

污泥资源化处理和利用中控制重金属污染的研究进展

黄雅曦 李季 李国学 黄妍

(中国农业大学资源与环境学院 北京 100094) (黑龙江省经济作物指导站 哈尔滨 150090)

摘要 简介了国内外污泥资源化与利用过程中控制重金属污染的研究进展,并提出治理污泥重金属污染的途径。

关键词 城市污泥 重金属 资源化 污染控制

Advances in the control of heavy metal pollution in the process of resourceful treatment and utilization of sewage sludge .
HUANG Ya-Xi, LI Ji, LI Guo-Xue (College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100094, China), HUANG Yan (Heilongjiang Province Cash Crop Technique Guides to Stand, Harbin 150090, China),
CJEA, 2006, 14(1): 156 ~ 158

Abstract The advances in the control of heavy metal pollution in the process of resourceful treatment and utilization of sewage sludge in domestic and overseas are stated and the ways to control the heavy metal pollution of sewage sludge are put forward .

Key words Municipal sludge, Heavy metal, Resourceful, Control of pollution

(Received Sept . 11, 2004; revised Oct . 19, 2004)

1 污泥特性

污泥系污水处理后的附属品,是由有机残片、细菌菌体、无机颗粒及胶体等组成的极其复杂的非均质体。污泥特性一是数量巨大、增长迅速,污泥量占污水量体积的 0.3% ~ 0.5% (或为污水处理量 10 ~ 20 g/kg),若进行深度处理则污泥量增加 0.5 ~ 1.0 倍。伴随污水处理效率的提高,污泥数量将大幅增加。自 1875 年英国伦敦建立世界首座污水处理厂以来,污泥处理问题便成为各国市政管理的重要问题之一。随着城市人口的增长、市政设施服务的逐步完善以及污水处理技术的不断提高,欧、美等发达国家污泥产量每年约以 5% ~ 10% 的速度增长。1998 年美国约产生污泥 690 万 t,预计到 2005 年达 760 万 t,至 2010 年将增至 820 万 t。1994 ~ 1999 年日本平均每年产生污水污泥 2.97 亿 m³,经浓缩后污泥为 6100 万 m³^[1]。目前我国污水处理量和处理效率仅为 4.5%,但城市污水处理厂年排放干污泥约 30 万 t,且以年约 10% 的速度增长^[2]。二是养分丰富,污泥含有多种植物所需养分,据乔显亮等^[3]对我国香港、北京、无锡市和苏州市新区、常州市城西及杭州市四堡污泥成分研究表明,因污泥来源和处理过程不同,6 地市(区)污泥有机质、N、P、K 含量和比例均有所不同,平均污泥有机质含量为 355g/kg、高 N24.9g/kg、高 P30.7g/kg 和低 K14.0g/kg,是养分含量高于一般畜禽类便的有机肥,其矿化速度亦大于普通农家肥(见表 1)。污泥经消化处理后富含 N、P、K 等大量有效成分,是植物生长不可缺少的营养物质,污泥中有机物分解产生的腐殖质可改良土壤。城

表 1 污泥主要养分及化学组成

Tab.1 The chemical comparison and the mean nutrient of sludge

污泥产地 Producing area	有机质/ g·kg ⁻¹ Organic matter	pH	电导率/ μs·cm ⁻¹ Conductance	全量养分/ g·kg ⁻¹ Total nutrient	Total nutrient			速效养分/ mg·kg ⁻¹ Available nutrient		
				N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P	K	
苏州	379	6.6	8300	32.6	31.5	13.9	2840	401	798	
常州	595	6.4	10400	48.3	29.8	11.7	3344	430	723	
无锡	333	6.4	7900	21.7	47.9	14.2	2151	305	572	
杭州	313	7.2	3400	15.7	33.5	12.0	1705	218	694	
香港	289	7.7	13600	23.0	27.0	14.7	1855	278	433	
北京	223	7.5	5700	7.8	14.7	17.6	1302	341	984	

市污水处理厂所产生的每吨干污泥养分含量相当于 100kg 硫酸铵、100kg 过磷酸钙和 16kg 硫酸钾。三是成分复杂,一方面由于污泥来源于各种工业和生活污水,故含有一些对环境和生物有害的物质,主要含 Cd、Pb、As、Cu 和 Zn 等对环境、生物和人类健康有严重危害的重金属元素(见表 2)。由于重金属具有难迁移、易富集和危害大等特点,成为农业生产利用污泥的最主要限制因素。许多研究表明^[17,18],施用污泥可不同程度增加土壤和植物可食部分重金属含量,且与污泥施用量成一定线性关系,进而通过食物链危害人畜健康。各地污泥所含重金属种类相似,但其含量却相差很大。通常以处理生活污水为主所产生的污泥中重金属含量较低,而以处理工业废水为主所产生的污泥中重金属含量则较高,由于我国城市污水中工业废水占比重较大,故重金属污染成为农业利用污水污泥的主要限制因子。另一方面未经处理的污泥中含有较多病原微生物、寄生虫卵和毒性有机物,并在污泥应用中通过各种途径传播,污染土壤、空气和水源,并通过皮肤接触、呼吸和食物链危及人畜健康,在一定程度上加速了植物病害的传播。任何进入环境的有机物均可能在污泥中被发现^[19],城市污泥中有机污染物近年已日益引起人们的关注,但对其中有机污染物种类及其含量进行全面检测的研究尚鲜见报道。而国外报道较多的主要有多环芳烃(PAHs)、氢化氰类(HCNs)、二/呋喃(PCDD/Fs)、多氯联苯(PCBs)、氯苯类(CBs)和杀虫剂等^[20],这些物质在污水和污泥处理过程中虽得到一定降解,但难以完全除去,污泥使用时尚需考虑其可能产生的危害。

表 2 不同年代城市污泥中重金属含量比较

Tab.2 The comparative of heavy metals content in municipal sludge in different ages

城市污泥来源 Producing area	年 份 Years	重金属/ mg·kg ⁻¹ Heavy metal							备 注 Remark
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	
中 国	1977	9.5	8.3	207.0	443.0	52.0	100.0	1470.0	北京高碑店
	1997	-	0.9	26.3	8.3	12.4	47.4	258.0	污水处理厂
美 国	1983	-	10.0	500.0	800.0	6.0	500.0	1700.0	文献引自
	1988	-	4.0	39.0	456.0	2.0	76.0	755.0	Webber等(1995)
加拿大	1981	-	35.0	1040.0	870.0	-	545.0	1390.0	文献引自
	1994	-	6.3	319.0	638.0	3.5	124.0	823.0	Webber等(1995)

2 控制污泥重金属污染的研究进展与途径

影响重金属生物有效性的研究。重金属是否能给生态环境和人畜健康带来危害,关键是其生物有效性。目前有关重金属有效态的研究最常用方法即用一定浓度化学试剂提取,确定所提取的重金属含量与植物吸收量相关性,一是采用单一提取剂单独提取,该法与植物吸收的相关性较好;二是采用几种不同试剂组成一种提取顺序(而每种试剂对重金属的一种存在形态有效),不同提取试剂对同一样品先后进行提取称为顺序浸提法^[21]。重金属生物有效性与重金属的形态有密切关系^[22],一般而言污泥中重金属存在的形态可分为水溶态(H₂O可提取态)、交换态(CaCl₂、MgCl₂、KNO₃和NaAc等)、有机结合态(Na₄P₂O₇或H₂O₂等)、碳酸盐和硫化物结合态(EDTA或DTPA等)及残渣态(HNO₃、HF、HClO₄或混合酸可提取态)等,其中前3种形态的生物有效性较高,而后2种形态的生物有效性较低^[23]。重金属在土壤中有效态含量除与其浓度有关外,还与土壤理化性状及重金属形态组成有关^[4]。国内外许多研究表明,金属离子的溶解度随pH值升高而降低,金属有机络合物的稳定性随环境pH值升高而增强^[5,24]。Xian X.^[6]研究认为土壤pH值对重金属的影响在于碳酸盐的形成和溶解。研究发现有毒重金属可与土壤有机质形成不溶性的有机络合物而被保持,不受淋溶且对植物相对无效,故某些环境条件下有毒重金属离子浓度可通过络合而降至无毒水平。

重金属活性的控制方法。治理污泥重金属污染的主要途径一是改变污泥中重金属存在形态使其固定,降低其可移动性和可利用性。二是从污泥中去除重金属。国内外控制污泥重金属污染主要方法一是采用污泥堆肥,堆肥化即人工控制在一定水分、C/N值和通风条件下通过微生物发酵作用,将有机物转变为肥料的过程。自然界中许多微生物具有氧化、分解有机物的能力,实践证明可利用微生物在一定温湿度和pH条件下使有机物发生生物化学降解,形成类似腐殖质物质用作肥料和改良土壤,并根据微生物对O₂的需求不同分为好氧堆肥和厌氧堆肥,堆沤使温度上升,加快其分解速度,杀灭病原菌。有研究表明经堆肥化处理的污泥质地疏松,可被植物利用的养分增加,阳离子交换量增加50%,土壤容重及大肠杆菌减少,寄生虫卵存活率为零,且因调理剂的稀释作用,重金属约减少7.3%~16%^[7],并使重金属形态有较大变化^[8]。污泥堆肥化处理中污泥组成、堆肥化条件等均对重金属形态有明显影响,水浸态重金属含量减少,交换态和有机结合态重金属含量有所增加,而残渣态重金属含量变化亦不同,但比不同浸提剂所提取的其他形态重金属总

量高得多^[9]。二是利用钝化剂钝化污泥中重金属,据研究表明目前常用污泥重金属钝化剂主要有 3 类,即加入磷酸肥料,姜华(1995)研究将磷矿粉作为重金属钝化剂,在钝化重金属的同时亦为土壤提供缓释 P 肥;加入石灰性物质,包括石灰、硅酸钙炉渣、粉煤灰等碱性物质,重金属的最大特性是易受 pH 控制,提高污泥堆肥 pH 值,使重金属生成硅铝酸盐、碳酸盐及氢氧化物沉淀。火力发电厂排放的粉煤灰中富含 CaO 和 MgO,其 pH 达 12,它与石灰同样具有钝化污泥中重金属并杀死病原菌作用^[10],利用粉煤灰以废治废,变废为宝,可充分利用资源优势。刘国新等^[11]、苏德纯等^[12]研究了粉煤灰加入比例和粉煤灰钝化污泥施用量;利用吸附能力大的斑脱土、膨润土及合成沸石等硅铝酸盐钝化重金属,研究表明具有高阳离子交换量的合成沸石能降低重金属生物可利用性^[13];利用化学滤取法和生物淋滤法降低污泥中重金属含量的研究近年较受瞩目,经过厌氧消化后污泥中重金属主要以难溶硫化物形式存在,化学滤取法即先用硫酸、盐酸或硝酸将污泥中 pH 调至 2,再用 EDTA 等络合剂将其中重金属分离出来,该法滤取率可达 96%,但由于投资大、操作困难且需大量的强酸和生石灰,而实际生产中难于应用^[14]。研究发现重金属从其难溶硫化物中滤取可直接或间接在细菌新陈代谢中得以实现,所采用菌种主要为“*Thiobacillus ferrooxidans*(Tf)”和“*Thiobacillusthiooxidans*”,这些菌种属化学自养菌,能在 Fe^{2+} 和还原态硫化物介质中生存,并通过细菌作用使难溶金属硫化物被氧化为可溶金属硫酸盐,生物淋滤法费用仅为化学法的 20%,但由于 Tf 菌存活介质酸度必须在 pH4.5 以下,其实际运作中仍需大量强酸对污泥进行调整^[15,16]。

目前数量巨大、增长迅速的城市固体废弃物——污泥处置已成为亟待解决的问题,大多数国家污泥处理较多采用焚烧、填埋、投海和农用方法,但这些方法各有弊端,由于污泥含水量大,焚烧耗能大、费用高,且焚烧所产生的烟尘易对大气造成污染;填埋法则受用地限制,且污泥填埋易引起地下水污染;投海亦造成海洋污染并威胁海洋生态系统,国际公约已明令禁止。因此将污泥进行稳定化和无害化处理后为农业生产利用具有广阔前景,对重金属含量超标的污泥,可通过污泥堆肥、添加重金属钝化剂等措施改变重金属存在形态,降低其生物有效性;或采用化学滤取法和生物淋滤法剔除污泥中重金属,但这些方法只是一种补救措施,解决污泥农用的关键是如何有效地控制其重金属含量,而最有效方法是控制其污染源。

参 考 文 献

- 1 赵庆祥. 污泥资源化技术. 北京:化学工业出版社,2002. 17
- 2 姜泳文. 城市污水处理厂污泥的管道运输. 冶金矿山设计与建设,2000,32(2):32~36
- 3 乔显亮等. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探. 土壤,2001(4):205~209
- 4 鲁艳兵,温琰茂. 施用污泥的土壤重金属元素有效性的影响因素. 热带亚热带土壤科学,1998(1):68~71
- 5 郭梅兰. 城市污泥和垃圾堆肥作为肥源对作物重金属积累的影响. 农业环境保护,1995,14(2):67~71
- 6 Xian X. pH 对污染土壤中 Cd、Zn、Pb 的化学形态及植物有效性的影响. 土壤学进展,1991,19(3):34~37
- 7 薛澄泽等. 污泥制作堆肥及复合有机肥料的研究. 农业环境保护,1997,16(1):11~15
- 8 夏增禄等. 北京东郊作物对重金属的吸附及其与重金属在土壤中含量和存在形态的关系. 生态学报,1983,3(3):277~287
- 9 张增强. 污泥堆肥化处理对重金属形态的影响. 农业环境保护,1996,15(4):188~190
- 10 毛景东等. 粉煤灰资源的农业利用. 农村生态环境,1994,10(3):73~75
- 11 刘国新等. 污泥与粉煤灰配合施用对小麦积累汞规律的研究. 农业环境保护,1993,12(5):201~203
- 12 苏德纯等. 粉煤灰钝化污泥对土壤理化性质及玉米重金属积累的影响. 中国环境科学,1997,17(4):321~325
- 13 李国学等. 固体废弃物堆肥化与有机复合肥生产. 北京:化学工业出版社,2000
- 14 蔡全英等. 化学方法降低城市污泥的重金属含量及其前景分析. 土壤与环境,1999,8(4):309~313
- 15 莫测辉等. 微生物方法降低城市污泥的重金属含量研究进展. 应用环境生物学报,2001,7(5):20~23
- 16 周立祥等. 污水污泥中重金属的细菌淋滤效果研究. 环境科学学报,2001,21(4):504~506
- 17 Chang A. C., Hae-nam Hyun, Page A. L. Journal of Environmental Quality, 1998, 26: 11~19
- 18 Luo Y. M., Peter Christie. International Journal of Environmental Quality, 1998, 26: 11~19
- 19 Halsall C., Burnett V., Davis B., et al. PCBs and PAHs in U.K. urban air. Chemosphere, 1993, 26: 2185~2197
- 20 Alcook R. E. Polychlorinated bihexyls in digested UK sewage sludge. Chemosphere, 1993, 26(12): 2199~2207
- 21 Lake D. L., et al. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. J. Environ. Qual., 1984, 13(2): 175~183
- 22 Calvet R., et al. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. Intern J. Environ Anal Chem., 1990, 39: 31~45
- 23 Chang A. C., et al. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. J Environ. Qual., 1984, 13: 33~38
- 24 Blais J. F., et al. Cooperation between two thiobacillus strains for heavy metal removal from municipal sludge. Canadian Journal of Microbiology, 1993, 38: 181~187