in Original Sediment and Hydrothermal Solid Products

重金属的比例均有明显的下降, T4 态重金属的比例大幅上升, 水热温度越高和水热时间越长, T4 态重金属占比越大, Pb 的稳定性也越强。这表明水热对底泥中 Pb 具有较强的稳定化作用, 能明显降低其生物可利用性。

对于重金属 Ni 而言, 占比最大的 T4 态重金属在水热前后未有明显变化, 仅有少量的 T1 态重金属转化为了 T3 态重金属。这表明水热对 Ni 的稳定化并不显著, 水热温度及水热时间对形态变化的影

响较小。

总体而言, 水热过程导致底泥中重金属的生物可利用部分 (T1 和 T2) 的比例显著下降, 而稳定部分 (T4) 显著增加。结果表明, 经水热处理后, 重金属的生物利用度显著下降, 重金属在底泥中更加稳定。水热处理对重金属不稳定组分 (T1 和 T2) 向相对稳定组分 (T3) 和稳定组分 (T4) 的转化有显著影响, 且温度越高或时间越长, 稳定化程度越明显。

2.6 重金属的浸出毒性

重金属的环境风险与其浸出特性和浸出毒性密切相关。毒性特征浸出过程中可浸出的重金属对植物和土壤具有直接毒性。原底泥和底泥水热固态产物中重金属浸出浓度如表 3 所示,底泥经水热处理后,6 种重金属的浸出浓度均有一定程度的下降,且水热温度越高或水热时间越长,下降幅度越大。其中,Zn、Cu、Ni 及 Pb 的浸出浓度也有不同程度的降

低而低于国际标准限值。而 Cr 和 Cd 在未水热前,浸出浓度就已达到了国际标准限值,经水热处理后,亦有一定程度的降低。综上,底泥在 260 ℃ 下水热 6 h 后,各种重金属的浸出率均未超过允许浓度限值,同时浸出浓度变化也与底泥中重金属的 RS 值变化基本一致,进一步证明水热处理能有效降低底泥中重金属环境风险,使其趋向于稳定化,减小对环境及人体的危害。

表 3 原底泥及底泥水热固态产物中重金属的浸出浓度
Tab. 3 Leaching Concentrations of Heavy Metal in Original Sediment and Hydrothermal Solid Products

项目	Zn/(mg·kg ⁻¹)	Cu/(mg·kg ⁻¹)	Cr/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Ni/(mg·kg ⁻¹)	Pb/(mg·kg ⁻¹)
RS	163.72±5.21	3.45±0.07	0.51±0.01	0.44±0.02	9.60±0.05	5.58±0.07
HS-180-3	102.37±1.96	1.40±0.02	0.45±0.01	0.38±0.01	2.34±0.03	2.00±0.06
HS-220-3	72.47±3.23	0.74±0.01	0.42±0.02	0.28±0.01	1.67±0.03	0.91±0.03
HS-260-3	38.69±2.91	0.62±0.01	0.36±0.01	0.20±0.01	1.12±0.02	0.84±0.02
HS-260-0.5	148.30±1.96	2.51±0.03	0.49±0.02	0.40±0.01	8.57±0.04	3.60±0.08
HS-260-6	22.90±1.47	0.55±0.01	0.34±0.01	0.18±0.01	0.87±0.02	0.66±0.01
国际标准限值	25	1	5	0.5	1	5

2.7 重金属稳定化机理推测

原底泥滤液及底泥水热液相部分离子的浓度如

表 4 所示。

表 4 原底泥滤液及底泥水热液相部分盐分离子的浓度
Tab. 4 Concentrations of Salt Ions in Filtrate of Original Sediment and Hydrothermal Liquid Products

样品	氨氮/(mg·L ⁻¹)	K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)
RL	21.12±0.18	9.72±0.19	20.53±0.66	27.22±1.15	3.23±0.13
HL-180-3	88.78±0.73	24.52±0.84	43.35±0.98	38.74±0.54	4.78±0.09
HL-220-3	119.76±0.54	26.27±1.18	59.98±2.11	40.44±0.61	6.45±0.15
HL-260-3	142.57±2.66	28.31±2.21	62.72±2.65	41.20±2.12	9.08±0.10
HL-260-0.5	32.34±0.97	14.43±0.71	23.92±0.38	30.78±0.35	5.69±0.17
HL-260-6	143.82±1.43	29.72±1.63	63.09±2.34	41.61±0.77	9.28±0.28

由表 4 可知,随着水热温度和时间的增加,液相中盐分离子的含量大幅度增加,加剧底泥上吸附位点的竞争,导致部分弱结合态的重金属解析后进入液相。同时,水热处理过程对重金属的溶出作用也促进了该重金属在底泥中的迁移,为其与液相中的阴离子通过沉淀、络合等作用形成更稳定的矿物提供了机会。

由红外光谱分析(图 2)可知,水热处理导致底泥含氧官能团(—OH、—COOH)的脱除,重金属通过—OH 和—COOH 吸附到有机物上的能力被严重破坏而释放进入液相中,然后通过络合、沉淀或其他方式最终固定在矿物质中^[19-22],即实现重金属从不

稳定态(T1、T2)向稳定态(T3、T4)转化,最终达到底泥中重金属稳定化。

此外,重金属稳定化的一个可能的原因是,水热处理使得底泥中部分有机物质(烷烃、环烃等)发生芳构化反应后产生芳香基团,产生的芳香基团与部分溶出的重金属或底泥中的重金属结合后生成强键化合物,并最终被固定在矿物质中^[23]。

3 结论

本研究证明了水热处理在东引河河道底泥减量及降低底泥重金属的生物有效性和生态毒性方面的重要作用,并对底泥水热重金属稳定化机理作了解释。主要结论总结如下。

(1) 水热温度为 260 ℃ 和反应时间为 3.0 h 有利于最大化剥离底泥中有机物,有助于底泥的减量化和稳定化。在水热处理过程中,底泥发生脱水、脱羟、脱羧、脱氨、芳构化等反应,其 H/C、O/C 比值及 pH 降低,底泥的减量及稳定化效果提高。同时,底泥的孔隙度和比表面积增大、粒径减小利于底泥中水分的释放。

(2) 水热处理促进了重金属在底泥固-液相中的迁移。水热处理后,底泥中重金属的生物有效性组分减少并转化为更稳定的组分,导致其环境态毒性和浸出毒性显著降低,污染风险较低或无风险,为后续底泥绿化土地利用等提供了一定依据。

(3) 水热处理促使底泥中以弱结合形态存在的重金属释放到液相后,可能与液相中的阴离子通过沉淀、络合等作用形成更加稳定的矿物质,同时底泥中的部分有机物质反应后产生的芳香基团与重金属生成强健化合物使其更加固定,从而降低了底泥中重金属的生物有效性和生态毒性。

参考文献

- [1] 石苗. 渭河陕西段底泥释放规律及其对水质的影响研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2016.
SHI M. Shaanxi section of weihe river sediment releasing regularity and its influence on water quality reserach[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2016.
- [2] 都正良, 吴振元, 刘正雄, 等. 河湖疏浚底泥处理处置与资源化利用技术进展及展望[J]. 安全与环境工程, 2024, 31(2): 248-259.
DU Z L, WU Z Y, LIU Z X, et al. Advances and prospects in technology for treatment, disposal and resource utilization of river and lake dredged sediments[J]. Safety and Environmental Engineering, 2024, 31(2): 248-259.
- [3] 田志海. 河道底泥重金属污染特征及治理措施研究[J]. 当代化工, 2023, 52(12): 2906-2910.
TIAN Z H. Study on characteristics and control measures of heavy metal pollution in river sediment[J]. Contemporary Chemical Industry, 2023, 52(12): 2906-2910.
- [4] 商丹丹. 化学淋洗方法处理城市河道污染底泥试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
SHANG D D. Experimental sudy on chemical washing treatment for urban river contaminated sediment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [5] 周天, 陈舸, 徐煜娇, 等. 城市河道黑臭水体污染治理技术初探[J]. 广州化工, 2017, 45(22): 117-119.
ZHOU T, CHEN G, XU Y J, et al. Study on pollution treatment technology on black and odorous water in urban river[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(22): 117-119.
- [6] 田启国, 李晓光, 李国文, 等. 重金属污染底泥稳定化修复药剂研究进展[J]. 江西农业学报, 2020, 32(8): 96-102.
TIAN Q G, LI X G, LI G W, et al. Research progress in stabilizing remediation agents for heavy metal contaminated sediment[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2020, 32(8): 96-102.
- [7] 时浩南, 梅琨, 王新宇, 等. 不同空间尺度下温瑞塘河流域土地利用对水体底泥重金属的影响[J/OL]. 水生态学杂志, 1-12[2024-05-07]. <https://doi.org/10.15928/j.1674-3075.202306280176>.
SHI H N, MEI K, WANG X Y, et al. Impacts of land use on heavy metals in water substrate at different spatial scales in the Wenruitang River Basin[J/OL]. Journal of Water Ecology, 1-12[2024-05-07]. <https://doi.org/10.15928/j.1674-3075.202306280176>.
- [8] 张冰烨, 孙妍晗, 朱茜茜, 等. 复合固化底泥稳定性试验研究[J]. 清洗世界, 2024, 40(4): 76-78.
ZHANG B Y, SUN Y H, ZHU X X, et al. Experimental study on the stability of composite cured mud[J]. Cleaning World, 2024, 40(4): 76-78.
- [9] 温达文, 万发, 李海峰, 等. 疏浚底泥脱水固化利用及重金属修复研究现状[J]. 广东水利水电, 2023(12): 52-57.
WEN D W, WAN F, LI H F, et al. Research status of dehydration, solidification, utilization and heavy metal remediation of dredged sediment[J]. Guangdong Water Resources and Hydropower, 2023(12): 52-57.
- [10] 黄翌, 熊钰, 马天跃, 等. 固化底泥的重金属形态分布与生态风险评价[J]. 湖北理工学院学报, 2023, 39(6): 18-21.
HUANG Y, XIONG Y, MA T Y, et al. Speciation distribution and ecological risk assessment of heavy metals in solidified sediment[J]. Journal of Hubei Polytechnic University, 2023, 39(6): 18-21.
- [11] 张春娜, 张新山, 郭庆良. 浅谈河道底泥污染类型及修复技术[J]. 山东水利, 2024(6): 61-63.
ZHANG C N, ZHANGX S, GUO Q L. Brief discussion on the sediment pollution types and remediation techniques in river channels[J]. Shandong Water Resources, 2024(6): 61-63.
- [12] 陈仁杰, 董滨, 戴晓虎. 水热技术在污泥无害化处理中的应用及展望[J]. 环境工程, 2023, 41(9): 201-209.
CHEN R J, DONG B, DAI X H. Overview and prospect on application of hydrothermal treatment on sewage sludge harmless[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(9): 201-209.
- [13] 孙苏阳. 河、湖底泥重金属水热稳定化研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
SUN S Y. Stabilization of heavy metals of river and lakesediment by hydrothermal treatment[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [14] 全坤, 谢加才, 聂凡, 等. 水热法耦合低温干化处理脱水污泥[J]. 天然气工业, 2021, 41(4): 153-9.
TONG K, XIE J C, NIE F, et al. Treatment of dehydrated oily

- sludge by hydrothermal coupled low temperature drying [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(4): 153-9.
- [15] SUÁREZ-IGLESIAS O, URREA J L, OULEGO P, et al. Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review [J]. Science of the Total Environment, 2017, 584/585: 921-934. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.140.
- [16] 丁付革,周正兵,甘雁飞. 柠檬酸催化强化疏浚底泥水热减量机理研究[J]. 中国港湾建设, 2023, 43(7): 78-83.
DING F G, ZHOU Z B, GAN Y F. Mechanism of citric acid catalyzed enhanced hydrothermal reduction of dredged mud [J]. China Harbour Engineering, 2023, 43(7): 78-83.
- [17] 张剑桥,何欣月,宁兹功,等. 液相循环水热法污泥减量及资源化利用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2023, 55(6): 33-38.
ZHANG J Q, HE X Y, NING Z G, et al. Sludge reduction and resource utilization based on hydrothermal process with processing liquid recycling[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2023, 55(6): 33-38.
- [18] 张会文,代晓炫,姜伟,等. 市政污泥的水热反应减量及水分赋存形态研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(7): 96-100.
ZHANG H W, DAI X H, JIANG W, et al. Reduction and water forms of municipal sludge treated by hydrothermal reaction [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(7): 96-100.
- [19] HUANG H J, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Quantitative evaluation of heavy metals pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge [J]. Bioresour Technol, 2011, 102(22): 10346-10351.
- [20] WANG X D, CHI Q Q, LIU X, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge [J]. Chemosphere, 2019, 216: 698-706. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.189.
- [21] 郑楚鹏. 基于水热碳化的市政污泥品质提升与重金属稳定化的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
ZHENG C P. Study on quality improvement and heavy metals stabilization of sewage sludge based on hydrothermal carbonization [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [22] 方庭环. 河道底泥水热处理减量及稳定化研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
FANG T G. Research on the reduction and stabilization of river bottom sediment hydrothermal treatment [D]. Shanghai: Donghua University, 2020.
- [23] HARVEY O R, HERBERT B E, RHUE R D, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption-microcalorimetry [J]. Environment Science Technology, 2011, 45(13): 5550-5556.

(上接第 125 页)

- [13] 谭杰,董滨,戴晓虎. 温度对生物膜—活性污泥复合工艺硝化特性及硝化菌种群的影响[J]. 净水技术, 2016, 35(2): 21-25.
TAN J, DONG B, DAI X H. Influence of temperature on nitrification characteristics and nitrifying bacteria community in integrated fixed film-activated sludge process [J]. Water Purification Technology, 2016, 35(2): 21-25.
- [14] 李世文,王胜渊,于林静,等. 基于 MBBR 工艺的北方某污水厂运行效果及氮磷去除机理分析[J]. 净水技术, 2022, 41(9): 86-95.
LI S W, WANG S Y, YU L J, et al. Mechanism analysis of nitrogen and phosphorus removal in north WWTP based on MBBR process [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(9): 86-95.
- [15] 郝晓地,孙思辈,李季,等. 污水处理过程水温变化模型构建与验证[J]. 环境科学学报, 2022, 42(12): 1-11.
HAO X D, SUN S B, LI J, et al. Establishing and verifying a temperature model for the process of wastewater treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(12): 1-11.
- [16] 中华人民共和国住房和城乡建设部,国家市场监督管理总局. 建筑给水排水设计标准: GB 50015—2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Design standard for building water supply and drainage: GB 50015—2019 [S]. Beijing: China Planning Press, 2019.
- [17] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 民用建筑供暖通风与空气调节设计规范: GB 50736—2012[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Code for design of heating ventilation and air conditioning of civil buildings: GB 50736—2012 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2012.
- [18] 魏小涵,毕学军,尹志轩,等. 温度和 DO 对 MBBR 系统硝化和反硝化的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(2): 612-618.
WEI X H, BI X J, YIN Z X, et al. Effects of temperature and dissolved oxygen on nitrification and denitrification in MBBR system [J]. China Environmental Science, 2019, 39(2): 612-618.
- [19] 刘丽娅,刘丹丹,莫华荣,等. 城镇污水生物脱氮除磷研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(3): 49-59.
LIU L Y, LIU D D, MO H R, et al. Research progress of biological nitrogen and phosphorus removal in municipal wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(3): 49-59.