

城市污水处理厂污泥重金属污染状况及特征

姚金玲, 王海燕, 于云江*, 王琪, 王兴润

中国环境科学研究院, 北京 100012

摘要: 研究了我国16家城市污水处理厂污泥中重金属(Cu, Cr, Pb, As和Cd)污染状况及特征, 并探讨了可行的污泥处置方法. 结果显示: $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ (干基)分别为14.48~239.93, 7.86~200.00, 6.10~121.00, 3.15~11.70和0.31~6.16 mg/kg; 不同种类的重金属在污泥中的质量分数也不同, $w(\text{Cu})$ 和 $w(\text{Cr})$ 高于 $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$; 污泥中重金属质量分数还随污水处理厂的不同而变化, 这与污水来源和污水处理工艺有关. 分析表明, 除7号污水处理厂污泥中 $w(\text{Cd})$ 超出我国农用泥质(CJ/T309—2009)A级污泥、园林绿化用泥质(GB/T23486—2009)和土地改良用泥质(CJ/T291—2008)中酸性土壤($\text{pH} < 6.5$)施用标准外, 其他污水处理厂的污泥重金属质量分数均低于我国农用泥质(CJ/T309—2009)A级污泥标准以及美国、德国和欧盟农用污泥标准的重金属控制限值. 达标的污泥可将混合填埋、农用、园林绿化、土地改良、制砖和水泥熟料生产作为污泥处置备选方案.

关键词: 重金属; 污泥; 污水处理厂

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-6929(2010)06-0696-07

Pollution Status and Characteristics of Heavy Metals in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plants

YAO Jin-ling, WANG Hai-yan, YU Yun-jiang, WANG Qi, WANG Xing-run

Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: The pollution status and characteristics of heavy metals including Cu, Cr, Pb, As and Cd in sewage sludge samples from 16 municipal wastewater treatment plants in China were investigated, and the feasible disposal methods of sewage sludge were discussed. The results showed that the contents of Cu, Cr, Pb, As and Cd ranged from 14.48-239.93, 7.86-200.00, 6.10-121.00, 3.15-11.70 and 0.31-6.16 mg/kg (dry basis), respectively. It was found that the contents of the heavy metals varied with their species. The contents of Cu and Cr were always higher than those of Pb, As and Cd. For different wastewater treatment plants, the contents of the same heavy metals turned out to be different, which may be the result of different wastewater resources and treatment processes in the plants. The contents of the heavy metals in all the sludge samples except one were below the permitted limits of sludge quality standards of China (CJ/T309-2009), and the sludge quality standards for agricultural use of America, Germany and the European Union. The one exception was the sludge sample of the No. 7 wastewater treatment plant, for which Cr content exceeded the permitted limits of the A-class sludge quality standard of China for agricultural use (CJ/T309-2009), the acidic soil ($\text{pH} < 6.5$) of the sludge quality standards for afforestation in gardens or forests (GB/T23486-2009), and for land improvement (CJ/T291-2008). It was deduced that all the sewage sludge up to the standards might be utilized not only for co-landfilling, but also for agriculture, afforestation in gardens or forests, land improvement, brick making and cement clinker production.

Key words: heavy metals; sewage sludge; municipal wastewater treatment plant

收稿日期: 2009-09-14 修订日期: 2010-01-25

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(GYK10901); 国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2007BAC16B07); 国家环保公益性行业科研专项(200809046)

作者简介: 姚金玲(1985-), 女, 黑龙江五大连池人, yaojl139@yahoo.com.cn.

* 责任作者, 于云江(1964-), 男, 内蒙古乌拉特前旗人, 研究员, 博士, 主要从事环境风险评价, yuyj@caees.org.cn

城市污水处理厂污泥是污水处理的产物, 富集了污水中大部分污染物质. 由于我国工业污水和生活污水混合排放, 因此城市污水处理厂进水和污泥中不可避免地含有重金属. 我国污泥产生量大、处理处置率低. 污泥长期暴露在环境中, 重金属元素会逐渐释放进入环境介质, 进而影响环境安全与人体健康. 污泥的重金属含量是选择污泥处置方式尤其是土地利用和建材利用的重要影响因素. 因此, 污泥的重金属含量是国家管理部门、研究机构和普

通百姓共同关注的焦点问题之一。目前,国内外关于污泥中重金属的研究报道很多。如 GARCÍA-DELGADO 等^[1]对西班牙 Salamanca 省 7 家污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cd})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Cu})$, $w(\text{Ni})$, $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Zn})$ 进行了研究,同时分析了重金属质量分数随取样季节和时间的不同而发生的变化,结果表明,采集于不同地点的污泥样品中 $w(\text{Cr})$, $w(\text{Cu})$, $w(\text{Ni})$, $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Zn})$ 差别很大,但 $w(\text{Cd})$ 具有统计学相似性;另外,采集于不同时间(2000,2001 和 2002 年)以及不同季节(冬季和夏季)的污泥样品中 $w(\text{Cr})$, $w(\text{Cu})$, $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Zn})$ 均有较大差异。SOUZA 等^[2]分析了巴西 Rio de Janeiro 州的 2 个污水处理厂污泥样品中的重金属质量分数发现,其污泥中存在 $w(\text{Cd}) < w(\text{Cr}) \approx w(\text{Ni}) < w(\text{Pb}) < w(\text{Cu}) < w(\text{Zn}) \ll w(\text{Fe})$ 的趋势,并且污泥样品中重金属的质量分数均超过了巴西农用污泥标准的重金属控制限值,其中 $w(\text{Zn})$ 和 $w(\text{Fe})$ 过高是由于污水处理厂使用了混凝和消毒工艺所致。冯春等^[3]研究了污水污泥与锯末、粉煤灰或磷矿粉按不同比例混合堆肥前后的 $w(\text{Cr})$, $w(\text{Cu})$, $w(\text{As})$, $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Zn})$ 及其形态变化,结果显示,该试验可以显著降低污泥中交换态的 $w(\text{Cr})$, $w(\text{Cu})$, $w(\text{As})$, $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Zn})$, 提高其他形态的重金属质量分数,但不能降低重金属总量。陈玉娟等^[4]研究了珠江三角洲地区农业土壤中重金属含量特征,并讨论了城市污泥对其的影响,研究发现,城市污泥是导致珠江三角洲土壤重金属含量超标的因素之一,尽管近年来对城市污泥农用有所限制,但是以前施用于农田的污泥对土壤的影响仍未消除。李淑更等^[5]研究了脱水污泥在美人蕉种植中的应用发现,美人蕉可吸附污泥中重金属,通过美人蕉的种植可以降低土壤中 $w(\text{Cd})$ 和 $w(\text{Ni})$, 以及部分降低 $w(\text{Zn})$ 。胡忻等^[6]研究了应用生物可降解的螯合剂 EDDS 提取城市污泥中 Cu , Zn , Pb 和 Cd 的效果发现, Cu , Zn , Cd 和 Pb 的 EDDS 提取率分别为 23% ~ 39%, 41% ~ 42%, 18% ~ 24% 和 24% ~ 44%, 为研究污泥中重金属含量和形态提供了新方法。但是,现有研究对我国范围内不同地区不同城市污水处理厂污泥中重金属含量的测定、分析和比较并不多。为了掌握我国污水处理厂污泥中重金属污染现状和特征,探讨污泥的最终处置方式,笔者以东北、华北、华东和西北地区 10 个城市的 16 家污水处理厂为调研对象,采集各厂的脱水污泥

进行重金属质量分数的测定,分析并总结我国城市污水处理厂污泥中重金属质量分数水平及特点,并与污泥的相关标准进行比较,以期为研究污泥中重金属污染现状和探讨污泥处理处置方法提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

仪器:电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, 7500CS, 美国安捷伦公司);微波消解仪(MARSXPRESS, 美国 CEM 公司);消解罐;电子天平(精确至 0.000 1 g);100 mL 容量瓶;玻璃漏斗;定量滤纸。

试剂:去离子水;浓硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯)。

1.2 污泥样品的采集和预处理

为充分体现污泥样品的地域代表性,笔者分别在东北、华北、华东和西北地区选择 2 ~ 3 座城市作为采样地点;为保证污水处理厂的代表性,在每座城市选择数家污水处理厂进行样品采集,并且污水处理厂的选择以不同污水处理工艺、规模为原则,充分体现污水处理工艺和污水处理量的多样性和代表性。最终确定哈尔滨、沈阳、青岛、日照、天津、北京、上海、杭州、呼和浩特和太原作为污泥采样地点,各污水处理厂由代号表示。而样品采集点(采样点)选择在各污水处理厂污泥脱水车间连续稳定运行的脱水机出泥口,采集不同脱水机出泥口的样品并将其混合,混合样品的质量不少于 1 kg;或者根据多点采样的原则在污泥堆放场地进行采样,以确保每种污泥采集方法收集的污泥样品均具有代表性。样品使用聚乙烯封口袋收集,封口带回实验室备用。待测污泥经自然风干、研细后进行样品预处理。

样品的预处理采用微波辅助酸消解法。将 0.10 g 样品和 10 mL 浓硝酸加入密封消解罐中,置于微波消解炉中消解 10 min。样品温度在 5 min 内升到 175 ℃,在 10 min 的辐射时间内平衡到 170 ~ 180 ℃。消解程序结束后,使消解罐在微波炉内至少冷却 5 min 后取出自然降温。待消解罐冷却至室温后,在通风橱中打开,释放其中的气体。将消解液过滤并转移至 100 mL 容量瓶中,定容,取约 5 mL 溶液进行分析测试。

1.3 污泥中重金属质量分数的测定

样品经预处理后,使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定其中的重金属质量分数。ICP-

MS的精确度在2%以下,回收率为95%~105%,同时每批样品消解时添加2个标准土样〔GBW07405(GSS-5)〕作为参考,测定偏差控制在±9%内.污泥中重金属质量分数的计算公式:

$$w(M) = n \times \frac{v \times c}{m} \quad (1)$$

式中, w 为污泥中重金属的质量分数(干基),mg/kg; M 为所测定的某种重金属; c 为ICP-MS测定预处

理样品得到的重金属质量浓度,mg/L; n 为ICP-MS测定时预处理样品的稀释倍数; m 为污泥样品质量,kg; v 为定容体积,L.

2 结果与分析

2.1 污水处理厂污泥中重金属质量分数的特点

所调研的各污水处理厂污泥中的重金属质量分数测定结果见表1.

表1 各污水处理厂污泥中重金属质量分数

Table 1 The contents of the heavy metals in the sewage sludge samples from different wastewater treatment plants

污水处理厂代号	$w/(mg/kg)$					
	Cu	Cr	Pb	As	Cd	合计
1	239.93	177.97	55.63	4.00	2.52	480.05
2	135.20	200.00	121.00	7.80	1.00	465.00
3	101.10	150.50	42.70	8.20	1.00	303.50
4	182.36	55.11	34.64	10.67	1.37	284.15
5	81.80	149.50	27.80	11.70	1.20	272.00
6	146.09	52.89	52.16	16.29	0.96	268.39
7	61.24	94.39	29.54	5.67	6.16	197.00
8	68.86	55.79	31.27	4.89	1.02	161.83
9	42.83	47.39	11.95	4.47	0.73	107.37
10	25.88	36.97	23.06	4.40	0.89	91.20
11	33.79	22.25	8.08	3.65	0.37	68.14
12	17.58	17.97	12.27	7.04	0.68	55.54
13	25.37	12.16	10.91	4.38	0.56	53.38
14	19.37	13.69	9.26	3.15	0.40	45.87
15	18.72	14.67	6.10	4.57	0.31	44.37
16	14.48	7.86	7.16	4.60	0.47	34.57

注:各污水处理厂名称均以代号表示.

对表1数据进行分析发现,污水处理厂污泥中重金属质量分数具有以下特点:

a. 各重金属在不同污水处理厂污泥中的质量分数差别较大.一般地, $w(\text{Cu})$ 和 $w(\text{Cr})$ 高于 $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$.其中, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ 呈规律性变化,即在各污泥样品中 $w(\text{As})$, $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Cd})$ 依次递减.但是, $w(\text{Cu})$ 和 $w(\text{Cr})$ 无规律性变化,部分污水处理厂污泥中 $w(\text{Cu}) > w(\text{Cr})$,如1号,11号和14号污水处理厂;而部分污水处理厂污泥中 $w(\text{Cu}) < w(\text{Cr})$,如2号,3号和5号污水处理厂.根据杨军等^[7]在2006年对全国107家污水处理厂污泥样品的检测结果,以及陈同斌等^[8]对我国1994—2001年污水处理厂污泥中重金属质量分数资料的统计分析可知,由于城市工业污水的控制排放和清洁技术的使用,污泥中重金属质量分数呈逐年下降趋势.其中,2006年 $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ 的平均值分别为219.00,93.10,72.30,20.20和2.01 mg/kg(干基).

由此可知,该研究得到的污泥重金属质量分数变化趋势与杨军等的研究结果基本一致.

b. 同一重金属在不同污水处理厂污泥中的质量分数并不相同.如2号污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cr})$ 最高,达到200.00 mg/kg;而16号污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cr})$ 最低,为7.86 mg/kg.

c. 不同污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ 总和差别较大.如1号污水处理厂污泥中所测的重金属总量最高,达到480.05 mg/kg;而16号污水处理厂污泥最低,为34.57 mg/kg.

2.2 污水处理厂污泥中重金属质量分数的影响因素

污水处理厂污泥中重金属质量分数受污水处理厂进水水源及重金属形态、污水处理规模、污水处理工艺等因素的影响.表2给出了调研的各污水处理厂的处理规模(污水处理量)、生活污水与工业污水的比例(体积比)、主要工业污水类型和污水处理工艺.

城市污水处理厂进水水源对污泥中重金属质量分数影响较大。一般地,我国城市污水处理厂进水由生活污水、工业污水和降水组成。重金属主要来自工业污水,其中含 Cu, Cr, Pb, As 和 Cd 污水的主要来源见表3。由表3可知,采矿、冶炼、电子、电镀、化工、制革和机械加工等行业易于排放含重金属的污水,而食品、塑料和制药等行业则排放重金属较少或者不排放。结合表2可知,1号~8号污水处理厂的进水中含有电子、化工、机械制造、电镀、皮革、毛纺和钢铁冶炼等工业污水,因此上述污水处理厂污泥中重金属质量分数相对较高。而9号~16号污水处理厂的工业污水来源主要是食品加工、餐饮、服装加工和制药污水等,其污泥中重金属质量分数相对较低。由表3可知,Cu的来源广泛,电镀、化工和机械加工等工业污水中均含有Cu,而且由于排水管道经常使用镀锌管也会增加进水中的Cu,因此,污泥中 $w(\text{Cu})$ 较高。Cr主要来源于皮革加工、电镀水和偶氮类染料等污水。由表1可知,1号~8号污水处理厂污泥的 $w(\text{Cr})$ 均超过了50 mg/kg,而它们的污水来源主要集中在制革、机械加工、钢铁加工、电子、电镀和纺织产业,因此 $w(\text{Cr})$ 较高。Pb主要来源于采矿、冶炼产业污水。由表1,2可知,1号~3号污

水处理厂污泥中的 $w(\text{Pb})$ 较高,这与污水处理厂进水中含有化工、钢铁冶炼污水有关。As主要来源于化工、冶金、炼焦等污水。由表1可知,污泥中的 $w(\text{As})$ 较低,样品中 $w(\text{As})$ 的最高值仅为16.29 mg/kg。Cd主要来源于矿业、冶金和电镀污水。由表1,2可知,7号污水处理厂因含有矿业、机械制造和电子污水,因此其污泥中的 $w(\text{Cd})$ 最高,达到6.16 mg/kg。此外,城市污水处理厂的进水须满足国家《污水排入城市下水道水质标准》(CJ3082—1999)^[9]的水质要求,该标准对 $\rho(\text{Cu})$, $\rho(\text{Cr})$, $\rho(\text{Pb})$, $\rho(\text{As})$ 和 $\rho(\text{Cd})$ 的最高允许限值分别为2.0,1.5,1.0,0.5和0.1 mg/L。这恰与该研究中得到的污泥中不同重金属质量分数由高至低的顺序基本一致,说明污泥中重金属质量分数与进水水质要求也有一定的关联。

污泥中重金属质量分数还与污水处理厂的处理规模、工业污水进水比例有关。工业污水进水比例越高,污泥中重金属质量分数一般也越高。如12号和15号污水处理厂的污水来源及处理规模大体相似,但12号污水处理厂进水中工业污水所占比例大于15号污水处理厂,因此,12号污水处理厂的重金属(除Cu外)质量分数均高于15号污水处理厂。

表2 污水处理厂处理规模、污水来源和污水处理工艺

Table 2 The scales, wastewater resources and treatment processes of different wastewater treatment plants

污水处理 厂代号	污水处理量/ (10^4 t/d)	污水类别及其比例 [$V(\text{生活污水}):V(\text{工业污水})$]	主要工业污水类型	污水处理工艺
1	38	1:1	化工、制药、印染、电镀、 印制线路板等	UNITANK工艺
2	2.5	不确定	钢铁冶炼、电镀、皮革等	奥贝尔氧化沟
3	16	4:1	钢铁冶炼、造纸、纺织等	传统活性污泥法
4	40	少量污水	电子产品制造、电镀等	倒置 A^2/O 、 A^2/O 工艺 (2种工艺的处理量之比为1:1)
5	5	3:2	毛纺工业、制革业等	传统活性污泥法
6	75	少量污水	电子、机械制造等	传统活性污泥法
7	35	19:1	电子、机械制造、汽车配件、 矿业、塑料制品等	A/O 、 $A^2/O^{(1)}$ 和 $A^2/O^{(1)}$ 工艺 (3种工艺的处理量之比为4:1:2)
8	40	不确定	电子、生物医药、机械制造、 食品饮料等	A^2/O 工艺
9	20	1:2	羽绒加工、汽车制造业等	传统活性污泥法、浮动填料法 (2种工艺的处理量之比为1:1)
10	25	不确定	电子、针织、塑料、机械铸造业等	A/O 工艺
11	12	1:1	制药、肉类食品加工等	A/O 工艺
12	4~5	1:1	酿酒厂、海鲜加工厂等	氧化沟工艺
13	7	4:1	食品加工、啤酒制造业、餐饮业等	A^2/O 工艺
14	40	4:1	服装加工、家具制造等	传统活性污泥法、 A/O 工艺 (2种工艺的处理量之比为1:1)
15	4~5	19:1	海鲜食品加工厂等	改进SBR工艺
16	30	2:1	制药、肉类食品加工等	A/O 工艺

1)2种工艺分别建于不同时期,有独立的配水系统。

此外,其他学者^[10-12]对于污水处理厂污泥中重金属相关的试验和研究表明,不同污水处理厂污泥中的重金属质量分数还受到污水处理厂污水处理工艺及运行条件等因素的影响.杨启霞等^[13]对A²/O污水处理工艺处理过程中Zn, Hg, Cu, Cr, Cd和Pb的去除率进行的研究发现,A²/O法工艺对Zn的去除率最大,对Pb的去除率最小.而卢吉文等^[14]研究了传统活性污泥法污水处理过程中Zn, Hg, Cu, Cd, Pb和As 6种重金属含量的变化及其去除情况,结果表明,传统活性污泥法对Hg的去除率最大,对Pb的去除率最低.因此,污水处理工艺不同,对重金属的去除率效果存在差异.同时,活性污泥去除重金属主要是依靠吸附、表面络合、离子交换等机理进行,因此重金属的去除受到污水处理厂运行条件的影响,如污水处理厂进水水质, pH和温度等^[15-16].该研究调研的污水处理厂所涉及的污水处理工艺较多,其与污泥中重金属质量分数的关系还有待进一步研究.

表4 我国污泥标准及其重金属控制限值

Table 4 The standards for sewage sludge and the limit values in China

标准		控制限值[w/(mg/kg)]				
		Cu	Cr	Pb	As	Cd
《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002) ^[18]	pH ≥ 6.5	1 500	1 000	1 000	75	20
	pH < 6.5	800	600	300	75	5
《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284—84) ^[19]	pH ≥ 6.5	500	1 000	1 000	75	20
	pH < 6.5	250	600	300	75	5
《城镇污水处理厂污泥泥质》(GB24188—2009) ^[20]		1 500	1 000	1 000	75	20
《城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质》(GB/T23486—2009) ^[21]	pH ≥ 6.5	1 500	1 000	1 000	75	20
	pH < 6.5	800	600	300	75	5
《城镇污水处理厂污泥处置 混合填埋用泥质》(GB/T23485—2009) ^[22]		1 500	1 000	1 000	75	20
《城镇污水处理厂污泥处置 制砖用泥质》(CJ/T289—2008) ^[23]		1 500	1 000	300	75	20
《城镇污水处理厂污泥处置 土地改良用泥质》(CJ/T291—2008) ^[24]	pH ≥ 6.5	1 500	1 000	1 000	75	20
	pH < 6.5	800	600	300	75	5
《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T309—2009) ^[17]	A级污泥	500	500	300	30	3
	B级污泥	1 500	1 000	1 000	75	15
《城镇污水处理厂污泥处置 水泥熟料生产用泥质》(CJ/T314—2009) ^[25]		1 500	1 000	1 000	75	20

注:污泥为干基.

控制限值最为严格.

一般地,污泥农用时对泥质的要求最为严格.表5给出了美国《污泥处置或利用标准》(40CFR - Part503)^[26]、德国《污水厂污泥条例》^[27]和欧盟《关于保护环境,特别是当污泥农用时保护土壤的指令》(Directive 86/278/EEC)^[28]对w(Cu), w(Cr), w(Pb), w(As)和w(Cd)的控制限值.由表5可知,在美国、德国和欧盟农用污泥标准中,以德国对重金属质量分数的控制限值最为严格,其次是欧盟和美国.对比表4可发现,《城镇污水处理厂污泥处

表3 重金属污水的主要来源

Table 3 The main resources of the wastewater containing heavy metals

种类	主要来源
含Cu污水	电镀、印制线路板、化工、机械加工、印染、冶炼、采矿、电子材料漂洗、染料生产等
含Cr污水	电镀、制革、采矿、冶炼、染料、催化剂等
含Pb污水	采矿、冶炼、化学、蓄电池、染料工业等
含As污水	化工、冶炼、炼焦、火力发电、造纸、皮革等,以化工和冶金为主
含Cd污水	采矿、冶炼、电镀、玻璃、陶瓷等

2.3 污水处理厂污泥中重金属质量分数与污泥标准中重金属控制限值的比较

为规范污泥处理处置工作,我国制定了一系列污泥相关标准,其中重金属质量分数作为控制项目受到广泛关注.表4给出了我国污泥相关标准及其对w(Cu), w(Cr), w(Pb), w(As)和w(Cd)的控制限值.由表4可知,《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T309—2009)^[17]中A级污泥标准规定的

置 农用泥质》(CJ/T309—2009)中A级污泥标准规定的重金属质量分数控制限值不仅严于我国其他污泥标准,同时也严于德国、美国和欧盟.

由表1可以看出, w(Cu), w(Cr), w(Pb), w(As)和w(Cd)范围分别为14.48~239.93, 7.86~200.00, 6.10~121.00, 3.15~11.70和0.31~6.16 mg/kg. 将其与重金属控制限值最严格的《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T309—2009)中A级污泥标准进行比较可知, w(Cu), w(Cr), w(Pb), w(As)和w(Cd)(除7号污水处理厂外)均低于该

标准中重金属控制限值;而7号污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cd})$ 为6.16 mg/kg,超过了我国《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T309—2009)中A级污泥标准重金属控制限值,同时也超过了酸性土壤($\text{pH} < 6.5$)中我国《农用污泥中污染物控制标

准》(GB4284—84)、园林绿化用泥质(GB/T23486—2009)、土地改良用泥质(CJ/T2912008)重金属控制限值.与表5相对比,调研的污水处理厂污泥中 $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ 均满足美国、德国和欧盟的农用污泥标准要求.

表5 美国、德国和欧盟的农用污泥标准中重金属控制限值

Table 5 The permit limits of heavy metals in the sludge quality standards for agriculture use of America, Germany and European Union

项目	$w/(\text{mg/kg})$				
	Cu	Cr	Pb	As	Cd
美国《污泥处置或利用标准》 ^[26]	4 300	3 000	840	75	85
德国《污水厂污泥条例》 ^[27]	800	900	900	—	10
欧盟《关于保护环境,特别是当污泥农用时保护土壤的指令》 ^[28]	1 000—1 750	—	750—1 200	—	20—40

注:污泥为干基.

2.4 污水处理厂污泥处理处置方式探讨

综上,7号污水处理厂污泥不能施加于酸性土壤进行污泥农用、园林绿化和土地改良,但可考虑用作碱性土壤的农田利用、园林绿化和土地改良,并可用于混合填埋、制砖和水泥熟料生产.除此之外,其他污水处理厂污泥中 $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ 均满足污泥混合填埋、污泥农用、污泥园林绿化、污泥土地改良、污泥制砖和水泥熟料生产用泥质标准的要求,可将混合填埋、农用、园林绿化、土地改良、制砖和水泥熟料生产作为污水处理厂污泥处置的备选方案.

污泥中的重金属质量分数是选择污泥处置工艺的硬性指标之一,但并不是唯一的限制因素,还有一些因素影响着污泥处置工艺的选择,如污泥农用标准中的粪大肠菌群值指标以及污泥堆肥要求的有机质质量分数等.由于该研究仅对污泥中 $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ 进行了测定和讨论,并在此基础上对污泥可选的处置工艺进行了探讨,因此在污水处理厂确定污泥处置方式时,还要进行标准规定的其他污染物控制项目的监测和分析,进一步确定污泥中其他污染物的种类和质量分数.根据检测结果和相应的污泥泥质标准的规定,选择最佳的污泥处置工艺.

3 结论

a. 污水处理厂污泥中重金属质量分数随重金属种类的不同而不同, $w(\text{Cu})$ 和 $w(\text{Cr})$ 高于 $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$;同一重金属在不同污水处理厂污泥中的质量分数亦不同;各污水处理厂污泥中重金属总量差别显著.这与污水处理厂进水水源、工业污水比例和污水处理工艺等因素有关.

b. 16家污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ (除7号污水处理厂外)均达到我国《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T309—2009)A级污泥标准重金属控制限值;仅7号污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cd})$ 超过我国《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284—84)、农用泥质(CJ/T309—2009)A级污泥、园林绿化用泥质(GB/T23486—2009)和土地改良泥质(CJ/T291—2008)中酸性土壤($\text{pH} < 6.5$)施用标准的(CJ/T309—2009)A级污泥控制限值.同时,所有污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cu})$, $w(\text{Cr})$, $w(\text{Pb})$, $w(\text{As})$ 和 $w(\text{Cd})$ 均低于美国、德国和欧盟农用污泥标准重金属控制限值.

c. 7号污水处理厂污泥中的 $w(\text{Cd})$ 超标,不能用作酸性土壤的农田利用、园林绿化和土地改良,但可以考虑用作碱性土壤的农田利用、园林绿化和土地改良,或者混合填埋、制砖和水泥熟料生产.其他污水处理厂的污泥均满足我国相关污泥标准中相应重金属控制限值的要求.在对其他控制项目进行监测和分析的基础上,可选择混合填埋、农用、园林绿化、土地改良、制砖和水泥熟料生产作为污水处理厂污泥处置的备选方案.


参考文献(References):

- [1] GARCÍA-DELGADO M, RODRÍGUEZ-CRUZ M S, LORENZO L F, et al. Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants[J]. Sci Total Environ, 2007, 382(1): 82-92.
- [2] SOUZA P M, KUCH B. Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil[J]. Chemosphere, 2005, 60(7): 844-853.
- [3] 冯春, 杨光, 杜俊, 等. 污水污泥堆肥重金属总量及形态变化

- [J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 97-102.
- [4] 陈玉娟, 温琰茂, 柴世伟. 珠江三角洲农业土壤重金属含量特征研究[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 75-77.
- [5] 李淑更, 张可方, 周少奇, 等. 脱水污泥在美人蕉种植中的应用[J]. 环境科学研究, 2008, 21(2): 158-162.
- [6] 胡忻, 罗璐瑕, 陈逸璐. 生物可降解的整合剂 EDDS 提取城市污泥中 Cu, Zn, Pb 和 Cd[J]. 环境科学研究, 2007, 20(6): 110-113.
- [7] 杨军, 郭广慧, 陈同斌, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 中国给水排水, 2009, 25(13): 122-124.
- [8] 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.
- [9] 中华人民共和国建设部. CJ3082—1999 污水排入城市下水道水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [10] 谢冰, 莫旦立, 陈季华. 活性污泥工艺对重金属的去除及微生物的抵抗机制[J]. 上海环境科学, 2003, 22(4): 283-292.
- [11] 沈杰, 张朝晖, 周晓云. 生物法去除水中重金属离子的研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(3): 5-8.
- [12] 王敦球, 解庆林, 张学洪. 微生物方法去除污水污泥中重金属的试验研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2005, 27(2): 68-71.
- [13] 杨启霞, 常显波, 刘英霞, 等. 某城市污水 A²/O 处理过程中重金属去除率分析[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 143-145.
- [14] 卢吉文, 陈萍丽, 赵秀兰. 传统活性污泥法处理城市污水过程中重金属的变化研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(5): 29-32.
- [15] 程晓如, 刘畅, 龚兵, 等. 活性污泥法对城市污水中重金属的去除率研究[J]. 中国农村水利水电, 2005(10): 87-89.
- [16] 李霞, 李凤亭, 张冰如. 生物吸附法去除水中重金属离子[J]. 工业水处理, 2004, 24(3): 1-5.
- [17] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJ/T309—2009 城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [18] 国家环境保护总局. GB18918—2002 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [19] 中华人民共和国城乡建设与环境保护部. GB4284—84 农用污泥污染物控制标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984.
- [20] 中国国家标准化管理委员会. GB24188—2009 城镇污水处理厂污泥泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [21] 中国国家标准化管理委员会. GB/T23486—2009 城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [22] 中国国家标准化管理委员会. GB/T23485—2009 城镇污水处理厂污泥处置 混合填埋用泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [23] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJ/T289—2008 城镇污水处理厂污泥处置 制砖用泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [24] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJ/T291—2008 城镇污水处理厂污泥处置 土地改良用泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [25] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJ/T314—2009 城镇污水处理厂污泥处置 水泥熟料生产用泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [26] US Environmental Protection Agency. TITLE40: protection of environment[EB/OL]. Washington DC: Environmental Protection Agency, 2009[2009-11-19]. <http://ecfr.gpoaccess.gov>.
- [27] Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety. Sewage sludge ordinance [EB/OL]. Berlin: Sewage Sludge Ordinance, 2007 [2007-01-01]. http://www.bmu.de/english/waste_management/downloads/doc/4342.php.
- [28] European Communities. Council directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture[R]. Brussels: European Communities, 1986: 6-12.

(责任编辑: 潘风云)

城市污水处理厂污泥重金属污染状况及特征

作者: 姚金玲, 王海燕, 于云江, 王琪, 王兴润, YAO Jin-ling, WANG Hai-yan, YU Yun-jiang, WANG Qi, WANG Xing-run
作者单位: 中国环境科学研究院, 北京, 100012
刊名: 环境科学研究 
英文刊名: RESEARCH OF ENVIRONMENTAL SCIENCES
年, 卷(期): 2010, 23(6)
被引用次数: 0次

参考文献(28条)

1. GARC A-DELGADO M, RODR GUEZ-CRUZ M S, LORENZO L F Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants 2007(1)
2. SOUZA P M, KUCH B Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil 2005(7)
3. 冯春, 杨光, 杜俊, 吴邦信, 袁菊, 蒋秀娅, 覃日邦, 郑阳 污水污泥堆肥重金属总量及形态变化 2008(1)
4. 陈玉娟, 温琰茂, 柴世伟 珠江三角洲农业土壤重金属含量特征研究 2005(3)
5. 李淑更, 张可方, 周少奇, 陈秋丽, 张立秋 脱水污泥在美人蕉种植中的应用 2008(2)
6. 胡忻, 罗璐瑕, 陈逸琨 生物可降解的整合剂EDDS提取城市污泥中Cu, Zn, Pb和Cd 2007(6)
7. 杨军, 郭广慧, 陈同斌, 郑国砥, 高定, 杨苏才, 宋波, 杜伟 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势 2009(13)
8. 陈同斌, 黄启飞, 高定, 郑玉琪, 吴吉夫 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势 2003(5)
9. 中华人民共和国建设部 CJ3082-1999. 污水排入城市下水道水质标准 1999
10. 谢冰, 奚旦立, 陈季华 活性污泥工艺对重金属的去除及微生物的抵抗机制 2003(4)
11. 沈杰, 张朝晖, 周晓云, 董丽辉 生物法去除水中重金属离子的研究 2005(3)
12. 王敦球, 解庆林, 张学洪, 黄明 微生物方法去除污水污泥中重金属的试验研究 2005(2)
13. 杨启霞, 常显波, 刘英霞, 赵鸣, 韩京龙 某城市污水A2/O处理过程中重金属去除率分析 2009(11)
14. 卢吉文, 陈萍丽, 赵秀兰 传统活性污泥法处理城市污水过程中重金属的变化研究 2008(5)
15. 程晓如, 刘畅, 龚兵, 曾勇, 郑旭荣 活性污泥法对城市污水中重金属的去除率研究 2005(10)
16. 李霞, 李凤亭, 张冰如 生物吸附法去除水中重金属离子 2004(3)
17. 中华人民共和国住房和城乡建设部 CJ/T309-2009. 城镇污水处理厂污泥处置农用泥质 2009
18. 国家环境保护总局 GB18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准 2002
19. 中华人民共和国城乡建设与环境保护部 GB4284-84. 农用污泥污染物控制标准 1984
20. 中国国家标准化管理委员会 GB24188-2009. 城镇污水处理厂污泥泥质 2009
21. 中国国家标准化管理委员会 GB/T23486-2009. 城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质 2009
22. 中国国家标准化管理委员会 GB/T23485-2009. 城镇污水处理厂污泥处置混合填埋用泥质 2009
23. 中华人民共和国住房和城乡建设部 CJ/T289-2008. 城镇污水处理厂污泥处置制砖用泥质 2008
24. 中华人民共和国住房和城乡建设部 CJ/T291-2008. 城镇污水处理厂污泥处置土地改良用泥质 2008
25. 中华人民共和国住房和城乡建设部 CJ/T314-2009. 城镇污水处理厂污泥处置水泥熟料生产用泥质 2009
26. US Environmental Protection Agency TITLE40:protection of environment 2009
27. Federal Miuktry for the Environment, Nature Consorvation and Nuclear Safety Sewage sludge

28. [European Communities Council directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture](#) 1986

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [刘淑静, 李爱民, 袁维波, LIU Shu-jing, LI Ai-min, YUAN Wei-bo](#) 温度对污泥焚烧残渣中重金属形态分布及残渣综合毒性的影响 -[安全与环境学报](#)2008, 8(1)

通过实验考察了干污泥在固定床焚烧炉中停留20 min, 温度分别为500 °C、700 °C和900 °C的焚烧残渣中重金属(Cr、Cu、Ni、Zn、Pb、Cd)的残留特性及形态分布规律. 在实验温度范围内, 重金属的残留率因元素和焚烧温度而异, Cu的残留率最高在80%以上, Cd的最低, 900 °C时仅为3.4%; 焚烧残渣中各重金属在稳定态的分布比例均较干污泥中有显著提高. 提出了用于重金属毒性定量分析的指标—重金属综合毒性指数, 并采用该指数对污泥和残渣中重金属的综合毒性进行了评价. 结果显示, 单位质量污泥焚烧后的各残渣中重金属综合毒性均较干污泥小且随焚烧温度升高而降低, 焚烧能够实现一定程度的无害化; 并且, 单位质量残渣中重金属的综合毒性也随焚烧温度的升高而降低.

2. 学位论文 [吕彦](#) 城市污水厂污泥土地利用重金属迁移规律研究 2004

随着城市污水处理厂污泥的土地利用日益增多, 土地利用可能成为解决污泥出路的一种主要方式. 但污泥中的重金属问题是目前制约污泥土地利用的主要因素之一. 重金属在土壤中的迁移, 向上会被植物吸收, 向下则可能会进入地下水, 对环境造成危害. 本文从城市污水厂污泥土地利用中的环境安全性出发, 对污泥土地利用中重金属的迁移规律进行了研究, 为后续工作奠定了基础.

实验首先对污泥和土壤样品的预处理进行了方法比较, 选择了硝酸—高氯酸法和王水—高氯酸法分别作为污泥和土壤样品的预处理方法. 通过对污泥样品中重金属含量的测定, 发现上海市东区污水处理厂的污泥重金属含量与国家污泥农用标准相比, 在上海地区土壤条件下, Zn、Cu、Ni三种元素超过标准, 上海市曲阳污水处理厂的污泥及其堆肥污泥无超标重金属元素, 同时堆肥过程对污泥重金属含量的影响不大.

通过对东区污泥及其药剂稳定化处理后的污泥、曲阳污泥和堆肥污泥中的重金属进行形态分析, 发现污泥中的重金属多数以比较稳定的形态存在. 污泥经过稳定化处理, 提高了重金属的稳定形态含量; 污泥经过堆肥处理, 重金属的迁移活性有了提高.

通过模拟上海市年降雨量, 在pH为2.9和5.0两种酸度值条件下进行了东区污泥与稳定污泥, 曲阳污泥与堆肥污泥的土柱淋溶实验. 实验结果表明酸雨pH值的降低会提高渗滤液中重金属的浓度, 但对土柱5cm为间隔的各层次土壤中重金属的迁移影响不显著. 东区污泥与稳定污泥土柱渗滤液中Zn、Cu、Ni、Pb、Cr发生淋失, 稳定污泥淋失量小于东区污泥; 曲阳污泥与堆肥污泥渗滤液中未发现有重金属迁移. 在土壤中, 仅发现有Zn、Cu、Ni三种元素在泥与土混合层下0—10cm的距离内累积, 稳定污泥迁移量与迁移距离小于东区污泥, 稳定化处理取得良好效果. 曲阳污泥未发现重金属有迁移, 堆肥污泥则发生重金属的迁移, 距离在泥与土混合层下0—5cm. 重金属在土壤中迁移的可能性和距离, 随水流渗出的可能性随着施用污泥的比例、污泥中重金属的含量、重金属不稳定态的增加而增大.

对经过堆肥的曲阳污泥进行土地利用, 考察施加不同比例污泥的土壤剖面中重金属含量, 发现重金属几乎累积在表层土壤0—20cm范围内, 重金属没有在土壤层中发生向下的迁移. 污泥施加大大提高了土壤表层的重金属含量, 同时降低了土壤的环境质量, 随着污泥施加比例和施用次数的提高, 土壤表层重金属含量增加和土壤环境质量下降的幅度越大.

对上海市园林绿化中常见的七种花卉植物进行了污泥与滩涂土合成土壤的盆栽实验, 考察了植物的生长情况和重金属在植物中的富集情况, 发现各种植物生长良好, 在污泥投加比例为25%时, 重金属对植物的生长未产生不利影响. 同时发现土壤中的重金属向植物体内发生了迁移, 菊花和四季海棠对混合土壤中各重金属尤其是高含量的Zn具有较好的富集能力, 是首选的种植植物. 实验表明将污泥与滩涂土的合成土壤作为园林绿化用土具有较大的可行性.

3. 期刊论文 [梁丽娜, 黄雅曦, 杨合法, 徐智, 李季](#) 污泥农用对土壤和作物重金属累积及作物产量的影响 -[农业工程学报](#)2009, 25(6)

以3 a定位试验为基础, 比较3种不同处理的污泥肥料(消化污泥、污泥堆肥及污泥复混肥)农田施用下土壤养分、土壤和作物籽粒中Mn、Cu、Zn、Pb、Cd 5种重金属的积累以及作物产量的变化情况, 以阐明污泥农用对土壤及作物的影响. 研究表明, 3种污泥肥料提高了土壤中氮素和有机质的含量; 与空白和普通化肥处理相比, 3种污泥肥料增加了土壤中Mn和Cu的含量, 而对土壤交换态重金属含量没有显著影响; 3种污泥处理均增加了小麦籽粒中Zn的含量; 相对普通化肥处理, 3种污泥肥料处理对小麦和玉米产量均无显著影响. 合理施用污泥肥料可以有效地提高作物产量; 污泥肥料施用对土壤重金属有一定累积效应, 但短期施用对土壤比较安全.

4. 学位论文 [张丽华](#) 聚环氧琥珀酸对污泥中重金属的萃取过程及机理研究 2007

污泥中重金属的污染是影响其资源化利用的关键问题, 如何应用绿色化学的理论解决土壤及污泥中的重金属污染问题是环境科学研究的热点之一. 本文在国家自然科学基金项目(No. 50478103)的支持下, 根据国际上绿色化学的发展趋势, 针对城市工业废水污泥中重金属含量较高的特征, 以上海市桃浦污水厂污泥为对象, 重点研究了易生物降解的聚环氧琥珀酸(Poly-epoxy-succinic Acid, 简称PESA)对污泥中重金属的分离过程, 并从溶液配位化学的角度研究了聚环氧琥珀酸与典型重金属离子的相互作用机理, 提出了用环境友好的聚环氧琥珀酸治理城市污泥重金属污染的修复技术. 并针对矿区附近土壤普遍受重金属污染的环境现状, 以福建省三明地区实际受重金属污染土壤为对象, 研究了污染土壤中重金属的迁移转化规律. 论文可以为受重金属污染的污泥或土壤的治理及修复提供理论指导和实际技术支持.

论文主要分为四部分: (I) PESA(聚环氧琥珀酸)与典型重金属离子相互作用机理的研究; (II) PESA对污泥中重金属的分离过程研究; (III) EDDS(S, S-ethylenediaminedisuccinic Acid, 乙二胺二琥珀酸)、EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, 乙二胺四乙酸)与PESA对重金属分离作用的比较研究; (IV) 污染土壤中重金属迁移转化规律的研究.

第一部分: 聚环氧琥珀酸与典型重金属离子相互作用机理的研究

利用pH电位滴定和先进的BEST数据处理程序, 研究了PESA与典型重金属离子Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺之间的配位化学作用, 得到了PESA的酸解离常数、相应配合物的稳定常数及不同pH下各种配合物的形态分布图. 研究结果表明: (1) 将PESA简化为具有五个结构单元的二级电离模型的误差较小, 且模拟滴定曲线与实验滴定曲线的符合程度较好, 所得的pKa₁=4.68、pKa₂=4.92, 说明实验所设计的配位化学模型比较合理, 结果准确. 表明通过合理配位化学模型的建立来处理PESA的酸解及其与重金属离子间的配位化学作用是可行的. (2) 从溶液配位化学角度讲, PESA与重金属离子有较强的结合能

力。按形成的主要配合物种ML来看, Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺与PESA配位能力大小的顺序为Cu²⁺>Cr³⁺>Cd²⁺>Zn²⁺>Ni²⁺>Pb²⁺。

第二部分: 聚环氧琥珀酸对污泥中重金属的分离过程研究

以上海市桃浦污水厂污泥为研究对象, 研究了聚环氧琥珀酸对污泥中重金属的萃取作用, 重点考察了萃取体系pH值、萃取剂用量、萃取时间、萃取温度、重金属的存在形态、添加H2O2、添加H3PO4等条件对重金属萃取的影响。研究发现: (1) PESA对污泥中的重金属具有较好的萃取效果, 当PESA与污泥中重金属总量的摩尔比为2:1且pH=4的条件下, PESA对污泥中目标重金属的综合萃取效果最好, 此时PESA对污泥中各重金属的萃取效率由大到小的顺序为: Cd>Zn>Pb>Ni>Cu>Cr, 对应的萃取率分别为78%、73%、72%、60%、54%、36%。(2) 重金属与PESA配合物的稳定性、PESA用量、萃取体系pH值、萃取时间、萃取温度、重金属的存在形态等是影响污泥中重金属萃取的重要因素。BCR(European Community Bureau of Reference, 简称BCR)连续提取法表明, PESA萃取污泥中的重金属主要是从水溶态、酸溶态、可还原态三种形态中提取, 可氧化态可实现部分萃取。(3) H2O2对污泥中的Ni、Cu、Zn有较好的分离作用, H2O2和PESA复合体系对污泥中Cu的分离有明显的促进作用。(4) 低浓度的H3PO4对污泥中的重金属Zn、Cd、Ni具有很好的分离作用, H3PO4与PESA复合体系对Pb的分离有明显的促进作用。

第三部分: EDDS、EDTA与PESA对重金属分离作用的比较研究

以上海市桃浦污水厂污泥为实验材料, 在萃取剂与重金属总量的摩尔比为1:1和10:1以及调节萃取体系pH值的条件下, 比较研究了EDDS、EDTA与PESA对重金属的分离作用。实验结果表明: (1) EDTA在实验pH值范围内对多数目标重金属如Cd、Zn、Pb、Cu、Ni具有较好的萃取作用; 当EDTA与重金属总量的摩尔比为10:1时, EDTA对污泥中重金属萃取效率由大到小的顺序为Cd>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr。(2) EDDS适合在中性偏碱性条件下使用, 对Cu、Cd、Zn、Pb、Ni具有较好的萃取作用; 当EDDS与重金属总量的摩尔比为10:1时, EDDS对污泥中重金属萃取效率由大到小的顺序为Cu>Cd>Zn>Pb>Ni>Cr。(3) PESA在偏酸性条件下对Cd、Zn、Pb、Ni、Cu、Cr具有良好的萃取作用; 当PESA与重金属总量的摩尔比为10:1时, PESA对污泥中重金属萃取效率由大到小的顺序为Cd>Zn>Pb>Ni>Cu>Cr。在pH=4且PESA与污泥中重金属总量的摩尔比为10:1时, PESA对Cd、Zn和Pb萃取效率可与EDTA和EDDS相当, 对Cr的萃取效率高于EDTA和EDDS。(4) 对Cr的萃取, PESA优于EDTA和EDDS; 对Cu的萃取, EDTA和EDDS优于PESA; 对Pb的萃取, EDTA优于EDDS和PESA。(5) 相对于EDTA的难生物降解、EDDS含氮有引起水体富营养化的潜在威胁且价格较昂贵, PESA由于具有环境友好、易生物降解、对重金属螯合性能好的优点, 是一种很有发展前途的环境友好替代萃取剂。

第四部分: 污染土壤中重金属迁移转化规律的研究

以福建三明地区实际受重金属污染的土壤样品为研究对象, 通过模拟酸雨淋溶柱的试验方法, 研究了酸雨作用下污染土壤中重金属元素的溶出及迁移转化规律。研究结果表明: (1) 随着酸雨pH值的降低, 污染土壤淋滤液的电导率递增变化, 而滤液pH值相应降低; 随着淋溶量的增加, 淋滤液的电导率逐渐下降。(2) 模拟酸雨作用于该受重金属污染土壤时, 污染土壤中不同重金属呈现不同的溶出规律。淋滤液中锌、镍、铜、铬和铅的含量均随模拟酸雨pH值的降低而增加, 但锌、镍和铜的释放过程可分为快速释放和准稳定两个阶段, 铬和铅的释放过程则分为快速释放和慢速释放两个阶段。(3) 相同酸雨强度下, 该污染土壤中重金属累积释放量由大到小的顺序为Zn>Cu>Cr>Ni>Pb。(4) 不同重金属在酸雨作用下向下层土壤迁移的规律不同。在pH=3.6的酸雨作用下, 污染土壤中的Zn、Pb、Cu、Cr、Ni都具有一定的向下层土壤迁移性, Zn、Ni的迁移性较强, 而Cu、Pb、Cr的迁移性相对较弱。相同酸雨强度下, 污染土壤中各重金属下层土壤的迁移能力由大到小的顺序为Zn>Ni>Cu>Pb>Cr。随着土壤深度的增加, 各层土壤中迁移重金属的浓度逐渐降低。同一层土壤中迁移重金属的浓度由大到小的顺序为: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni。

关键词: PESA, 环境友好, 重金属, 配位化学, 污泥, 萃取, 污染土壤, 迁移转化

5. 期刊论文 [华玉妹, 陈英旭, 吴伟祥, 田光明, HUA Yu-mei, CHEN Ying-xu, WU Wei-xiang, TIAN Guang-ming 生物沥滤去除污泥重金属: 污泥固体浓度和类型影响 - 环境科学与技术2006, 29\(12\)](#)

研究了污泥固体浓度和污泥类型对Cu、Pb和Zn生物沥滤的影响。结果表明, 污泥固体浓度越高, 重金属沥出效果越差; 高固体浓度污泥pH值降低缓慢, 其SO₄²⁻产生量明显高于低污泥浓度。低固体浓度污泥下, 氮磷钾营养物质流失量比高固体浓度污泥明显增多。厌氧消化污泥和生污泥中重金属的生物沥滤效果差异不大, 但厌氧消化污泥的肥效流失明显高于生污泥。

6. 期刊论文 [徐兴华, 马义兵, 韦东普, 陈世宝, XU Xing-hua, MA Yi-bing, WEI Dong-pu, CHEN Shi-bao 污泥和水溶性重金属盐的植物有效性比较研究 - 中国土壤与肥料2008\(6\)](#)

采用盆栽方法研究了污泥中重金属的植物有效性, 并与等量重金属盐进行了比较。结果表明, 施用污泥50 g/kg土和100 g/kg土能明显增加番茄和玉米苗期地上部Zn、Cu、As的含量, 对Cr、Ni、Pb含量影响不大。施用污泥可以降低玉米苗期地上部Cd的含量。施用污泥与施用等量水溶性重金属盐比较, 污泥重金属有效性低于水溶性重金属盐的有效性。在土壤污泥施用量为50 g/kg时, 污泥重金属在番茄苗期的zn、cu有效系数分别为80.9%和54.8%; 玉米苗期zn、cu的有效系数分别为53.4%和70.3%; 污泥用量为100 g/kg土时, 污泥重金属在玉米苗期的Zn、As有效系数分别为74.5%和64.4%。

7. 学位论文 [孙颖 城市污水污泥中重金属的稳定化研究 2003](#)

论文针对污泥中的代表性污染物-重金属的性质、形态及其稳定化技术开展研究。论文研究的成果可作为污泥农林利用研究的基础。论文第一部分对污泥中重金属的总量及存在形态进行分析。研究选择几种有代表性的污泥, 分别测定其重金属的总量, 并把测定的重金属总量与污泥农用标准进行比较。研究发现各种污泥中均有超标元素(主要超标元素为Zn、Cu、Ni), 证明污泥农用前对重金属进行处理是必要的。进行总量测定的同时, 跟踪测定了生活污泥中重金属含量的季节性变化趋势。论文对三种超标重金属在污泥中的存在形态进行了研究。发现Zn元素在几种污泥中的不稳定形态均较高, 在污泥农林利用过程中容易被植物吸收利用; Cu元素主要以稳定的有机结合态和残渣态存在于各种污泥中, 稳定性较好, 在污泥农用过程中不易释放到环境中; Ni元素在几种污泥样品中, 稳定态与不稳定形态的比例较为相近。论文第二部分重点进行了三种重金属稳定化试验研究。通过分析重金属的性质和特点, 论文采用了药剂稳定化技术, 并选择三种不同的药剂(石灰、硅酸盐和无机硫化物)进行重金属的稳定化试验。在对污泥中含量较高的三种元素Zn、Cu、Ni进行的研究中发现

,任何一种药剂均不能实现Zn、Cu、Ni三种元素共同的稳定化.通过采用混合药剂对污泥中的重金属进行稳定化实验,筛选得到了适合实验污泥特点的稳定化药剂及合适的配比,即采用5%无机硫化物和5%石灰的组合.通过重金属的稳定化模拟实验,进一步建立起污泥中重金属含量与药剂加入量的关系.最后,论文采用以上研究确定的稳定化药剂和配比对几种不同性质的污泥进行了重金属的稳定化试验.实验结果进一步验证了所选择稳定化技术和药剂在重金属稳定化处理中的效果.论文第三部分进行了稳定后重金属的形态分析、污泥的化学性质分析及重金属在模拟土壤中的迁移等三个部分的实验研究,并对重金属的药剂稳定化作用进行了理论分析.研究表明,重金属经药剂稳定化处理后,重金属的形态发生了变化,即不稳定态的比例显著减少.通过稳定化前后污泥中重金属形态变化结果的分析,对稳定化作用进行了合理的解释.同时,实验测得经过稳定化处理后污泥中的营养成分含量仍远高于土壤,因此将污泥和土壤(沙土)混合将有利于改善土壤的性质,提高其营养物质的含量.通过模拟酸雨条件开展了三种重金属的迁移转化实验研究.研究发现:经过稳定化处理后的污泥,随淋溶液pH值的降低和淋溶量的增加仅有少量污泥中含量较高的元素向土柱深层迁移,迁移量和迁移深度明显低于稳定处理以前的污泥.研究结果为实际预测稳定处理后的重金属在土壤中的迁移提供依据.论文的研究结果为解决农用污泥中重金属的有效处理提供一条新思路与新途径,也为建立污泥资源化示范工程提供理论基础,具有显著的理论价值和重要的现实意义.

8. 会议论文 [黄游,陈玲,赵建夫 堆肥污泥中重金属形态分布及其在环境中的迁移规律研究](#) 2005

污泥源于各种工业和生活污水,含有丰富的有机营养成分如氮、磷、钾等和植物所需的各种微量元素,是非常有价值的资源,但污泥中重金属含量是土壤背景值的几倍到几十倍,进行污泥土地利用后,将会使土壤中的重金属含量显著提高,这就有可能对土壤造成重金属污染.从20世纪70年代开始,环境科学工作者发现重金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上还由其形态分布来决定,不同的形态产生不同的环境效应.因此,本文通过土柱模拟实验和田间种植实验,研究污泥中重金属的形态分布与其在土壤和植物中的迁移情况,以期对污泥土地利用提供理论依据.

9. 学位论文 [王敦球 城市污水污泥重金属去除与污泥农用资源化试验研究](#) 2004

随着当今世界人口快速增长和经济的迅速发展,环境污染问题日益严重.各城市污水处理厂的大量兴建,有效缓解了城市生活污水和工业废水对环境的污染.但污水处理过程中产生的大量污泥很容易对环境造成二次污染,由于污泥中含有丰富的氮、磷、钾等营养元素,其资源化农用已经成为当今研究的热点,但污泥中重金属元素已成为制约污泥资源化农用的关键因素.许多学者针对如何减少和降低城市污泥中重金属毒害作用展开了广泛的研究,但系统性、经济性和实用性还达不到要求.因此对城市污泥进行重金属去除方法和资源化农用的系统研究,就显得有十分重要的意义.本文以桂林市污水处理厂的污水污泥作为试验对象,以有效去除和降低城市污泥中有毒有害重金属元素为目的,以污泥的资源化农用作为研究的最终手段,从生物、化学和电化学处理三个方面对污泥中重金属的去除进行了分析研究.

本文对桂林市城市污泥的成分和化学性质作了详细分析,得出桂林市城市污泥完全符合污泥资源化农用的营养物质要求.同时对桂林城市污泥中各重金属元素的化学形态分布情况进行了详细测定,对重金属的生物毒性作了评述,为进一步采用不同方法去除污泥中重金属提供了基础.通过对污泥中重金属的化学形态分析得出,桂林市污泥中大多数元素以稳定性较好的硫化物及有机结合态、残渣态形式存在,通过适当的处理后可以安全地加以资源化利用.

试验得出:微生物方法更能有效地去除污泥中的重金属离子.重金属元素的去除除与pH值有关外,微生物的代谢、吸附等特性也可以大大促进污泥中的重金属形态的转变和促使重金属元素的溶出.同时对硫和硫酸亚铁盐作基质时最佳的投配比进行了讨论,得出硫作基质时投配比分别为3g/l最佳.在污泥接种时,去除污泥中重金属离子可以达到较好的效果,且有利于淋滤周期的缩短.试验首次证实,硫酸亚铁盐作基质时在曝气条件下可以不需预酸化,也可以达到较好的处理效果.

论文系统地比较了不同的药剂处理污泥中重金属的效果,得出不同药剂对不同的重金属元素的去除效果存在一定差异.重金属元素不同,其最佳的处理环境也不同;pH值越低,重金属元素的去除效果越好,氧化剂可对污泥中部分重金属的去除有较好的促进作用.通过试验,对桂林市的部分超标污泥采用2%H₂O₂和10%HCl处理后效果更好,完全能满足我国农用污泥中重金属含量标准的要求.

本文对电化学法去除污泥中重金属进行了探索,采用高电压和高电流更能有效去除金属离子.首次针对污泥处理设计了污泥区与重金属回收区分离的处理装置,在极液与污泥界面设置隔膜,避免重金属元素重新发生沉积的可能,在通电4h左右,对污泥中重金属有较好的去除效果.

文中也对不同方法的经济性进行了比较,采用微生物处理污泥中的重金属,所需费用约为1.04元/m³,采用化学方法时,用2%H₂O₂和10%HCl的处理费用为6.03元/m³,而采用电化学方法每处理1吨污泥需耗电4.4元.并得出了目前的最佳处理方法为微生物法.

利用城市污水处理厂的污泥经处理后制成的有机复混肥对水稻等作物有较好的增产效果,肥效优于市场上同水平的其它有机复混肥,表明污泥资源化利用具有较好的前景.同时不会造成水稻的稻谷和稻茎中重金属元素含量的增加,因此,尽管在污泥中含有一定量的重金属,但经过处理后在水稻种植中施用是安全的.但须重视部分重金属As、Pb、Zn在土壤中富集作用.

10. 期刊论文 [华玉妹,陈英旭 污泥中重金属生物沥滤的工艺参数优选和反应机制探讨](#) -环境科学学报2004, 24(3)

筛选污泥生物沥滤中硫杆菌混合菌液的最佳接种量,并对生物沥滤的重金属形态变化和酸化过程等进行探讨.结果表明,采用2%接种量时,污泥中Cu⁺/Cu²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺可在4~6 d达到与高接种量相同的沥出效率,沥出率分别为96.5%、41.4%和82.9%.Cu⁺/Cu²⁺从污泥中的沥出主要是通过直接机制由硫化物转变为交换态,Pb²⁺的沥出主要是由直接机制和间接机制的共同作用将碳酸盐结合态和硫化物结合态转变为交换态,而大部分Zn²⁺通过间接机制由有机结合态和碳酸盐结合态沥出.污泥在硫杆菌的产酸作用下,pH值呈下降趋势,最终稳定在1.6左右.另外分析了沥滤液中NH₄-N、NO₃-N变化以说明生物沥滤过程中污泥细胞的水解情况.

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hjksxyj201006006.aspx

授权使用: 河南理工大学(hnlg), 授权号: 5faa2230-5f93-4e6e-9e18-9e9800d9589c

下载时间: 2011年2月28日