

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.02.013

污水处理厂脱水污泥中重金属的分布规律

徐 骏,朱 伟

(河海大学环境学院,江苏 南京 210098)

摘要:针对污泥中重金属赋存形态尚不明确的问题,使用 MacNicol 提出的组分分离方法,以 3 个污水处理厂污泥为对象,研究了重金属在无机颗粒、生物絮团、胶粒、流动相 4 个组分中的分配情况。结果表明,脱水污泥的干物质中颗粒组分和生物絮团组分约占到了 67%~94%,而在脱水污泥中颗粒组分和生物絮团仅占 7%~22%,大多数属于流动相。这一组成特性决定了脱水污泥的大部分重金属分布在污泥流动相中,无机颗粒、生物絮团、胶粒中的重金属只占很少一部分。但从赋存浓度来看,流动相重金属浓度很低,相反有机相胶粒组分中重金属浓度较高。

关键词:脱水污泥;组分分离法;重金属分布;污水处理厂

中图分类号:X505 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2014)02-0062-05

Distribution of heavy metals in dewatered sludge from wastewater treatment plant

XU Jun, ZHU Wei

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: As the chemical speciation of heavy metals in the sludge from a wastewater treatment plant is undefined, we used the MacNicol component separation method to study the allocation of heavy metals in four components (inorganic particulate, biological floc, colloid, and the mobile phase) in the sludge of three wastewater treatment plants. The results show that the particulate component and biological floc component in the dry matter of dewatered sludge accounted for approximately 67% to 94% of the total quantity of the dry matter, while the particulate component and biological floc component in dewatered sludge accounted for only 7% to 22% of the total quantity of the sludge, which was mostly in the mobile phase. These component characteristics determine the distribution of the majority of heavy metals in the dewatered sludge in the mobile phase, and the heavy metals in the inorganic particulate, biological floc, and colloid account for only a small part. As for the concentrations of the heavy metals, the heavy metals in the mobile phase have lower concentrations and those in the colloid component of the organic phase have higher concentrations.

Key words: dewatered sludge; component separation method; heavy metal distribution; wastewater treatment plant

随着我国城镇化水平不断提高,污水处理设施建设得到了高速发展,但是污水厂的建设及运行过程中产生了大量剩余污泥,截至 2011 年底,我国脱水污泥年产量已超过 2 000 万 t^[1]。我国一些城镇中,各类工业废水占城市污水总量的百分比一般介于 30%~70%,有的甚至可达 80%^[2]。由于工业废水中重金属含量高,污泥脱水回流至集水井再重复处理,造成重金属积累,造成了污水处理厂污泥普遍

含有不同程度的重金属。

2003 年,污泥农用在欧洲的丹麦、西班牙、法国等国比较普遍^[3],美国污泥农用比例在 30% 以上^[4-5]。对我国而言,通过堆肥化处理将污泥进行农用是资源化利用的主要途径之一。然而在污水处理过程中,70%~90% 的重金属会通过吸附或沉淀而转移到污泥中^[6]。遇到降雨时,污泥中的重金属随水流迁移,可能会对地下水造成二次污染;随着水流的搬

基金项目:国家自然科学基金(51278165);水利部公益性行业科研专项(201201015);江苏省重点基金(BK2011025)
作者简介:徐骏(1990—),男,硕士研究生,研究方向为固化污泥中重金属分配规律。E-mail:zhuweiteam.hhu@gmail.com

运用作用,污泥中的重金属还会对水体生物或者土壤耕作植物产生一定的毒害作用。污泥中的重金属以何种形态赋存,能否容易地被生物利用是污泥资源化利用中必须解决的问题。针对这一问题,本文通过对污泥^[7]分离成为有机质残片、细菌菌体、无机颗粒、胶体4个部分,研究重金属在4种成分中的赋存特征,希望通过这一特征研究了解重金属的生物利用性质。

在污泥成分研究方面,MacNicol 等^[8]通过沉降、离心将污泥区分为颗粒态、生物絮团、胶粒和水溶态4个组分,其中生物絮团组分和颗粒态组分占到了污泥总量的99%。周立祥等^[9]针对北京高碑店污水处理厂的浓缩污泥试验研究发现,污泥大部分由生物絮团组成,且重金属大部分赋存在生物絮团组分里。岩井重久^[10]把处理厂从污水中分离出来的污泥分为有机污物 and 无机污物组成,消化污泥固体约含55%的有机相和45%的无机相。何品晶等^[11]把污泥分为固相和流动相,其中固相包括有机相和无机相,流动相包括水分和水溶性组分。MacNicol对污泥组分的区分方法比较直观,成为较为常用的分离方法。本文使用这一方法,以江苏3个污水处理厂为对象,将污泥分离为无机相、有机相和流动相;进一步将无机相分为颗粒组分,有机相分为生物絮团和胶粒组分,流动相分为水溶性组分和水,研究了重金属在各组分中分布的数量和形态,为污泥的后续资源化利用提供基础性数据参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验污泥用污泥分别取自南京市江心洲污水处理厂、昆山市污水处理厂和苏州吴中区城南污水处理厂,污泥取回后装入密封袋后至于4℃的冰箱中密封保存,3种污泥样品的基本指标见表1,其中表2数据为干污泥中重金属含量。

表 1 污泥的基本指标				%
样品来源	含水率	含固率	有机质含量	工业废水来源及比例
江心洲污水处理厂	77.05	22.95	27.84	0
昆山市污水处理厂	89.61	10.39	56.04	0
吴中区城南污水处理厂	82.27	17.73	45.38	50(制药、化工、电子、纸业)

表 2 污泥中重金属含量							mg/kg
污水 处理厂	各种重金属在污泥中的质量比						
	w(Cu)	w(Zn)	w(Pb)	w(Cd)	w(Cr)	w(Ni)	
江心洲	201.21	1729.83	70.97	8.18	388.23	192.41	
昆山市	271.82	1301.48	43.81	1.03	227.84	97.67	
吴中区	1674.13	2157.72	2.28	0.11	284.61	151.05	

1.2 试验方法

1.2.1 污泥组分分离方法

采用文献[8]方法,利用污泥中各组分密度不同来把污泥区分为颗粒态、生物絮团、胶粒和水溶态。

1.2.2 重金属质量分析

采用 HNO₃-HClO₄ 消解法^[12]对样品进行消解,用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)分析样品中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 和 Ni 6 种重金属浓度,其中水溶态中重金属质量是通过取 20 mL 上清液测定其中的重金属浓度来计算。其计算公式为

$$M = \rho V$$

式中:M 为重金属质量,mg;ρ 为上清液重金属质量浓度,mg/L;V 为上清液体积,L。

2 结果与讨论

2.1 污泥组分分布

污泥采用文献[8]方法分成4个组分,常温风干,称量得到各组分干物质质量,图1为污泥分离后各组分干物质占干污泥的百分比,以干污泥质量为基数来计算,3种污泥组分分离后,干物质主要由生物絮团组分组成,随着含固率的降低,生物絮团组分占干污泥总质量的比例也呈现降低趋势,江心洲污水处理厂生物絮团组分污泥最高达到了干污泥总质量的86%,而昆山污水处理厂的污泥仅为52%。生物絮团和颗粒态组分的总质量分数在江心洲污水处理厂中达到了干污泥总质量的94%、吴中区城南污水处理厂达到了89%,与 MacNicol 和 Beckett 得到的生物絮团和颗粒态组分占总量的99%结果相近,而昆山污水处理厂的这两种组分仅占67%,可能是因为昆山污水处理厂的污泥含固率太低,影响了颗粒态、胶粒和水溶态的分布,使得三者比例越来越接近;另一方面,各地污水处理厂的污水来源与性质不相同,而且处理工艺也不同,因而导致昆山市污水处理厂的污泥组分分布差异。

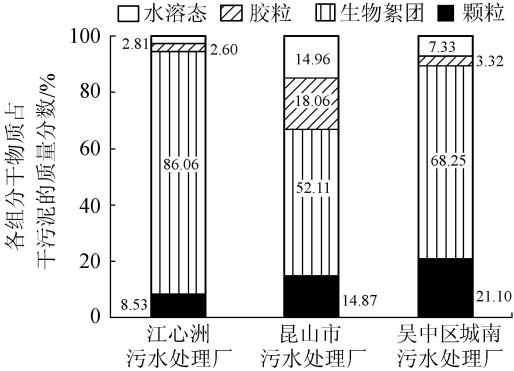


图1 各组分干物质占干污泥的质量分数

由于污水处理厂的污泥含水率到达了 80% 左右,经过 MacNicol 和 Beckett 的方法^[8]分离后,水溶态组分中除了水溶态还应包含了污泥中 80% 的水分,为了更好地还原污水处理厂污泥性质,现把污泥分为颗粒、生物絮团、胶粒、流动相 4 个组分,测定在这 4 个组分在原污泥中的分布。图 2 为污泥分离后各组分占污泥原泥总量的百分比,以湿污泥的质量为基数进行计算(把污泥的水分全算入流动相)。从图 2 中可以看出流动相组分含量最大,分别占到了江心洲、昆山市、吴中区污水处理厂污泥的 77.69%、91.16%、83.57%,而污泥的含水率分别为 77.05%、89.61%、82.27%。流动相组分比例大于污泥的含水率是因为流动相组分中除了包括污泥中的可溶性胶状有机相质和无机离子,还包括污泥本身的水(表面吸附水、间隙水、毛细结合水和内部结合水)。

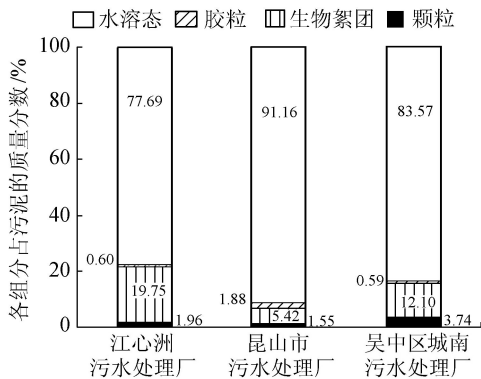


图 2 各组分占污泥的质量分数

生物絮团组分在污泥中所占比例也比较大,分别占到了 3 家污水处理厂污泥总量的 19.75% (江心洲)、5.42% (昆山市)、12.10% (吴中区),而污泥的含固率分别为 22.95%、10.39%、17.73% (表 1),可以看出,污泥中生物絮团组分的百分比与含固率是基本相等的,而且污泥中的固体主要为生物絮团组分,其次为颗粒组分和胶粒组分,这两个组分仅占 3 个污水处理厂污泥中的 2.56%、3.42%、4.33%,但是颗粒组分比例大于胶粒组分。

由此可见,在污泥原泥中,流动相组分的比例是最大的,其次是生物絮团组分,然后是颗粒组分、胶粒组分。与各组分干物质占干污泥的比例有较大差异,其中起主要原因的还是污泥中的各种状态的水。由于工程实践中需要了解污水厂原污泥的性质及重金属在其中组分的分配,才能更好地进行污泥的资源化利用。

2.2 污泥处理厂原泥各组分中重金属质量分数

图 3 是 4 种组分中的重金属占湿污泥中的重金属总量的百分比。从图 3 中可以看到,在江心洲污水处理厂和昆山市污水处理厂的污泥中重金属 (Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni) 主要存在于流动相组分,其次在生物絮团、颗粒和胶粒组分。其中流动相组分中的重金属质量分数可以占到污泥中重金属总质量的 60% 以上,个别可以到达 100%。在同种污泥中不同重金属分布也不同,大致可以分为 3 类:其中 Pb、Cd 为第 1 类,流动相组分中的 Pb、Cd 质量分数占到了污泥中重金属总质量的 90% 以上;Zn、Cr、Ni

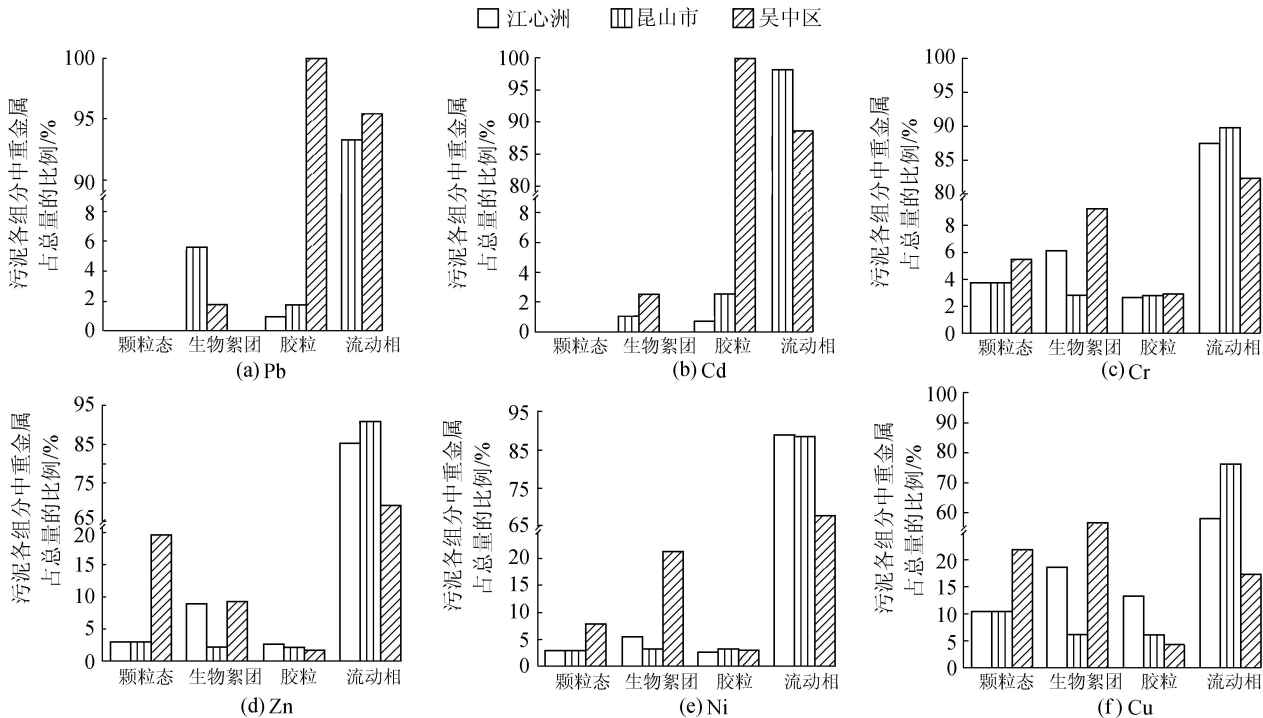


图 3 湿污泥中各组分重金属分配比例

为第2类,流动相组分的这3种重金属质量分数占污泥中重金属总质量的80%左右,生物絮团这3种重金属质量分数约占污泥中重金属总质量的10%,胶粒和颗粒组分中的这3种重金属质量分数大致比例相等,占余下的10%;Cu为第3类,主要存在于流动相组分中,约占重金属总质量的60%,在其他3种组分中分布均匀。而由于污泥来源不同,吴中区域城南污水处理厂中有50%的工业废水,按重金属质量分数的分布结果也可以分为3类:其中Pb、Cd为第1类,其存在于胶粒组分中;Zn、Cr、Ni为第2类,其在流动相组分中重金属质量最多占总质量的65%,胶粒组分最少;而Cu属于第3类则比较特殊,其大量存在于生物絮团中占到60%,流动相和颗粒组分中分别占20%左右,胶粒中重金属质量分数较少。

污水处理厂生活污水污泥中的重金属主要分布在流动相中,Cu在各组分分布较为平均;而在工业污水与生活污水各占50%的污泥中,Pb、Cd均分布在胶粒组分中,其他重金属主要分布在流动相组分中,其中Cu在各组分分布均匀,Zn主要分布在流动相和颗粒组分中,Ni主要分布在流动相和生物絮团组分中。

2.3 污泥处理厂原泥各组分中的重金属质量比

表3数据表示的是污泥中颗粒、生物絮团、胶粒、流动相4个组分中重金属的质量比。

以Cu、Zn为例,从表3中可以看出,Cu、Zn总体上在各组分质量比最大,其中在胶粒组分和颗粒组分中质量比最大,其次是在生物絮团和流动相中。在江心洲污水处理厂的污泥中胶粒组分的重金属质量比最大;吴中区域城南污水处理厂的污泥中颗粒组分、生物絮团和胶粒组分中重金属质量比较大,而流动相中重金属质量比较小;而在昆山市污水处理厂污泥中各组分中重金属质量比相差不大。

由于颗粒态主要由粒径大于40 μm的矿物颗

粒、金属、染料以及塑料组成,富集了高浓度的重金属。生物絮团组分里有大量细菌,与重金属发生了化学反应,并且吸附了分散在水中的无机沉淀,本身组分质量大,从而造成了生物絮团组分重金属质量比低于颗粒组分的。胶粒组分而因为吸附了小颗粒的无机沉淀,并且本身组分质量小,造成了胶粒组分重金属质量比很高。流动相组分中的重金属主要为离子态,重金属质量比相对较低,与原泥中重金属质量比接近,进一步表明污泥原泥中重金属质量比与流动相组分中的重金属密切相关。

3 结 论

a. 污泥流动相中的重金属质量占污泥重金属总质量的60%~100%,其中生活污水的污泥重金属质量分数高于工业与生活污水各占50%的污泥重金属质量分数。无机相和有机相胶粒组分中,重金属质量比高于流动相的质量比,但无机相和有机相中胶粒组分含量在污泥中的比例远小于流动相。

b. 污水处理厂中的污水来源不同,污泥各组分中重金属分布也有差异,生活污水污泥中的重金属主要分布在流动相中,Pb、Cd分布在流动相中的重金属占到了污泥重金属质量分数的90%以上,Zn、Cr、Ni分布在流动相中的重金属占总量的80%左右,Cu分布在流动相中的重金属占总量的60%左右;而在混有工业废水的吴中区域城南污水厂污泥中,Pb、Cd存在于有机相中的胶粒组分中;Zn、Cr、Ni在流动相中重金属质量分数占总量的65%;而Cu大量存在于有机相中生物絮团组分,重金属质量分数占总量的60%,流动相和无机相中分别占20%左右。

因此在实际污泥处理处置中,需要针对流动相组分中重金属进行处理。

		表3 脱水污泥各组分中重金属质量比						mg/kg
污水厂名称	组分名称	各组分中重金属质量比						
		Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	
江心洲污水处理厂	颗粒	1059.5	2640.7	0.0	0.0	745.9	298.9	
	生物絮团	187.8	785.7	20.3	0.4	121.0	53.7	
	胶粒	4501.0	7859.9	115.2	9.6	1732.2	878.1	
	流动相	149.9	1899.7	85.3	10.3	436.8	219.7	
昆山市污水处理厂	颗粒	1003.2	1764.2	0.0	1.7	376.7	185.0	
	生物絮团	599.7	1111.1	22.1	1.2	202.2	96.2	
	胶粒	877.6	1542.8	41.5	1.4	342.6	170.3	
	流动相	227.5	1300.0	45.9	1.0	224.5	94.8	
吴中区域城南污水处理厂	颗粒	9793.9	11362.2	0.0	0.0	420.5	316.3	
	生物絮团	7843.6	1674.5	0.0	0.0	216.8	265.8	
	胶粒	11867.5	6347.9	387.8	18.8	1419.4	790.7	
	流动相	345.3	1786.0	0.0	0.0	280.3	122.5	

参考文献:

[1] 董艳萍,王欣,李治明,等. 城镇污水处理厂污泥处理技术探讨[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集(第五卷). 北京:中国环境科学出版社,2013:5481-5483.

[2] 高欣,马鹏飞. 工业废水对城市污水处理厂设计及运行的影响[J]. 环境科学与管理, 2006,31(3):72-78. (GAO Xin, MA Pengfei. The influence on design and operation of sewage treatment plant by industrial sewage [J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(3): 72-78. (in Chinese))

[3] 余杰,田宁宁,陈同斌,等. 污泥农用在我国污泥处置中的应用前景分析[J]. 给水排水,2010,36(增刊1): 113-115. (YU Jie, TIAN Ningning, CHEN Tongbin, et al. Analysis and Prospects of sludge in agriculture on sludge disposal in China[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010,36(S1):113-115. (in Chinese))

[4] 徐兴华. 城市污泥农用的农学和环境效应研究[D]. 北京:中国农业科学院,2008.

[5] 宋秀兰,周美娜. 污泥预处理技术的研究现状和前景[J]. 水资源保护,2011,27(6):70-74. (SONG Xiulan, ZHOU Meina. Research progress and prospect of sludge pretreatment technology[J]. Water Resources Protection, 2011, 27(6): 70-74. (in Chinese))

[6] 王世杰. 污泥处理与处置技术研究[J]. 中国环境管理干部学院学报,2005,15(4):67-70. (WANG Shijie. Approach to techniques of sludge disposal[J]. Journal of Environmental Management College of China, 2005, 15(4): 67-70. (in Chinese))

[7] 李鸿江,顾莹莹,赵由才. 污泥资源化利用[M]. 北京:冶金工业出版社,2011:1-10.

[8] MACNICOL R D, BECKETT P H T. The distribution of heavy metals between the principal components of digested sewage sludge[J]. Water Research, 1989, 23(2): 199-206.

[9] 周立祥,沈其荣,陈同斌,等. 重金属及养分元素在城市污泥主要组分中的分配及其化学形态[J]. 环境科学学报,2000, 20(3): 269-274. (ZHOU Lixiang, SHEN Qirong, CHEN Tongbin, et al. Distribution and chemical form of heavy metals in the principal components of undigested sludge [J]. ACTA Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(3): 269-274. (in Chinese))

[10] 岩井重久,申丘澈,名取真. 污水污泥处理[M]. 吴自迈,译. 北京:中国建筑工业出版社,1981:10-14.

[11] 何品晶,顾国维,李笃中,等. 城市污泥处理与应用[M]. 北京:科学出版社,2003:28-32.

[12] 孙颖,陈玲,赵建夫,等. 测定城市生活污泥中重金属的酸消解方法研究[J]. 环境污染与防治,2004,26(3):170-172. (SUN Ying, CHEN Lin, ZHAO Jianfu, et al. Comparison of acid digestion methods for the determination of heavy metals in municipal sludge[J]. Environmental Pollution and Control, 2004, 26(3): 170-172. (in Chinese))

(收稿日期:2013-12-03 编辑:高渭文)

+++++

(上接第 37 页)

[12] 裴超重,钱开铸,吕京京,等. 长江源区蒸散量变化规律及其影响因素[J]. 现代地质,2010,24(2):362-368. (PEI Chaozhong, QIAN Kaizhu, LYU Jingjing, et al. The variation of evapotranspiration and the impacts on it in the source region of the Yangtze River[J]. Geoscience, 2010, 24(2):362-368. (in Chinese))

[13] 周瑜佳,袁飞,任立良,等. 赣江上游土地覆被变化的水文响应研究[J]. 水电能源科学,2012,30(1):12-37. (ZHOU Yujia, YUAN Fei, REN Liliang, et al. Hydrologic responses of land cover change in upper reaches of Ganjiang River[J]. Water Resources and Power, 2012, 30(1):12-37. (in Chinese))

[14] 杨春杰. 海流兔流域地表蒸散量估算及空间分布研究[D]. 北京:中国地质大学,2011.

[15] SU Zhongbo, PELGRUM H, MENENTI M. Aggregation effects of surface heterogeneity in land surface processes [J]. Hydrol Earth Sys Sci, 1999, 3(4): 549-563.

[16] 焦醒,刘广全,匡尚福,等. Penman-Monteith 模型在森林植被蒸散研究中的应用[J]. 水利学报,2010,41(2): 245-252. (JIAO Xing, LIU Guangquan, KUANG Shangfu, et al. Review on application of Penman-Monteith equation to studying forest vegetation evapotranspiration[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2010, 41(2): 245-252. (in Chinese))

[17] 魏伟,赵军,王旭峰. 天祝高寒草原区 NDVI, DEM 与地表覆盖的空间关系[J]. 干旱区研究,2008,25(3):394-401. (WEI Wei, ZHAO Jun, WANG Xufeng. Study on the spatial relationships between NDVI, DEM and vegetation cover in the Tianzhu Alpine Grasslands based on TM/ETM[J]. Arid Zone Research, 2008, 25(3): 394-401. (in Chinese))

[18] LIN Yupin, VERBURG P H, CHANG Chiru, et al. Developing and comparing optimal and empirical land-use models for the development of an urbanized watershed forest in Taiwan [J]. Landscape and Urban Planning, 2009, 92(4): 242-254.

[19] 高洋洋,左其亭. 植被覆盖变化对流域总蒸散发量的影响研究[J]. 水资源与水工程学报,2009,20(2):26-31. (GAO Yangyang, ZUO Qiting. Impact research of vegetation cover change on the total evapotranspiration in a watershed[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2009, 20(2): 26-31. (in Chinese))

[20] 白娟,杨胜天,董国涛,等. 基于多源遥感数据的三江平原日蒸散量估算[J]. 水土保持研究,2013,20(3): 190-195. (BAI Juan, YANG Shengtian, DONG Guotao, et al. Estimation of daily evapotranspiration based on the multi-source remote sensing data in the Sanjiang Plain [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2013, 20(3): 190-195. (in Chinese))

(收稿日期:2013-12-18 编辑:徐娟)