

城市污水处理厂污泥化学组分与 重金属元素形态分布研究

胡 忻, 陈茂林, 吴云海, 杜 冰, 王 超

(河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘 要:采用现场调查采样及室内分析的方法,研究了无锡芦村污水处理厂污水处理过程中污泥的化学组分和重金属元素的形态分布。结果表明,污水处理厂污水处理过程中的初沉污泥、消化污泥、生化污泥和二沉污泥总体呈高有机质、高氮磷、低 K、高微量营养元素,具有良好的农用价值。但污泥中的重金属元素 As 超过国家标准,限制了污泥的农用。重金属元素总量分布研究表明污水处理过程中重金属元素沉积到污泥中没有显著的差异。连续提取研究表明,不同的重金属元素的形态分布差异较大,因而其潜在的迁移性和植物毒性明显不同。As、Ni、Zn 的有效态含量的百分率在 30%以上,潜在的迁移性和植物毒性最值得关注。污泥的消化无害化处理可以改变污泥中重金属元素的形态,但不能降低污泥中的重金属元素的含量。建议在污水处理过程中适当运用废水处理技术,改变重金属元素沉积方式,从而降低污泥处置成本,并提高污泥资源的利用效率。

关键词:污泥; 化学组分; 重金属元素; 形态分布; 连续提取

中图分类号:X705 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)02-0387-05

Chemical Components and Heavy Metals in Sludge from Wastewater Treatment Plant

HU Xin, CHEN Mao-lin, WU Yun-hai, Du Bing, WANG Chao

(School of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: With rapid increase of sewage treatment plants, the disposal and environmental impact of municipal sludge have been receiving more and more attention. Sewage sludge was collected from Lucun wastewater treatment plant, Wuxi, and the chemical components and heavy metals by a sequential extraction in sludge were investigated in the present study. We found that all had high organic carbon contents, high contents of N, P and trace elements, and the sludge may be regarded as organic fertilizer. However, As content was beyond the state control standard of municipal sludge for agricultural application and this limited their agricultural application. There was no significant difference in the sedimentation of heavy metals during the wastewater treatment process. The results obtained by the sequential extraction procedure indicated that there was significant difference in the fraction of heavy metals, so the movability and phyto-toxicity of heavy metals also varied greatly. Among them, the percentages of available fraction of As, Ni, Zn were over 30%, so their movability and phyto-toxicity was the highest. Non-hazardous treatment of municipal sludge could change the fraction of the metals contents, but may not be able to reduce their contents in municipal sludge. It is suggested that some treatment techniques be taken to change the sedimentation of heavy metals during the wastewater treatment process to reduce the disposal cost and increase the resource utilization efficiency of municipal sludge.

Keywords: sludge; chemical component; heavy metal; fraction; sequential extraction

收稿日期: 2004-08-05

基金项目: “863”基金资助(2002AA601012-5)

作者简介: 胡 忻(1971—), 安徽六安市人, 男, 教授, 博士, 主要从事环境化学分析与污染生态研究。E-mail: huxin2000@sohu.com

近年来随着水污染治理力度的不断加大,城市污水处理量和污水处理率不断提高,各城市污水处理厂数目也在迅速增加,因此污水处理过程中的副产品污泥总量也快速增加^[1]。城市污泥成分很复杂,不仅含有丰富的有机质、N、P、K 及其他植物生长所必须的微量营养元素,也含有难降解的有机物、重金属、盐类、少量的病原微生物和寄生虫卵等,如果处理不当,将会对环境造成更为严重的二次污染^[2]。因而,城市污泥处置及其对环境的影响已成为我国新兴的环境问题之一,受到广泛的关注。目前,我国对城市污泥的研究主要集中于城市污泥污染组成、农用效益及重金属在作物体内的富集,城市污泥中重金属总量和形态分布等方面^[3~12],对污水处理过程中污染物的迁移转化规律研究较少。本文选择无锡芦村污水处理厂作为研究对象,研究污水处理过程中污染物的迁移转化规律,可以为控制城市污泥污染物沉积、改善城市污泥质量和合理处置城市污泥等提供科学依据。

1 试验材料与方法

1.1 仪器与材料

仪器:Anke TDL-40B 型低速大容量离心机(上海安亭仪器厂)。SHZ-B 型水浴恒温振荡器(上海跃进医疗器材厂)。电感耦合等离子体光谱质谱联用仪(ICP-MS,POEMS(II),美国热电(TJA)公司)。ICP 仪器测定矿质元素时参数设置:功率 1150 W,冷却气 15 L·min⁻¹,辅助气,0.50 L·min⁻¹,雾化气 0.45 L·min⁻¹,泵速 100 r·min⁻¹。

试验材料:无锡市芦村污水处理厂主要处理城市生活废水和部分工业废水,处理工艺为曝气法和 A2O 工艺。根据如图 1 所示的芦村污水厂污水处理流程,分别采集初沉污泥、消化污泥、生化污泥和二沉污泥湿污泥样品。带回实验室后,污泥样品经风干、磨碎,过 100 目尼龙筛,装入玻璃瓶放在阴凉干燥处待用。

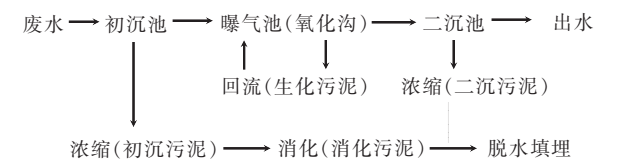


图 1 无锡芦村污水处理厂污水处理流程
Figure 1 The running process in the wastewater treatment plant in Lucun

1.2 理化性质测定

用《土壤农业化学分析方法》^[13]上的常规分析方法分析样品的 pH 值、阳离子交换容量(CEC)、有机碳、总 N、硝态氮。污泥样品的理化性质见表 1。

表 1 污水处理厂污泥的理化性质
Table 1 Physical-chemical properties of municipal sludge from the wastewater treatment plant in Lucun

样品号	pH	CEC	有机碳	总 N	硝态氮
		/cmol · kg ⁻¹	/%	/%	/mg · kg ⁻¹
初沉污泥	6.8	88.51	41.4	1.61	2.53
消化污泥	6.4	73.25	41.0	1.89	2.12
生化污泥	6.9	84.13	44.5	2.59	4.86
二沉污泥	6.7	73.07	38.8	2.38	2.59
Mean ± SD	6.7 ± 0.22	79.75 ± 7.77	41.4 ± 2.3	2.13 ± 0.46	3.03 ± 1.27

1.3 污泥样品中元素总量分析

将 0.100 g 风干的污泥样品分别置于 25 mL 带有盖子的聚四氟乙烯烧杯,加入 1 mL 浓硝酸、1 mL 氢氟酸和 0.5 mL 浓高氯酸,电热板加热消化,至白烟赶尽,冷却,将残留物用 1% HNO₃ 溶解,定容为 10 mL。用 ICP-MS 测定上清夜中元素的含量。样品设置两个平行样,取平均值作为结果。用标准溶液加标回收作为分析质量控制,实验的加标回收率在 90%~108%之间,基本符合要求。

1.4 污泥样品中重金属元素的形态分布研究

采用欧洲标准测试分析委员会(EC Standard, Measurements and Testing procedure)支持的三态连续提取法研究污泥样品中重金属元素的形态分布^[14,15],该方法是目前运用较为广泛的形态分析方法,已成功运用于土壤、沉积物、城市污泥等不同样品的元素形态分布研究。本研究选择该连续提取法研究污泥中重金属元素的形态分布,所提取的样品设置 2 个平行样,取平均值作为结果。

酸溶态/交换态(F1):取 0.5 g 干污泥样品,置于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL 0.1mol·L⁻¹ HAc,室温下振荡 16 h,4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min,上层清液经 0.45 μm 微膜过滤,滤液中加入 0.2 mL 浓硝酸,ICP-MS 测定各元素含量。

可还原态(F2):于上一级固相中加入 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl (pH2.0),室温下振荡 16 h,4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min,上层清液经 0.45 μm 微膜过滤,滤液中加入 0.2 mL 浓硝酸,ICP-MS 测定各元素含量。

可氧化态(F3):向上一级固相中加入 5 mL 30%

H₂O₂,置于 25 ℃水浴中 1 h,再向其中加入 5 mLH₂O₂再置于 85 ℃水浴中 1 h,水浴蒸发至近干,然后加入 25 mL 1.0 mol L⁻¹ NH₄Ac(pH2.0),室温下振荡 16 h, 4000 r·min⁻¹ 下离心 20 min,上层清液经 0.45 μm 微膜过滤,滤液中加入 0.2 mL 浓硝酸,ICP-MS 测定各元素含量。

2 结果与讨论

2.1 污泥样品中矿质元素的总量

污泥样品中大量矿质元素和微量元素含量见表 2。从表 2 可以看出不同污泥样品间矿质元素的总量有差别,但差别不显著。相对而言,初沉污泥中 Ca、Mn、Mo 等含量较高,而二沉污泥中 K 的含量较高。比较不同污泥样品中矿质元素的含量分布,可以看出污水处理过程中矿质元素沉积到污泥中没有显著的差异。从表 3 还可以看出所有污泥样品中

不同元素的总量也有明显的差异。一般而言,Fe 的浓度最高,Ca、P、K、Mg 等次之,B 的浓度最低。从表 1 可以看出污泥样品中有机碳含量约为 41.4%,总 N 含量约为 2.13%。而我国耕地土壤有机质含量以东北黑土为最高(4%~5%),其他地方土壤有机质均低于东北黑土;耕地土壤总 N 一般为 1.0~2.0 g·kg⁻¹,总磷含量大至在 0.44~0.85 g·kg⁻¹ 之间,总 K 含量一般在 16.6 g·kg⁻¹ 左右;土壤微量元素 Mn、Mo、B 的平均值分别为 74、1.7 和 64 mg·kg⁻¹ [16]。与土壤相比,污泥样品总体呈高有机碳、高氮磷、低 K,高含量微量元素如 Mn 等,具有很好的农用价值。《200 年中国环境状况公报》公布,由于有机肥投入不足,化肥使用不平衡,造成耕地土壤退化,耕层变浅,可耕性变差,保水肥能力下降;约 50%以上的耕地微量元素缺乏,70%~80%的耕地养分不足,20%~30%耕地氮养分过量。因此合理利用污泥具有重要的经济、

表 2 污泥样品中矿质元素的总量									
Table 2 Total contents of mineral elements in the wastewater treatment plant in Lucun									
样品	Ca	K	Mg	P	Fe	Mn	Mo	B	Co
	/g·kg ⁻¹					/mg·kg ⁻¹			
初沉污泥	41.2	6.25	4.29	17.6	50.2	0.65	8.30	0.68	24.2
消化污泥	38.4	6.02	3.92	19.1	50.8	0.61	6.67	0.88	19.4
生化污泥	34.3	8.61	4.91	19.6	50.0	0.60	6.93	0.64	25.5
二沉污泥	36.5	9.51	5.21	18.2	45.3	0.55	6.37	0.61	22.4

环境意义。

2.2 污泥样品中重金属元素的含量与形态分布

由于污泥样品中 Cd 的含量低于检测限,不作考虑。污泥样品中重金属元素 As、Cr、Ni、Pb、Cu、Zn 的总量、连续提取各形态的含量及其百分率见表 3。从表 3 可以看出初沉污泥中Cr、Ni、Zn 的含量较高,而二沉污泥中 Cu 的含量较高。比较不同污泥样品中重金属元素的含量分布,可以看出污水处理过程中重金属元素沉积到污泥中没有显著的差异。由于重金属元素是影响污泥农用的重要因素之一,我国颁布实施的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)[17],对污水处理厂污泥农用明确规定了重金属元素含量的最高限值。比较污泥样品中重金属元素的含量值和控制标准值,可以看出污泥样品中 As 的含量是控制标准值两倍多,Ni 的含量超过土壤 pH<6.5 的控制标准值,而低于土壤 pH≥6.5 的控制标准值。根据重金属元素的控制标准,该污水处理厂的污泥只能填埋,而不能农用。

然而环境科学研究表明,重金属的生物可利用性及植物毒性不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布决定,相同总量的重金属形态分布不同,则其生物效应和环境效应差异较大。因此,研究重金属的形态分布可以为我们提供更为详细的重金属元素迁移性和生物可利用性的信息。根据上述的三态提取法,酸溶/交换态主要是指可交换的吸附的离子和碳酸盐结合的形态,该形态迁移性强,可以直接被生物利用。可还原态主要是与无定形的铁锰氧化物和水氧化物结合的形态,可氧化态主要是与有机质和硫化物结合的形态,可以被植物间接利用,如随着土壤 pH 改变,可还原态和可氧化态可以部分转化为被植物利用的有效形态,从而被植物所利用。由于该方法主要考虑直接或间接生物可利用性那部分形态,三态连续提取后的残渣中元素形态(残渣态)未再继续分析,残渣中元素形态主要与硅酸盐矿物、结晶铁镁氧化物等结合,很难被生物利用或迁移性很小[14、15]。

从表 3 可以看出,污泥中 As 的可还原态百分率最低,酸溶/交换态、可氧化态、残渣态百分率几乎相当;Cr 的可氧化态百分率约为 60%,酸溶/交换态和可还原态百分率很低;Ni 的酸溶/交换态百分率最高,可还原态、可氧化态的百分率逐渐降低;Pb 残渣态百分率最高,酸溶/交换态百分率在 20%左右;Cu 的可氧化态百分率约为 60%,酸溶/交换态和可还原态百分率很低;Zn 的酸溶/交换态和可还原态高,它们在 35.2%~40.6%之间。从各元素的各形态含量百分率比较可以看出,As 主要分布在酸溶/交换态、可氧化态和残渣态;Cr 和 Cu 主要分布在可氧化态;Pb 主要分布在残渣态和酸溶/交换态;Ni 和 Zn 主要分布在酸溶/交换态和可还原态。除 Pb 外,重金属元素的酸溶/交换态、可还原态和可氧化态三态百分比之和均超过 50%,有些甚至达到 90%以上,因而具有较强的迁移性,其中,As、Ni、Zn 的酸溶/交换态含量的百分率在 30%上,其潜在的迁移性和植物毒性最值得关注。同时,比较初沉污泥和消化污泥样品中各元

素的形态含量的百分率,可以看出,污泥的消化无害化处理可以改变污泥中重金属元素的形态,但不能降低污泥中的重金属元素的含量。

由于污泥中含有丰富的有机质和 N、P 及其他植物生长所必需的微量营养元素,合理施用对土壤-植物系统具有积极的作用。目前,英国、法国、瑞典和荷兰等国家城市污泥利用率达到 50%左右,卢森堡 80%左右^[4]。然而重金属元素限制了污泥的广泛农用。比较污水处理过程中的 4 种污泥样品的重金属元素的总量和形态分布特征,可以看出在普通的污水处理过程中,废水带来的重金属元素沉积于污泥中是随污水处理进行的。大部分悬浮态金属在初沉池可以沉淀去除,而水溶性金属则全部要在活性污泥处理工艺及最终处理过程中除去^[18]。在污水处理过程中作局部的改进,如在一级处理过程中(初沉)适当运用废水处理技术如絮凝等,将污水中悬浮态重金属和部分水溶性重金属元素主要沉积于初沉池的污泥中,降低二沉池污泥的重金属含

表 3 污泥样品中重金属元素三种形态的含量及各形态占该元素总量的百分率
Table 3 Contents of three fractions of heavy metal elements and their percentage in the sludge

样品	形态	As		Cr		Ni		Pb		Cu		Zn	
		/mg·kg ⁻¹	/%	/mg·kg ⁻¹	/%	/mg·kg ⁻¹	/%	/mg·kg ⁻¹	/%	/mg·kg ⁻¹	/%	/mg·kg ⁻¹	/%
初沉污泥	总量	177.7	100	290.9	100	147.7	100	91.5	100	225.1	100	1 266.9	100.0
	F1	55.3	31.1	6.27	2.2	66.1	44.7	15.5	17.0	5.11	2.3	514.3	40.6
	F2	21.6	12.1	3.49	1.2	40.3	27.3	8.52	9.3	4.35	1.9	445.7	35.2
	F3	55.5	31.2	164.4	56.5	27.6	18.7	3.96	4.3	143.7	63.8	221.4	17.5
消化污泥	总量	186.7	100	283.9	100	136.8	100	92.0	100.0	228.7	100	1231.2	100.0
	F1	64.3	34.4	7.40	2.6	69.8	51.0	24.8	27.0	9.06	4.0	472.5	38.4
	F2	24.5	13.1	3.37	1.2	29.0	21.2	9.65	10.5	7.45	3.3	444.4	36.1
	F3	48.7	26.1	171.3	60.3	20.7	15.1	5.21	5.7	128.8	56.3	148.2	12.0
生化污泥	总量	169.6	100	278.6	100	128.9	100	91.9	100.0	250.8	100	1 222.3	100.0
	F1	59.1	34.8	5.90	2.1	67.7	52.5	15.8	17.2	3.24	1.3	471.9	38.6
	F2	22.0	13.0	3.40	1.2	35.8	27.8	8.56	9.3	5.48	2.2	470.3	38.5
	F3	52.3	30.9	168.7	60.6	26.0	20.1	3.77	4.1	145.4	58.0	161.9	13.2
二沉污泥	总量	176.1	100	284.3	100	125.0	100	88.9	100	244.6	100	1202.9	100.0
	F1	56.7	32.2	5.87	2.1	63.0	50.4	16.63	18.7	2.15	0.9	486.4	40.4
	F2	18.3	10.4	3.69	1.3	28.2	22.6	8.23	9.3	5.98	2.4	467.0	38.8
	F3	57.7	32.8	170.2	59.8	22.6	18.1	3.13	3.5	147.9	60.5	176.9	14.7
控制标准													
土壤 pH	<6.5	75		600		100		300		800		2 000	
	≥6.5	75		1 000		200		1 000		1 500		3 000	

注:百分率=污泥中某一元素某提取形态含量×100/污泥中该元素总量;控制标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)^[17]。

量。初沉池的污泥浓缩后填埋,二沉池污泥无害化处理后农用,既降低污泥处置成本,又提高污泥资源的利用效率。

3 结论

城市污水处理厂污水处理过程中的初沉污泥、消化污泥、生化污泥和二沉污泥总体呈高有机质、高氮磷、低 K、高微量营养元素,具有良好的农用价值。污泥中的重金属元素限制了污泥的广泛农用。重金属元素总量分布研究表明污水处理过程中重金属元素沉积到污泥中没有显著的差异。连续提取研究表明不同的重金属元素的形态分布差异较大,因而其潜在的迁移性和植物毒性明显不同。As 主要分布在酸溶/交换态、可氧化态和残渣态;Cr 和 Cu 主要分布在可氧化态;Pb 主要分布在残渣态和酸溶/交换态;Ni 和 Zn 主要分布在酸溶/交换态和可还原态。As、Ni、Zn 的酸溶/交换态含量的百分率在 30%上,其潜在的迁移性和植物毒性最值得关注。

污泥的消化无害化处理可以改变污泥中重金属元素的形态,但不能降低污泥中的重金属元素的含量。建议对污水处理过程作适当的改进,将污水中重金属元素主要沉积于初沉池的污泥中,降低二沉池污泥的重金属含量。初沉池、二沉池的污泥浓缩后分别填埋、农用,既降低污泥处置成本,又提高污泥资源的利用效率。

参考文献:

- [1] 仇保兴. 加强城市污水和垃圾治理工作 促进城市可持续发展[A]. 见:建设部和国家环保总局,全国城市污水和垃圾治理与环境基

础设施建设工作会议,杭州,2002,23-25.

- [2] Wang Min-Jian. Land application of sewage sludge in China[J].*The Science of the Total Environment*,1997, 197:149-160.
- [3] 孙 颖,陈 玲,赵建夫. 污泥的处理处置与农林利用研究进展[J].*环境保护科学*,2002,28(114):28-31.
- [4] 莫测辉,吴启堂,蔡全英,等. 论城市污泥农用资源化与可持续发展应用[J]. *生态学报*,2000, 11(1):157-160.
- [5] 王 新,陈 涛,梁仁禄,等. 污泥土地利用对农作物及土壤的影响研究[J]. *应用生态学报*,2002,13(2):163-166.
- [6] 郭郢兰,田若涛,王雁卿.城市污泥和污泥垃圾堆肥作为肥源对作物重金属的影响[J].*农业环境保护*,1995, 14(2): 67-71.
- [7] 陈同斌,黄启飞,高 定,等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J].*环境科学学报*,2003,23(5):561-569.
- [8] 安 森,周 琪,李永秋.城市污泥中重金属的形态分布和处理方法的研究[J].*农业环境科学学报*,2003, 22(2):199-202.
- [9] 孟昭福,张增强,张一平,等. 几种污泥中重金属生物有效性及其影响因素的研究[J]. *农业环境科学学报*,2004, 23(1): 115-118.
- [10] 陈茂林,胡 忻,王 超. 我国部分城市污泥中重金属元素形态与生物可利用性研究[J]. *农业环境科学学报*,2004 (待刊).
- [11] 乔显亮,骆永明. 污泥土地利用研究 II. 连续化学提取法研究施污泥土壤重金属的有效性和环境风险[J].*土壤*,2001,4:210-217.
- [12] 乔显亮,骆永明. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探[J].*土壤*,2001,4:205-209.
- [13] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [14] Rauret,G.Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment [J].*Talanta*,1998, 46: 449 - 455.
- [15] Ššančar J, Milačič R, Stražar, M., Burica, O. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge [J]. *The Science of the Total Environment*,2000, 250: 9-19.
- [16] 鲍士旦,江荣风,杨朝光,等. 土壤农化分析(第三版)[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- [17] GB 18918—2002,城镇污水处理厂污染物排放标准[S].
- [18] 王光龙,蒋廉洁. 污水集中处理厂污水中金属(重金属)的分布[J]. *重庆环境科学*,2002,24(5):48-51.