



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108905960 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201810815037.8

C02F 101/20 (2006.01)

(22) 申请日 2018.07.23

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108905960 A

CN 106186341 A, 2016.12.07

CN 204491518 U, 2015.07.22

CN 102745872 A, 2012.10.24

(43) 申请公布日 2018.11.30

CN 106400095 A, 2017.02.15

CN 104891892 A, 2015.09.09

(73) 专利权人 山东建筑大学
地址 250101 山东省济南市临港开发区凤鸣路

CN 106669598 A, 2017.05.17

CN 107073439 A, 2017.08.18

CN 107445422 A, 2017.12.08

(72) 发明人 张彦浩 王宇辰 张志斌 曹国勋
邢梦龙 林建伟 朱广伟 张向阳

US 2008302104 A1, 2008.12.11

(74) 专利代理机构 济南日新专利代理事务所
(普通合伙) 37224

李佳等.“镧改性沸石改良太湖底泥的磷吸附特征”.《生态与农村环境学报》.2013,第29卷(第4期),

代理人 王书刚

陈溪.“改性红辉沸石的制备及对重金属镉吸附性能的研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2016,(第05期),

(51) Int. Cl.

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

审查员 朱雅光

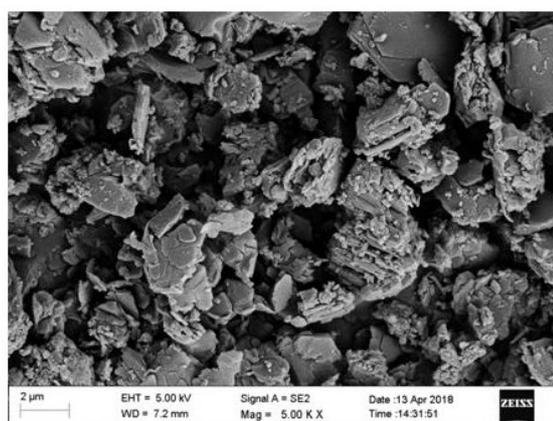
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法

(57) 摘要

一种利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法,包括以下步骤:(1)制备基于沸石改性的吸附稳定固化剂,①将斜发沸石破碎、研磨和筛分,②将颗粒沸石高温处理,③将沸石置于NaOH溶液中处理,④将沸石置于氯化镧溶液处理,⑤得到基于沸石改性的吸附稳定固化剂;(2)利用基于沸石改性的吸附稳定固化剂对Cu污染河道进行治理修复,①对河道污染水体的吸附治理,②对污染河道底泥进行疏浚及固化处理,③通过生态保护坡修复疏浚污染底泥。该方法对天然沸石进行高温改性、NaOH改性及稀土镧改性等处理,制备基于沸石改性的吸附稳定固化剂,可结合河道边坡整治及河道景观改造一起进行综合整治,治理效果好、操作简单、与环境相容性好。



CN 108905960 B

1. 一种利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 制备基于沸石改性的吸附稳定固化剂:

①将斜发沸石通过破碎、研磨和筛分,过35-18目筛,用去离子水清洗,获得粒径为0.5-1mm的颗粒沸石;

②将步骤①得到的颗粒沸石,在180-220℃的马弗炉中处理2-3小时,除去天然沸石孔隙和通道中的碳酸盐和有机物,再将沸石放入干燥器冷却至室温;

③将步骤②得到的沸石按质量比1:10-20的比例置于浓度1.5-2.5mol/L的NaOH溶液中,90-100℃水浴加热2.5-3.5小时,200-240转/分钟恒温震荡8-12小时,将上清液倒出,用去离子水清洗沸石,然后在105℃的烘箱中烘干1.5-2.5小时;

④将步骤③得到的沸石按质量比1:10-15置于浓度0.15-0.25mol/L的氯化镧溶液中进行二次改性,在转速为1500-2000转/分钟机械搅拌器的作用下,使沸石处于悬浮状态,与氯化镧溶液充分混合,并利用功率为200-400W的超声探针进行超声处理20-40分钟;

⑤将步骤④得到的混合溶液调节至pH= 9.5-10.5,然后进行固液分离,采用去离子水清洗固体直至上清液pH= 6.5-7.5,最后将固体置于105℃的烘箱内烘干,即得到基于沸石改性的吸附稳定固化剂;

(2) 利用基于沸石改性的吸附稳定固化剂对Cu污染河道进行治理修复:

①对河道污染水体的吸附治理:

将吸附稳定固化剂装入网袋中,在污染河道的两岸近水面设置石笼护坡,石笼内设置上下两层填料,下层为块石,上层为装有吸附稳定固化剂的网袋,用于吸附水体中重金属Cu污染物;

②对污染河道底泥进行疏浚及固化处理:

对于河道重金属Cu污染底泥,在防止污染底泥悬浮及扩散的情况下,利用绞吸挖泥船将污染底泥绞吸并泵入到河岸边的底泥临时固化场地,临时固化场地的底部及四周进行防渗处理,在临时固化场地将疏浚底泥进行筛分处理后,去除2-5mm以上的砂石杂物,将筛下的底泥在临时场地干化至含水率为20-30%。如果筛下的底泥中Cu污染浓度小于1000mg/kg,向底泥中按10-20%的重量比例添加基于沸石改性的吸附稳定固化剂,并搅拌充分混合,固化7-10天后用于后续河道生态护坡的种植土;如果筛下的底泥中Cu污染浓度为1000mg/kg及以上,则对其进行重金属的浸出毒性测试,如果超出浸出毒性鉴别标准值,按危险废物进行处理处置;如果未超出该标准,则向底泥中按20-30%的重量比例添加基于沸石改性的吸附稳定固化剂,并搅拌充分混合,固化7-10天后用于后续河道生态护坡的种植土;

③通过生态护坡修复疏浚污染底泥:

在不影响河道水利行洪断面的前提下,整修河道边坡,将临时固化场地的固化处理底泥作为河道生态护坡种植土,在逢适宜的季节,在护坡上种植富集Cu的植物,植物枯萎前将植物收割,晒干后进行焚烧处理。

2. 根据权利要求1所述的利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法,其特征是,所述对河道污染水体的吸附治理中,石笼内上层与下层的厚度比例为1:1-3。

3. 根据权利要求1所述的利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法,其特征是,所述通过生态护坡修复疏浚污染底泥中,固化处理底泥作为种植土的覆盖厚度为20-40cm。

4. 根据权利要求1所述的利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法,其特征是,所述通过生态护坡修复疏浚污染底泥中,种植富集Cu的植物,是在3月下旬至4月上旬栽植香薷,播种方法采用条播,行距20-25cm,开浅沟深2cm,均匀将种子播于沟内;在春末夏初栽植鸭跖草,剪取下部匍匐茎截成12-16cm长的小段,按行株距15cm×5cm插入护坡中。

一种利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于铜污染河道的修复方法,属于重金属污染治理技术领域。

背景技术

[0002] 传统的河道重金属污染治理技术主要是先考察底泥重金属污染状况,在切断外源重金属输入的情况下,修复底泥重金属。主要技术种类有物理修复、化学修复和生物修复三种。物理修复工程量大,疏浚底泥仍需进一步处理处置。化学修复需要投入大量药剂,成本高,反应条件不易控制,没有被充分利用的药剂会对环境造成二次污染,且不能从根本上将河道底泥中重金属清除河道之外。

[0003] 中国专利文献CN2015109765056公开的原位处理河道底泥重金属污染的装置中,密封罩的圆筒直径为0.1-2米,一次污泥处理量为0.1-8m³。在实际工程应用中,处理河道污泥耗时长、成本高,不利于大型河流湖泊底泥重金属的处理。CN2017107389565公开的河底底泥重金属专清球装置,利用连接绳连接专清球和浮板,在处理河道底泥重金属前,需提前测量河水深度,修改连接绳长度,耗费大量人力,只能吸附上层底泥中的重金属,无法吸附深层底泥重金属。

[0004] 由于重金属污染河道治理的综合性、复杂性,治理难度大、周期长,治理效果好、操作简单、与环境相容性好的修复方法一直是人们所探讨和亟需解决的。

发明内容

[0005] 本发明针对现有河道重金属污染治理技术存在的不足,提供一种工艺简单、实用性强、治理效果好的利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法。

[0006] 本发明利用改性颗粒沸石修复铜污染河道的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 制备基于沸石改性的吸附稳定固化剂:

[0008] ①将斜发沸石通过破碎、研磨和筛分,过35-18目筛,用去离子水清洗,获得粒径为0.5-1mm的颗粒沸石;

[0009] ②将步骤①得到的颗粒沸石,在180-220℃的马弗炉中处理2-3小时,除去天然沸石孔穴和通道中的水分和杂质(活化沸石,使其内表面积增大,提高沸石的吸附能力),再将沸石放入干燥器冷却至室温;

[0010] ③将步骤②得到的沸石按质量比1:10-20的比例置于浓度1.5-2.5mol/L的NaOH溶液中(增大沸石的孔容积,增强对重金属阳离子的吸附交换能力),90-100℃水浴加热2.5-3.5小时,200-240转/分钟恒温震荡8-12小时,将上清液倒出,用去离子水清洗沸石,然后在105℃的烘箱中烘干1.5-2.5小时;

[0011] ④将步骤③得到的沸石按质量比1:10-15置于浓度0.15-0.25mol/L的氯化镧(LaCl₃)溶液中进行二次改性,在转速为1500-2000转/分钟机械搅拌器的作用下,使沸石处于悬浮状态,与氯化镧溶液充分混合,并利用功率为200-400W的超声探针进行超声处理20-40分钟(疏通沸石的内部通道,提高沸石的吸附能力和离子交换能力)。

[0012] ⑤将步骤④得到的混合溶液调节至pH 9.5-10.5(用浓度2mol/L NaOH溶液),然后进行固液分离,采用去离子水清洗固体直至上清液pH 6.5-7.5,最后将固体置于105℃的烘箱内烘干,即得到基于沸石改性的吸附稳定固化剂;

[0013] (2)利用基于沸石改性的吸附稳定固化剂对Cu污染河道进行治理修复:

[0014] ①对河道污染水体的吸附治理:

[0015] 将吸附稳定固化剂装入网袋中,在污染河道的两岸近水面设置石笼护坡,石笼内设置上下两层填料,下层为块石(起到护坡的作用),上层为装有吸附稳定固化剂的网袋,用于吸附水体中重金属Cu污染物;

[0016] 所述吸附稳定固化剂过35-18目筛,即得到粒径为0.5-1mm的吸附稳定固化剂,网袋孔眼尺寸为50-140目。

[0017] 所述网袋尺寸为10-50cm×10-50cm×10-50cm。

[0018] 所述石笼为低碳钢丝外包PVC材料,网格尺寸为3-10cm×3-10cm。

[0019] 所述石笼内上层与下层的厚度比例为1:1-3。

[0020] 所述石笼顶部设置网门,当沸石吸附水体重金属离子特别是Cu离子达到饱和后,打开网门,更换网袋。

[0021] ②对污染河道底泥进行疏浚及固化处理:

[0022] 对于河道重金属Cu污染底泥,在防止污染底泥悬浮及扩散的情况下,利用绞吸挖泥船将污染底泥绞吸并泵入到河岸边的底泥临时固化场地,临时固化场地的底部及四周进行防渗处理,在临时固化场地将疏浚底泥进行筛分处理后,去除2-5mm以上的砂石(可做建材)杂物,将筛下的底泥在临时场地干化至含水率为20-30%。

[0023] 如果筛下的底泥中Cu污染浓度小于1000mg/kg,向底泥中按10-20%的重量比例添加吸附稳定固化剂,并搅拌充分混合,固化7-10天后用于后续河道生态护坡的种植土;如果筛下的底泥中Cu污染浓度为1000mg/kg及以上,则对其进行重金属的浸出毒性测试,如果超出浸出毒性鉴别标准值(依据《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)),按危险废物进行处理处置,如果未超出该标准,则向底泥中按20-30%的重量比例添加吸附稳定固化剂,并充分搅拌混合,固化7-10天后用于后续河道生态护坡的种植土。

[0024] 固化处理后的底泥中重金属Cu的赋存形态发生变化,从不稳定态向稳定态转变,可氧化态比例增加6-10%,残渣态比例增加15-20%,底泥中25-30%的Cu以酸可提取态和可还原态存在转化为较为稳定的可氧化态和残渣态,有效降低了重金属Cu对环境的危害。固化处理底泥作为种植土,其内重金属Cu的迁移性变弱,可有效防止或降低因护坡土中重金属随降水而重新汇入河道的风险,且此Cu污染种植土适宜采取水生植物进一步生态富集修复,解决了目前底泥生态环保疏浚后污染底泥的处置问题。

[0025] ③通过生态护坡修复疏浚污染底泥:

[0026] 在不影响河道水利行洪断面的前提下,整修河道边坡,将临时固化场地的固化处理底泥作为河道生态护坡种植土,在逢适宜的季节,在护坡上种植富集Cu的植物,植物枯萎前将植物收割,晒干后进行焚烧处理。

[0027] 所述固化处理底泥作为种植土的覆盖厚度为20-40cm。

[0028] 所述种植富集Cu的植物,是在3月下旬至4月上旬栽植香薷,播种方法采用条播,行距20-25cm,开浅沟深2cm,均匀将种子播于沟内;在春末夏初栽植鸭跖草,剪取下部匍匐茎

截成12-16cm长的小段,按行株距15cm×5cm插入护坡种植土中。香薷和鸭跖草在护坡的不同地块上进行交叉种植,在同一地块上进行轮殖种植(一年一轮换)。

[0029] 富集植物的根系可将固化底泥中的重金属Cu逐渐转移富集至植物茎叶等组织内。植物枯萎前,将重金属富集植物收割、晒干后,进行焚烧处理,并做好飞灰捕集及残余底灰处置工作,待处理及处置量相比于疏浚底泥已经大大减少。根据飞灰及残余底灰中重金属的浸出毒性测试及《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007),如超出危险废物的鉴别标准值,按危险废物进行处理处置;对未到达危险废物鉴别标准值的飞灰及残余底灰,按《一般工业废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599-2001)进行处理和处置。由于Cu为植物生长的必需微量元素,可将用于Cu缺乏土壤的改良剂。

[0030] 本发明采用材料来源广泛、廉价的沸石作为基材,经过适当改性,提供其吸附及稳定重金属的性能,结合河道生态护坡等对重金属Cu污染河道进行综合治理,该方法可结合河道边坡整治及河道景观改造一起进行综合整治,治理效果好、操作简单、与环境相容性好。

[0031] 本发明对斜发沸石进行高温改性、NaOH改性及稀土镧改性等处理,制备基于沸石改性的吸附稳定固化剂,用于水体重金属Cu的高效吸附剂及底泥中重金属Cu的高效稳定固化剂。对于重金属Cu污染的河道,采取河道水体污染治理、河道底泥环保疏浚固化处理、疏浚污染底泥生态护坡修复三种方法达到对重金属Cu污染河道的全方位综合治理。

[0032] 本发明具有以下特点:

[0033] 1.以斜发沸石为基材制备改性颗粒沸石吸附剂,原料易得,价格低廉。

[0034] 2.利用改性颗粒沸石修复铜污染河道,既能净化河道水质,又能修复河道底泥,还可改善沿岸景观,操作简单,适用范围广。

[0035] 3.利用富集重金属植物去除底泥中重金属,处理后的植物作为土壤改良剂,不产生二次污染。

附图说明

[0036] 图1是沸石改性前的电镜图。

[0037] 图2是沸石改性后的电镜图。

[0038] 图3是沸石改性后FTIR图;上实线为0.5-1mm天然沸石,下实线为0.5-1mm氯化镧改性沸石。

[0039] 图4是本发明中基于沸石改性的吸附稳定固化剂吸附水体铜离子的吸附等温线图。

[0040] 图5是吸附稳定固化剂不同施用比例下底泥中Cu的形态分布变化图。

具体实施方式

[0041] 实施例1

[0042] 1.制备基于沸石改性的吸附稳定固化剂1[#]

[0043] (1)将斜发沸石通过破碎、研磨和筛分,过35目筛,用去离子水清洗,获得粒径为0.5mm的颗粒沸石。

[0044] (2)将步骤(1)得到的颗粒沸石,在180℃的马弗炉中处理2h,除去天然沸石孔穴和

通道中的碳酸盐和有机物,使其内表面积增大,提高沸石的吸附能力。取出改性好的沸石放入干燥器冷却至室温。

[0045] (3) 将步骤(2)得到的改性沸石置于1.5mol/L的NaOH溶液中(沸石与NaOH溶液质量比1:10),增大沸石的孔容积,增强对重金属阳离子的吸附能力。90℃水浴加热2.5h,200转/分钟恒温震荡8h。将上清液倒出,用去离子水清洗沸石,然后在105℃的烘箱中烘干1.5h。

[0046] (4) 将步骤(3)得到的改性沸石置于0.15mol/L的氯化镧(LaCl_3)溶液中(沸石与 LaCl_3 溶液质量比1:10)进行二次改性,在转速为1500转/分钟机械搅拌器的作用下,使沸石处于悬浮状态,与 LaCl_3 溶液充分混合,并利用功率为200W的超声探针进行超声处理20分钟,疏通沸石的内部通道,提高沸石的吸附能力和离子交换能力。

[0047] (5) 将步骤(4)得到的混合溶液用2mol/L NaOH溶液调节至pH值为9.5。然后进行固液分离,采用去离子水清洗固体直至上清液pH值为6.5,最后将固体置于105℃的烘箱内烘干,即得到吸附稳定固化剂1[#]。

[0048] 图1给出了本实施例沸石改性前的电镜图,图2给出了本实施例沸石改性后(基于沸石改性的吸附稳定固化剂1[#])的电镜图。图3出了本实施例沸石改性前后的FTIR图,其中上实线为0.5-1mm天然沸石,下实线为0.5-1mm氯化镧改性沸石(基于沸石改性的吸附稳定固化剂1[#])。

[0049] 2. 吸附稳定固化剂1[#]对重金属Cu污染河道水体及底泥的治理修复

[0050] (1) 对污染河道水体的治理

[0051] 将吸附稳定固化剂过35-25目筛,即选取直径为0.5-0.7mm的吸附稳定固化剂1[#],装在100目的尼龙网袋中,网袋尺寸为10cm×10cm×10cm;在污染河道的两岸近水面设置低碳钢丝包裹PVC材料的石笼护坡,石笼材料为低碳钢丝外包PVC材料,其网格尺寸为3cm×3cm;石笼内填料分二层,底层即石笼底部装入块石,起到护坡的作用,上层即块石的上部放入装有沸石吸附剂的尼龙网袋,用于吸附水体中重金属Cu污染物,上层与下层的厚度比例为1:1;石笼顶部的钢丝网设置有可取出尼龙网袋的钢丝网门。当沸石吸附水体重金属离子特别是Cu离子达到饱和后,可打开钢丝网门,置换入装有新鲜改性沸石的尼龙网袋,继续进行水体污染去除直至达到水体治理目标。

[0052] 图4给出了本发明中基于沸石改性的吸附稳定固化剂吸附水体铜离子的吸附等温线图。

[0053] (2) 河道底泥环保疏浚及固化处理

[0054] 对于河道重金属污染底泥(主要为Cu污染),可进行生态环保疏浚,在防止污染底泥悬浮及扩散的情况下,利用绞吸挖泥船将污染底泥绞吸并泵入到河岸边的底泥临时固化场地。临时固化场地的底部及四周利用复合HDPE膜进行防渗处理,HDPE膜厚度为0.75mm,两面复合无纺布。从河道疏浚的底泥在临时场地干化至含水率为20%后,底泥中Cu污染浓度为200-600mg/kg,基于Cu污染底泥浓度需添加固化剂比例的正比关系,添加比例为污染底泥重量10%-15%质量的吸附稳定固化剂1[#],利用搅拌机使吸附稳定固化剂1[#]和底泥充分混合,固化7天后用于后续河道生态护坡的种植土。

[0055] 固化后,底泥中重金属Cu的赋存形态发生变化,从不稳定态向稳定态转变,可氧化态比例增加6-10%,残渣态比例增加16-19%,底泥中22-25%的Cu以酸可提取态和可还原态存在转化为较为稳定的可氧化态和残渣态,有效降低了重金属Cu对环境的危害。

[0056] 图5给出了吸附稳定固化剂不同施用比例下底泥中Cu的形态分布变化图。

[0057] (3) 通过生态护坡修复疏浚污染底泥

[0058] 将临时固化场地的经改性沸石固化的底泥作为河道生态护坡种植土,该种植土内重金属Cu的迁移性变弱,可有效防止或降低因护坡土中重金属随降水而重新汇入河道的风险,且此Cu污染种植土适宜采取水生植物进一步生态富集修复。在不影响河道水利行洪断面的前提下,整修河道边坡,改性沸石固化的底泥作为种植土的覆盖厚度可为20cm。可逢适宜的季节,在护坡上种植超富集Cu的植物。如在3月下旬至4月上旬栽植香薷,播种方法采用条播,行距20cm,开浅沟深2cm,均匀将种子播于沟内。在春末夏初栽植鸭跖草,剪取下部匍匐茎截成12cm长的小段,按行株距15cm×5cm插入护坡中。富集植物的根系可将固化底泥中的重金属Cu逐渐转移富集至植物茎叶等组织内。植物枯萎前,将重金属富集植物收割、晒干后,进行焚烧处理,并做好飞灰捕集及残余底灰处置工作,待处理及处置量相比于疏浚底泥已经大大减少。根据飞灰及残余底灰中重金属的浸出毒性测试及《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007),达到危险废物的标准,按危险废物进行处理处置;对未达到危险废物标准的飞灰及残余底灰,按《一般工业废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599-2001)进行处理和处置。由于Cu为植物生长的必需微量元素,可将用于Cu缺乏土壤的改良剂。

[0059] 实施例2

[0060] 1. 制备基于沸石改性的吸附稳定固化剂2[#]

[0061] (1) 将斜发沸石通过破碎、研磨和筛分,过25目筛,用去离子水清洗,获得粒径为0.71mm的颗粒沸石。

[0062] (2) 将步骤(1)得到的颗粒沸石,在200℃的马弗炉中处理2.5h,除去天然沸石孔穴和通道中的碳酸盐和有机物,使其内表面积增大,提高沸石的吸附能力。取出改性好的沸石放入干燥器冷却至室温。

[0063] (3) 将步骤(2)得到的改性沸石置于2.0mol/L的NaOH溶液中(沸石与NaOH溶液质量比1:15),增大沸石的孔容积,增强对重金属阳离子的吸附能力。95℃水浴加热3.0h,200-240转/分钟恒温震荡10h。将上清液倒出,用去离子水清洗沸石,然后在105℃的烘箱中烘干2.0h。

[0064] (4) 将步骤(3)得到的改性沸石置于0.20mol/L的氯化镧(LaCl₃)溶液中(沸石与LaCl₃溶液质量比1:12)进行二次改性,在转速为1750转/分钟机械搅拌器的作用下,使沸石处于悬浮状态,与LaCl₃溶液充分混合,并利用功率为300W的超声探针进行超声处理30分钟,疏通沸石的内部通道,提高沸石的吸附能力和离子交换能力。

[0065] (5) 将步骤(4)得到的混合溶液用2mol/L NaOH溶液调节至pH值为10.0。然后进行固液分离,采用去离子水清洗固体直至上清液pH值为7.0,最后将固体置于105℃的烘箱内烘干,即得到基于沸石改性的吸附稳定固化剂2[#]。

[0066] 2. 吸附稳定固化剂2[#]对重金属Cu污染河道水体及底泥的治理修复

[0067] (1) 对污染河道水体的治理

[0068] 将吸附稳定固化剂过25-20目筛,即选取直径为0.7-0.85mm的吸附稳定固化剂2[#],装在80目的尼龙网袋中,网袋尺寸为25cm×25cm×25cm;在污染河道的两岸近水面设置石笼护坡,石笼网格尺寸为6cm×6cm;石笼内填料分二层,底层即石笼底部装入块石,起到护

坡的作用,上层即块石的上部放入装有沸石吸附剂的尼龙网袋,用于吸附水体中重金属Cu污染物,上层与下层的厚度比例为1:2。

[0069] 其余过程与实施例1中所述一致。

[0070] (2) 河道底泥环保疏浚及固化处理

[0071] 利用绞吸挖泥船将污染底泥绞吸并泵入到河岸边的底泥临时固化场地。临时固化场地的底部及四周利用复合HDPE膜进行防渗处理,从河道疏浚的底泥在临时场地干化至含水率为25%后,底泥Cu污染浓度为600-1000mg/kg,基于Cu污染底泥浓度需添加固化剂比例的成正比关系,添加比例为污染底泥重量15-20%的吸附稳定固化剂2[#],利用搅拌机使吸附稳定固化剂2[#]和底泥充分混合,固化8天后用于后续河道生态护坡的种植土。

[0072] 固化后,底泥中重金属Cu的赋存形态发生变化,从不稳定态向稳定态转变,可氧化态比例增加6-10%,残渣态比例增加17-19%,底泥中23-24%的Cu以酸可提取态和可还原态存在转化为较为稳定的可氧化态和残渣态,有效降低了重金属Cu对环境的危害。

[0073] (3) 生态护坡修复疏浚污染底泥

[0074] 将临时固化场地的固化处理底泥作为河道生态护坡种植土,整修河道边坡,改性沸石固化的底泥作为种植土的覆盖厚度可为30cm。可逢适宜的季节,在护坡上种植超富集Cu的植物。如在3月下旬至4月上旬栽植香薷,播种方法采用条播,行距22cm,开浅沟深2cm,均匀将种子播于沟内。在春末夏初栽植鸭跖草,剪取下部匍匐茎截成14cm长的小段,按行株距15cm×5cm插入护坡中。

[0075] 其余过程与实施例1中所述一致。

[0076] 实施例3

[0077] 1. 制备基于沸石的吸附稳定固化剂3[#]

[0078] (1) 将斜发沸石通过破碎、研磨和筛分,过18目筛,用去离子水清洗,获得粒径为1mm的颗粒沸石。

[0079] (2) 将步骤(1)得到的颗粒沸石,在220℃的马弗炉中处理3h,除去天然沸石孔穴和通道中的碳酸盐和有机物,使其内表面积增大,提高沸石的吸附能力。取出改性好的沸石放入干燥器冷却至室温。

[0080] (3) 将步骤(2)得到的改性沸石置于2.5mol/L的NaOH溶液中(沸石与NaOH溶液质量比1:20),增大沸石的孔容积,增强对重金属阳离子的吸附能力。100℃水浴加热3.5h,240转/分钟恒温震荡12h。将上清液倒出,用去离子水清洗沸石,然后在105℃的烘箱中烘干2.5h。

[0081] (4) 将步骤(3)得到的改性沸石置于0.25mol/L的氯化镧(LaCl₃)溶液中(沸石与LaCl₃溶液质量比1:15)进行二次改性,在转速为2000转/分钟机械搅拌器的作用下,使沸石处于悬浮状态,与LaCl₃溶液充分混合,并利用功率为400W的超声探针进行超声处理40分钟,疏通沸石的内部通道,提高沸石的吸附能力和离子交换能力。

[0082] (5) 将步骤(4)得到的混合溶液用2mol/L NaOH溶液调节至pH值为10.5。然后进行固液分离,采用去离子水清洗固体直至上清液pH值为7.5,最后将固体置于105℃的烘箱内烘干,即得到吸附稳定固化剂3[#]。

[0083] 2. 吸附稳定固化剂3[#]对重金属Cu污染河道水体及底泥的治理修复

[0084] (1) 对污染河道水体的治理

[0085] 将吸附稳定固化剂过20-18目筛,即选取直径为0.85-1.0mm的吸附稳定固化剂3[#],装在50目的尼龙网袋中,网袋尺寸为50cm×50cm×50cm;在污染河道的两岸近水面设置石笼护坡,石笼网格尺寸为10cm×10cm;石笼内填料分二层,底层装入块石,上层放入尼龙网袋,上层与下层的厚度比例为1:3。

[0086] 其余过程与实施例1中所述一致。

[0087] (2) 河道底泥环保疏浚及固化处理

[0088] 利用绞吸挖泥船将污染底泥绞吸并泵入到河岸边的底泥临时固化场地。临时固化场地的底部及四周利用复合HDPE膜进行防渗处理,从河道疏浚的底泥在临时场地干化至含水率为30%后,底泥Cu污染浓度为1200mg/kg,对其进行重金属的浸出毒性测试,浸出液中Cu浓度为20mg/l,低于浸出液Cu浓度限制值100mg/l,则添加比例为污染底泥重量22%的吸附稳定固化剂3[#],利用搅拌机使吸附剂和底泥充分混合,固化10天后用于后续河道生态护坡的种植土。

[0089] 固化后,底泥中重金属Cu的赋存形态发生变化,从不稳定态向稳定态转变,可氧化态比例增加10.0%,残渣态比例增加19.7%,底泥中29.4%的Cu以酸可提取态和可还原态存在转化为较为稳定的可氧化态和残渣态,有效降低了重金属Cu对环境的危害。

[0090] (3) 通过生态护坡修复疏浚污染底泥

[0091] 将临时固化场地的经改性沸石固化的底泥作为河道生态护坡种植土,该种植土内重金属Cu的迁移性变弱,可有效防止或降低因护坡土中重金属随降水而重新汇入河道的风险,且此Cu污染种植土适宜采取水生植物进一步生态富集修复。在不影响河道水利行洪断面的前提下,整修河道边坡,改性沸石固化的底泥作为种植土的覆盖厚度可为40cm。

[0092] 可逢适宜的季节,在护坡上种植超富集Cu的植物。如在3月下旬至4月上旬栽植香薷,播种方法采用条播,行距25cm,开浅沟深2cm,均匀将种子播于沟内。在春末夏初栽植鸭跖草,剪取下部匍匐茎截成16cm长的小段,按行株距15cm×5cm插入护坡中。

[0093] 其余过程与实施例1中所述一致。

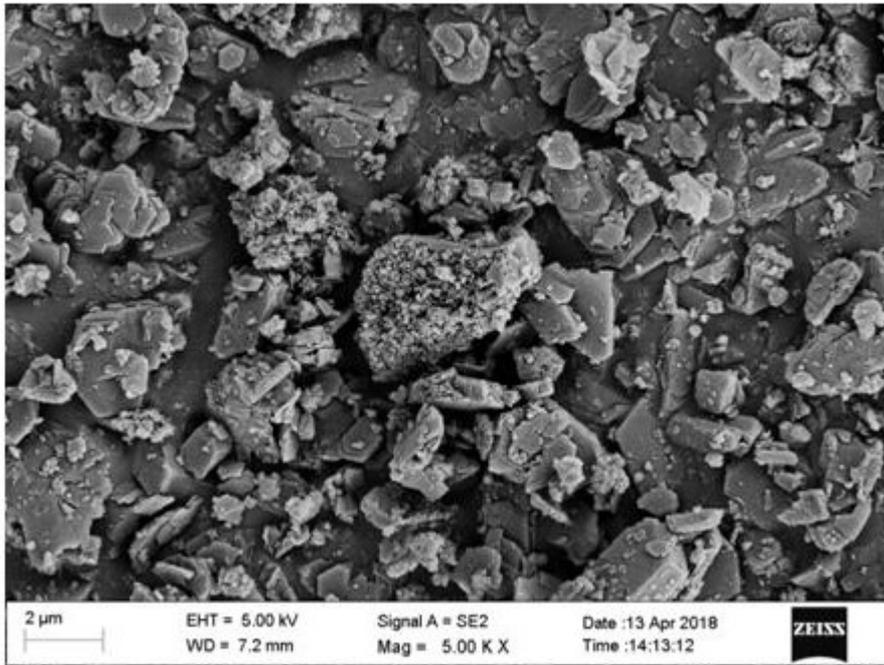


图1

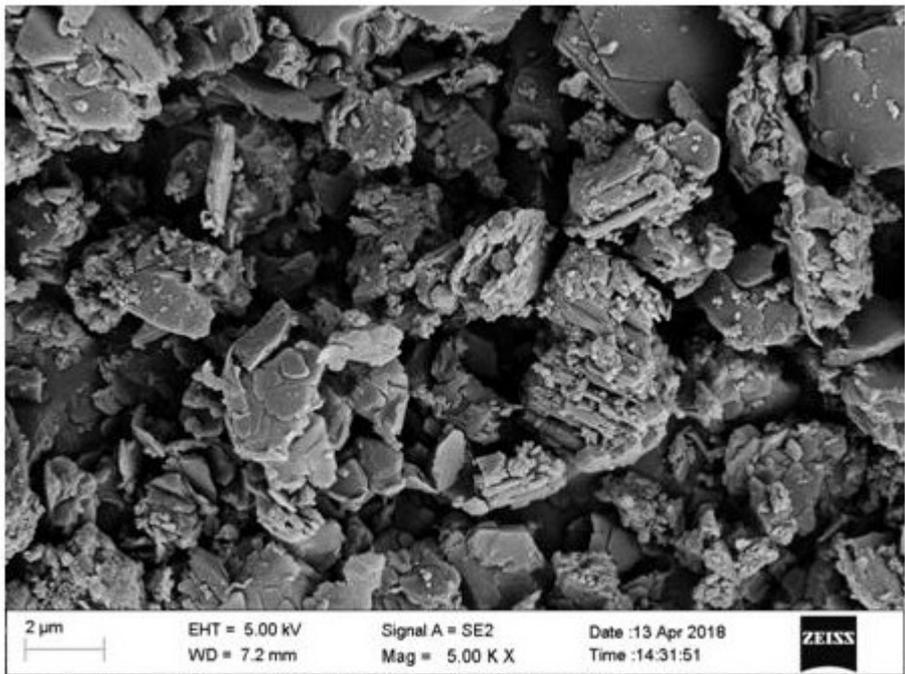


图2

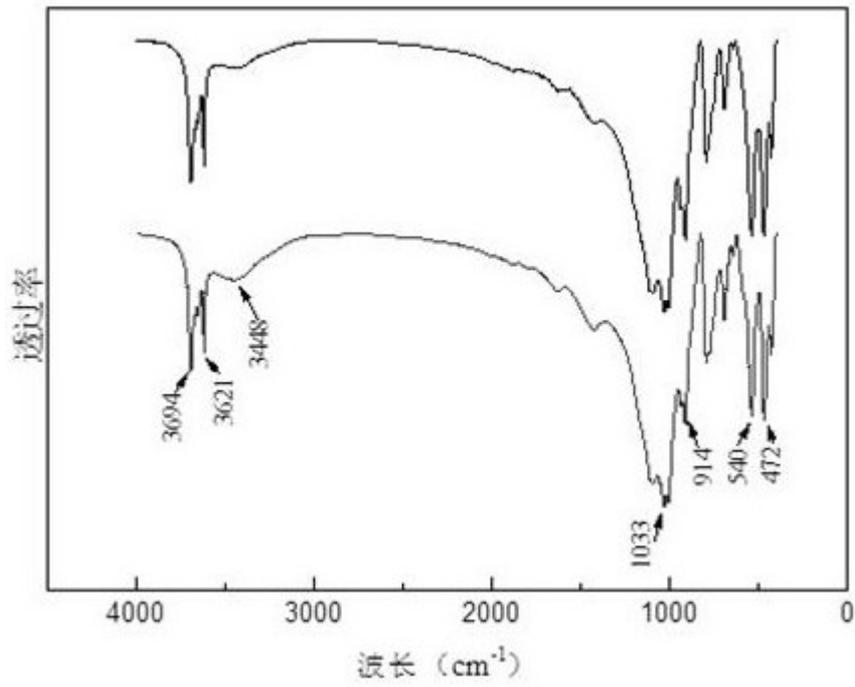


图3

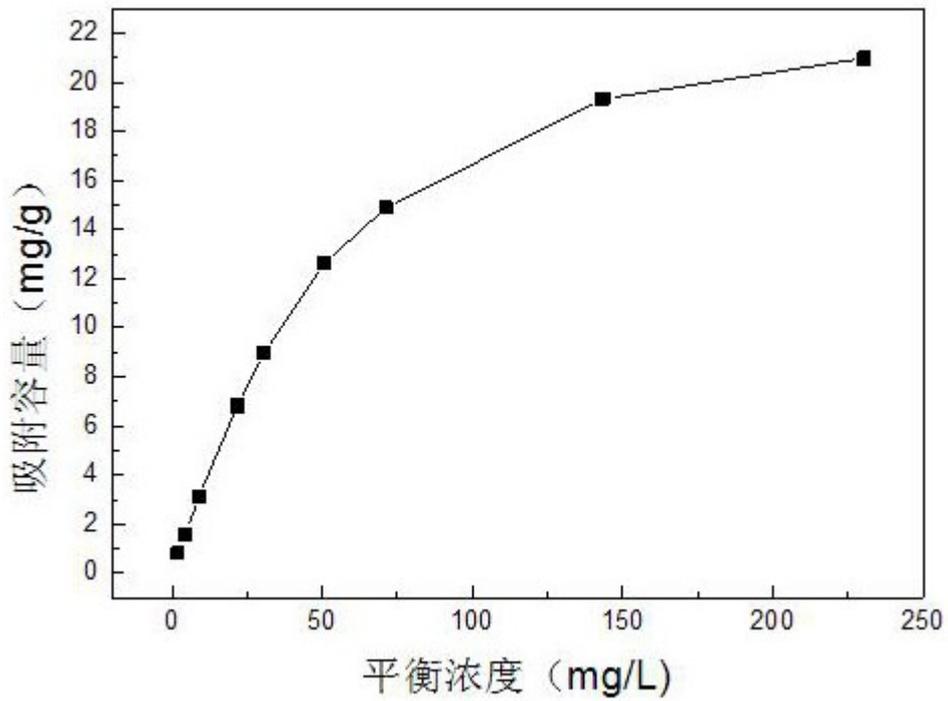


图4

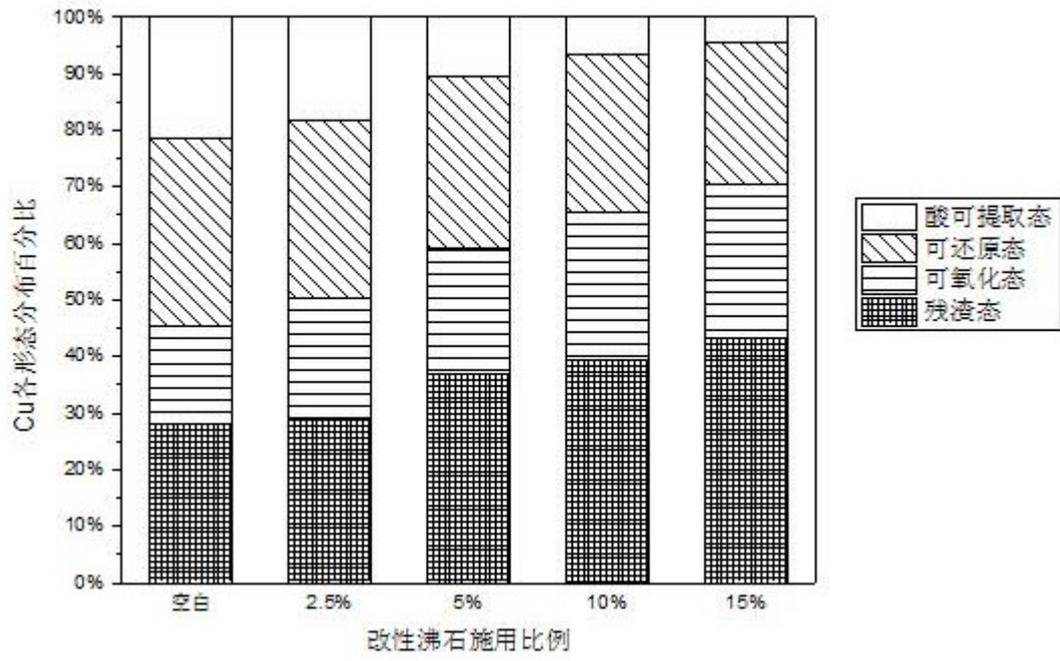


图5