

添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属(Cu, Zn, Mn)形态影响

李国学 孟凡乔

姜华

史雅娟

(中国农业大学资源与环境学院) (中国环科院环评中心) (中国科学院生态中心)

摘要 利用污泥和稻草进行高温堆肥, 研究不同钝化剂包括粉煤灰、磷矿粉、沸石和草炭对污泥堆肥中重金属(Cu, Zn, Mn)形态的影响。试验结果表明: 从对交换态重金属的钝化效果来说, 草炭、粉煤灰、磷矿粉是3种有效的钝化剂。在实际生产及应用中, 考虑到作为钝化剂原料的来源、价格及处理费用等问题, 选择粉煤灰、磷矿粉作为钝化剂是切实可行的。粉煤灰和磷矿粉的合适的加入比例分别是25%和20%。

关键词 污泥; 钝化剂; 堆肥化

分类号 X862

Studies on the Effect of Stabilitying Materials to the Status of Heavy Metals (Cu, Zn, Mn) during Composting of Sewage Sludge

Li Guoxue Meng Fanqiao

(College of Resource and Environmental Sciences, CAU)

Jiang Hua

(Center of EIA China Research Academy of Environmental Sciences)

Shi Yajuan

(Center of Ecology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract Concerning the problems of heavy metals pollution after the sewage sludge is amended to the farmland, a series of composting tests were investigated to study the effect of stabilitying materials including fly ash, phosphate rock, zeolite and peat to the status of heavy metals (Cu, Zn, Mn) through composting. The result of the test as judged by the purpose of stabilitying to the exchangeable heavy metals indicate that peat, coal fly ash and phosphate rock were effective for the stabilization. Practically, it is applicable to chose coal fly ash and phosphate rock as stabilitying materials, the source and the price of the stabilitying materials and the disposal expenses are taken into the consideration. The suitable amendment rate for coal fly ash and phosphate rock should be 25% and 20% respectively.

Key words sewage sludge; stabilitying materials; composting

我国现有城市污水处理厂60余座, 每年产生的污泥量约 5×10^5 t以上, 加上大型企业、石化厂污水处理装置, 全国每年产生的污泥量十分可观^[1]。今后, 随着城市化的进一步发展, 新的污水处理厂的不断建立, 必将产生更多的污泥。由于污泥中含有大量的有机质、多种微量元素,

收稿日期: 1999-05-20

李国学, 北京圆明园西路2号中国农业大学(西校区), 100094



病原菌、有毒有机物和重金属等成分及其特殊的性质,所以污泥的处置与利用是一个更应该引起广泛重视的问题。污泥处理方法很多,目前最常用的方法是进行污泥堆肥,即使污泥在微生物的作用下通过高温发酵使其中的病原菌无害化、有机物腐殖质化、稳定化,使其中的重金属生物有效性降低。堆肥化是一种把有机废物分解转化成类腐殖质的过程,该分解过程在不同的微生物的参与下完成^[2]。由于污泥不是疏松的物料,容易结块,不利于好气发酵,因此在堆肥化时通常加入秸秆、木屑、树叶等作为调理剂和膨胀剂^[3],同时也增加了发酵的能量物质。有时也加入厩肥以促进污泥的堆肥化过程。另外,根据薛澄泽等^[4]的研究,玉米秸秆可能是一种比较理想的膨胀剂。

在污泥堆肥处理时,堆温最高可达 55~70℃,其高温过程大约可以持续 2 周左右^[4,5]。即使在秋冬季,其堆温同样可达 55℃ 以上^[5]。这样的高温过程足以杀死大多数的病原菌。一般来说,污泥堆肥化对重金属的含量没有任何明显的影响,但对其存在形态或者活性可能有所影响。腐熟污泥中水浸提态的重金属的含量通常都低于 2%^[6]。

重金属的生物有效性与重金属的形态有密切关系^[7,8]。一般来说,污泥堆肥中重金属的存在形态可分为:水溶态(H_2O 可提取态,下同),交换态($CaCl_2, MgCl_2, KNO_3, NaAc$ 等),有机结合态($Na_4P_2O_7$ 或 H_2O_2 等),碳酸盐和硫化物结合态(EDTA 或 DTPA 等)及残渣态($HNO_3, HF, HClO_4$ 或混合酸可提取态)等,其中前 3 种形态重金属的生物有效性较高,而后 2 种的生物有效性很低^[7,9]。

污泥经过堆肥化处理后,其中重金属的形态有较大的变化^[7,9,10]。在污泥的堆肥化处理中,污泥的组成、堆肥化条件等对污泥中重金属的形态有显著地影响。一般污泥经过堆肥化处理,水浸提态重金属的量减小,交换态和有机结合态重金属的量总的来说有增加;而残渣态的量,不同的重金属变化不尽相同,但其比不同浸提剂所提取的其他形态重金属的总量大得多^[11~16]。总之,污泥经过堆肥化处理后,植物可利用形态养分增加,重金属的生物有效性减小^[17,18]。

本实验根据固体废弃物的堆肥化原理及重金属的不同形态与生物有效性的关系,研究污泥堆肥化处理及各种改进措施对重金属形态的影响,进而研究重金属的生物有效性在堆肥前后的变化。通过这一研究,可为污泥中重金属的治理提供理论依据,同时也为污泥的土地利用、废物资源化打下基础,因而具有重要的意义。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试物料的基本性状见表 1。生污泥取自高碑店污水处理厂污泥脱水车间;稻草取自农大周围农田;粉煤灰取自北京市朝阳区粉煤灰肥料有限公司;磷矿粉、沸石等由北京市农科院农资所提供。

1.2 试验方案

本试验共设 6 个处理,每个处理均按 C/N = 20、含水量为 60%~75% 搭配各种原料的比例。堆肥时间为 100 d。设计方案如下:

处理 1 污泥+稻草(CK);

处理 2 污泥+稻草+粉煤灰(粉煤灰占堆肥全部物料干重的 25%)(FA 25);

- 处理 3 污泥+ 稻草+ 磷矿粉(磷矿粉占堆肥全部物料干重的 10%) (PR 10);
 处理 4 污泥+ 稻草+ 沸石(沸石占堆肥全部物料干重的 10%) (Z10);
 处理 5 污泥+ 稻草+ 沸石(沸石占堆肥全部物料干重的 5%) (Z5);
 处理 6 污泥+ 稻草+ 草炭(草炭占堆肥全部物料总重的 5%) (PT5)。

表 1 供试堆肥物料的理化性质

物料	pH	Ec $\times 10^4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	w / %		碳氮比 (C/N)	w / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
			含水量	有机碳		全氮	Cu	Zn	Mn
污泥	7.46	0.14	79.1	28.2	3.32	8.50	413.0	1545.4	112.2
稻壳	6.77	0.16	10.1	46.4	0.37	126.0	154.9	38.98	109.9
稻草	-	-	7.91	39.8	1.29	3.08	63.7	132.3	179.9
草炭	5.24	0.55	59.4	32.0	1.92	16.71	27.7	54.31	152.3
粉煤灰	11.38	0.12	-	-	-	-	37.9	43.20	79.80
磷矿粉	1.89	2.26	-	-	-	-	-	-	-

1.3 取样次数和时间

堆肥分别在 0, 7, 14, 21, 35, 49, 63, 100 d 时多点随机取样。取出的样品放在烘箱中在 40 ℃ 下烘干, 粉碎, 装袋备测。

1.4 测定方法

堆肥有机碳采用磷酸浴外加热、重铬酸钾氧化法; 全氮采用凯氏消煮、靛酚蓝比色法; 不同形态重金属采用不同浸提剂浸提, 用原子吸收分光光度法测定, 可交换态用 MgCl_2 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液按堆肥风干样与浸提液比为 10 g : 50 mL 振荡 24 h, 残渣用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液(用 HAc 调节 pH5) 按残渣样与浸提液比为 10 g : 50 mL 振荡 24 h, 离心过滤上清液即为碳酸盐态, 其余残渣与浸提液按 10 g : 50 mL 加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液振荡 24 h, 离心过滤, 过滤液测定还原态重金属, 称取其余残渣 2 g 加入 50 mL 30% 的 H_2O_2 90 ℃ 加热 1 h 离心过滤, 上清液为有机结合态, 最后残渣加入 50 mL 浓 HNO_3 90 ℃ 加热 1 h, 溶液即为残渣态; 重金属总量采用 HNO_3 , HClO_4 消化, 原子吸收分光光度法测定。

2 试验结果

2.1 添加钝化剂对污泥堆肥 C/N 比的影响

随着堆肥的进行, 各处理堆肥的 C/N 比变化均呈显著下降趋势, 从堆肥前的 15~ 20 下降到堆肥后的 10~ 14, 不同处理之间差异不明显, 说明堆肥已基本腐熟。

2.2 添加钝化剂对污泥堆肥重金属 Cu, Zn, Mn 形态的影响

堆肥各个处理中 Cu, Zn, Mn 三种元素各形态占总量的百分含量在堆肥前后的变化见表 2。重金属的形态可分为水溶态、代换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态、有机结合态及残渣态 6 种形态, 其中水溶态和代换态是属于有效的且容易被作物吸收利用的, 称为可利用态。碳酸盐结合态是指与碳酸盐结合的重金属; 铁锰氧化物态是指与铁锰氧化物结合的重金属离子, 它们之间有很强的结合能力, 但在低的 E_h 条件下结合物是不稳定的; 有机结合态是指与有机物质形成络合物的金属离子; 残渣态是指已提取上述 4 个组分以后以层状硅酸盐形态存在的金属元

素,其中包括少量难分解的有机物质及不易氧化的硫化物,后面这4种形态难以被作物吸收利用,称为不可利用态。由表中数据可以看出,对于Cu元素来说,对照中可利用态的含量,堆肥后比堆肥前减少了35.0%,而添加各种不同钝化剂的其他处理,堆肥后比堆肥前分别减少了2.34%,2.21%,2.50%,2.70%和3.70%(以FA 25,PR 20,Z10,Z5,PT5为序,下同)。对于Zn元素来说,对照中可利用态的含量,堆肥后比堆肥前减少了5.01%,而添加各种不同钝化剂的其他处理,堆肥后比堆肥前分别增加了7.80%,8.29%,3.50%,4.27%,5.23%。对于Mn元素来说,对照中可利用态的含量,堆肥后比堆肥前减少了13.90%,而添加各种不同钝化剂的其他处理,堆肥后比堆肥前分别减少了20.79%,10.36%,5.26%,9.50%,19.42%。

表2 加入不同钝化剂对铜、锌和锰各形态含量的影响

w / %

处理	交换态		碳酸盐结合态		铁锰氧化物态		有机结合态		残渣态	
	堆肥前	堆肥后	堆肥前	堆肥后	堆肥前	堆肥后	堆肥前	堆肥后	堆肥前	堆肥后
Cu										
CK	4.62	1.13	7.03	2.00	6.66	5.00	53.71	48.42	27.98	43.45
FA 25	4.01	1.67	8.92	1.67	3.57	10.02	54.13	44.10	29.37	42.54
PR 20	3.25	1.04	6.99	2.42	5.99	4.83	52.73	53.90	31.04	37.82
Z10	3.40	0.89	7.99	2.14	4.80	5.72	46.61	51.10	37.20	40.14
Z5	3.64	0.94	4.55	3.13	4.55	5.63	48.02	50.91	39.25	39.40
PT5	5.01	1.30	2.50	2.17	5.01	4.34	55.06	54.48	32.43	37.71
Zn										
CK	6.30	1.29	16.34	11.22	28.15	24.25	14.98	15.01	34.23	48.23
FA 25	9.28	1.49	14.53	10.15	24.39	19.68	20.70	19.17	31.10	49.52
PR 20	10.82	2.53	22.32	13.24	24.67	32.45	13.65	16.46	28.54	35.33
Z10	5.34	1.84	28.14	15.53	41.24	26.81	11.88	13.08	13.40	42.74
Z5	6.08	1.81	20.07	12.28	23.66	29.52	13.09	13.50	37.10	42.90
PT5	7.66	2.43	19.61	11.90	25.13	29.32	16.63	19.96	30.97	36.40
Mn										
CK	21.61	7.71	16.88	14.48	15.84	19.54	6.06	5.96	39.61	52.32
FA 25	23.21	2.43	26.38	9.40	27.21	42.76	9.04	7.88	14.15	37.53
PR 20	20.48	10.12	11.68	11.60	17.27	23.42	4.84	5.50	45.73	49.36
Z10	15.05	9.79	27.07	16.73	13.94	15.01	4.09	4.93	39.84	53.53
Z5	19.55	10.05	16.41	14.92	12.57	17.20	3.67	4.25	47.79	53.58
PT5	28.19	8.77	17.96	18.22	13.54	18.42	4.53	4.53	35.77	50.07

为了比较各堆肥处理及添加不同钝化剂对重金属的钝化效果,将各处理堆肥后的可利用态重金属的百分含量(C_i)减去堆肥前可利用态重金属的百分含量(C_0),即得可利用态重金属在堆肥前后的变化量(ΔC),当 ΔC 为正时,表明重金属被钝化;当 ΔC 为负时,表明重金属被活化。并对各堆肥处理在堆肥前后可利用态重金属的变化量运用SAS统计检验,利用ANOVA方法比较各处理之间平均值并进行F检验,结果见表2。由表中数据可以看出,各处理对可利用态重金属都起到了钝化作用,且各处理之间对重金属的钝化效果差异都达到了显著水平,对Cu来讲,以PT5处理对可利用态重金属的钝化效果最好,显著好于对照;对Zn来讲,以FA 25和PR 20两处理钝化效果最好,显著好于对照;对Mn来讲,以FA 25,PT5处理效果显著好于对照。

表 3 堆肥处理使可利用态重金属的变化量

w / %

处理	Cu	Zn	Mn
CK	- 3.498 e [*]	- 5.010 c	- 13.900 d
FA 25	- 2.341 b	- 7.796 e	- 20.789 f
PR 20	- 2.210 a	- 8.292 f	- 10.362 c
Z10	- 2.504 c	- 3.501 a	- 5.258 a
Z5	- 2.669 d	- 4.274 b	- 9.504 b
PT5	- 3.702 f	- 5.229 d	- 19.423 e

* 应用LSD法检验处理间差异程度,同一纵行内2处理间无共同字母者表示差异达到5%显著水平。

由以上可知,污泥经过堆肥化处理,可利用态重金属的含量都明显的降低。那么,这些减少的可利用态的重金属到底转化成了什么形态呢?下面我们就来具体看一看其它形态的重金属在堆肥前后的变化。

其他4种形态重金属的百分含量在堆肥前后的变化见表2。由表中数据可知,Cu, Zn, Mn三种元素的碳酸盐结合态在所有的堆肥处理中伴随堆肥过程的进行都呈降低趋势。Cu, Mn两种元素的铁锰氧化物态在所有的堆肥处理中伴随堆肥过程的进行都有所增加,特别是FA 25处理,增加更为显著:Cu由堆肥前的35.7%增加至堆肥后的10.02%;Mn由堆肥前的27.21%增加至堆肥后的42.76%;这说明向堆肥中加入粉煤灰之类的碱性钝化剂,有利于重金属离子与铁锰氧化物结合。对Zn来说,堆肥后该形态的百分含量增加不明显,CK, FA 25, Z10三处理则略有降低。对Cu, Zn, Mn三种元素来说,所有处理的有机结合态重金属的百分含量在堆肥前后变化不明显,有的处理只是略有增加,而对于FA 25处理,三种元素的有机结合态则都略有减少,这可能是因为碱性物质的加入影响了有机物质的腐殖化过程,从而使得有机结合态百分含量略有降低。对Cu, Zn, Mn三种元素来说,所有处理的残渣态含量在堆肥后比堆肥前均有了明显的增加。对于Cu, Mn来说,FA 25处理的增加程度明显好于对照,对于Zn来说,FA 25及Z10两个处理的增加程度明显好于对照。

由表中数据还可以看出,Cu元素主要以有机结合态和残渣态的形式存在,这说明Cu主要是与有机物形成络合物和与层状硅酸盐结合;Zn元素主要以碳酸盐结合态和残渣态的形式存在,这说明Zn更易与碳酸盐和层状硅酸盐结合;Mn元素则主要以残渣态的形式存在,这说明Mn主要是与层状硅酸盐结合。

3 讨论

重金属可分为水溶态、交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态、有机结合态、残渣态,一般地讲,水溶态和交换态重金属容易被作物吸收利用,而后4种形态则不易被作物吸收利用,并且许多人的试验已证明作物吸收重金属的量与交换态的重金属的量呈极显著正相关。在本试验中,添加钝化剂的堆肥处理的交换态的重金属都明显降低,对Cu元素来说,以PT5处理效果最好,显著好于对照CK;对Zn元素来说,以FA 25, PR 20, PT5三处理效果最好,显著好于对照CK;对Mn元素来说,以FA 25, PT5处理效果最好,显著好于对照CK。但是后4种形态不易被作物吸收利用只是一种相对的说法。这是因为碳酸盐结合态重金属在弱酸条件下即可

被释放出来,从而容易为作物吸收利用;铁锰氧化物态重金属在低的 E_h 条件下即还原条件下也可被释放出来,从而容易为作物吸收利用;而有机结合态重金属如果是与金属离子络合的有机物质被微生物氧化分解,那么金属离子也就被释放出来,从而容易为作物吸收利用。宋菲等人的研究结果也证明了这一点。即:菠菜吸收镉量与土壤可交换态镉呈极显著正相关,这是因为土壤中镉主要以可交换态存在;菠菜吸收锌量与土壤中铁锰氧化物态锌呈极显著正相关,这可能是因为在土壤中的锌主要以残渣态、铁锰氧化物态和碳酸盐结合态存在,残渣态锌基本上不能被作物吸收利用,碳酸盐结合态锌虽在弱酸条件下可被释放出来,较易被作物吸收利用,但其含量较铁锰氧化物态锌少,而铁锰氧化物态锌在还原条件下可被释放出来,易被作物吸收利用,且在土壤中含量较高,所以菠菜吸收锌量与其呈极显著正相关;菠菜吸收铅量与土壤中残渣态铅呈极显著正相关。重金属的生物有效性与重金属的形态有密切关系:水溶态、交换态、有机结合态重金属的生物有效性高,碳酸盐和硫化物结合态及残渣态重金属的生物有效性低^[11~18]。这就说明,重金属的钝化效果不能单纯地看其可交换态量的变化,而必须结合且倚重生物效应试验来进行,因为我们最终关心的是重金属被抑制进入植物体乃至生物链的程度。所以如果要从最终意义上来比较各种钝化剂对交换态重金属的钝化效果,则必须进行生物效应试验,结合植物特别是籽实对重金属的吸收积累程度来选择最佳钝化剂,这有待于进一步研究。

在实际生产及应用中,我们应该进行更加全面的考虑来筛选钝化剂。二是在实际应用中,我们除了考虑处理效果,还要考虑到作物的产量,作为钝化剂的原料的来源、价格等问题。从作物产量来说,由于添加磷矿粉相当于给作物增施了磷肥,而添加粉煤灰由于粉煤灰中含有多种元素,除N、P、K外,还有Fe、Cu、Zn、Si、Al、Ca、Mg等多种微量元素和稀土元素,所以也相当于添加了一种多元肥料,特别是粉煤灰施入粘质土壤后,可以明显地改良土壤质地,降低容重,增加空隙度,提高地温,缩小膨胀率,促进土壤中微生物活性,有利于养分转化,有利于保温保墒,使水、肥、气、热趋向协调,为作物生长创造了良好的土壤环境,所以二者肯定比其它钝化剂更能提高作物产量,并且从钝化效果来说,PR20、FA25处理能显著地降低污泥中可交换态重金属的含量,且效果好于Z5处理和对照。在实际应用中,我们肯定还要考虑到钝化剂的来源是否充分,价格高低,用它来控制大规模重金属污染是否合理等问题:磷矿粉的来源肯定充分,且利用它作钝化剂既能有效钝化重金属,又能为作物提供缓效磷肥。粉煤灰的来源则不但充分,甚至堆放粉煤灰已侵占土地和造成污染,所以利用粉煤灰作钝化剂有着以废治废,变废为宝,充分利用固体废弃物资源的优势,而这些优势是其它任何钝化剂所无法相比的。而其它钝化剂如沸石、草炭等则来源并不充分。就拿Z5处理来说,按25%的施肥水平折合计算:施用堆肥量为 $116.57 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,从而相应地需要沸石的数量为 $4.0098 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$;按处理污泥的加入比例折合计算:处理1t湿污泥(含水量为79.12%)沸石的需要量为56.13kg。这些数字表明在实际应用中用沸石作为钝化剂是不合理的。而选择粉煤灰和磷矿粉作为钝化剂则是切实可行的。

4 结论

添加钝化剂对污泥堆肥中重金属形态的影响:对Cu元素来讲,添加草炭堆肥处理对可利用态Cu的钝化效果显著地好于对照;对Zn元素来讲,添加粉煤灰、磷矿粉和草炭3处理对

可利用态 Zn 的钝化效果显著地好于对照; 对 Mn 元素来讲, 添加粉煤灰和草炭 2 处理对可利用态 Mn 的钝化效果显著地好于对照。所以对交换态重金属的钝化效果来说, 草炭、粉煤灰、磷矿粉应该是 3 种有效的钝化剂。

在实际生产及应用中, 如果我们除了考虑重金属的处理效果, 再考虑到作物的产量、作为钝化剂的原料的来源、价格及处理费用等问题, 选择粉煤灰、磷矿粉作为钝化剂是切实可行的。

参 考 文 献

- 1 徐颖 污泥用作农肥处置及其环境影响 农村生态环境, 1993, 9(3): 32~ 36, 39
- 2 薛澄泽 我国污泥土地利用的展望 农业环境与发展, 1997, 4: 1~ 7
- 3 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
- 4 李国学 有机固体废弃物堆肥与利用研究进展 张福锁等主编 土壤及植物营养研究新动态(第三卷). 北京: 中国农业出版社, 1995, 319~ 349
- 5 赵子定 污泥堆肥化技术研究进展 国外农业环境保护, 1992, (4): 7~ 10
- 6 郭媚兰 城市污泥和污泥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
- 7 蒋廷惠 土壤中镉、铜、铁、锰的形态与有效性的关系 土壤通报, 1989, 20(5): 228~ 231
- 8 Calvet R. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil Intern J Environ Anal Chem, 1990, 39: 31~ 45
- 9 Lake D L. Fractionation characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. J Environ Qual, 1984, 13(2): 175~ 183
- 10 Petruzzelli G Recycling wastes in agriculture: Heavy metal bioavailability. Agric Ecosystem Environ, 1989, 27: 493~ 503
- 11 Chang A C. Sequential extraction of soils heavy metals following a sludge application. J Environ Qual, 1984, 13: 33~ 38
- 12 Canarutto S How composting affects heavy metal content Biocycle, 1991, 32(6): 48~ 50
- 13 Tessier Sequential Extraction Procedure for the speciation of particulate trace metals Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844~ 851
- 14 Bell P F. Heavy metal extractability in long term sewage sludge and metal salt-amended soils. J Environ Qual, 1991, 20(2): 481~ 486
- 15 Damody R G. Municipal sewage sludge compost-amended soils: some spatio-temporal treatment effects J Environ Qual, 1983, 12(2): 231~ 236
- 16 Edward T, Nigel B Hetherington. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distribution of metals between oxides of manganese and iron. Anal Chem, 1985, 57: 1944~ 1946
- 17 Emmorich W E. Solid phase of heavy metals in sewage sludge-treated soils. J Environ Qual, 1982, 11: 178~ 181
- 18 Epstein E. Effects of sewage sludge and sludge composts applied to soil on some physical and chemical properties. J Environ Qual, 1976, 5: 422~ 426