

# 物理强化复合试剂对污泥中重金属的浸提效果

朱 引<sup>1</sup>, 王 硕<sup>1,2,3</sup>, 杨倩倩<sup>1</sup>, 杨艳坤<sup>1</sup>, 李 激<sup>1,2,3</sup>

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 江苏高校水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

**摘 要:** 重金属极大地限制了污泥无害化利用, 处置不当将对人类健康及生态环境造成危害。为强化复合试剂对污泥中重金属的浸提率, 分别采用超声波和微波两种物理方法进行预处理, 并从处理时间、功率和功密度三个角度评价超声波和微波对复合试剂浸提率的影响。结果表明, 超声波和微波处理均能提升复合试剂对污泥中 Cu、Zn、Mn、Cr 和 Ni 的浸提率。微波预处理的最佳功密度为 675 kJ/g, 此时复合试剂对 Cu、Zn、Mn、Cr、Ni 的浸提率分别为 79%、97%、90%、58%、86%。超声波预处理的最佳功密度为 135 kJ/g, 此时复合试剂对 Cu、Zn、Mn、Cr、Ni 的浸提率分别为 69%、96%、89%、40%、65%。两种物理方法均存在最佳处理时间和功率, 实际应用中可根据功密度曲线确定。

**关键词:** 复合试剂; 污泥; 重金属; 超声波; 微波; 强化浸提

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0074-05

## Extraction Effect of Physical Enhanced Compound Reagents on Heavy Metals in Sludge

ZHU Yin<sup>1</sup>, WANG Shuo<sup>1,2,3</sup>, YANG Qian-qian<sup>1</sup>, YANG Yan-kun<sup>1</sup>, LI Ji<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Materials, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Heavy metals significantly limit the harmless utilization of the sludge, and its improper disposal will cause seriously dangerous to human health and ecological environment. In order to improve the extraction rate of heavy metals by compound reagents, two physical methods, ultrasonic wave and microwave, were used for pretreatment, and the effect of ultrasonic wave and microwave on extraction rate of heavy metals was evaluated from three aspects including treatment time, power and power density. The experimental results showed that both ultrasonic wave and microwave treatment could improve the extraction rate of Cu, Zn, Mn, Cr and Ni in the sludge. The optimum power density of microwave pretreatment was 675 kJ/g, and the extraction rates of Cu, Zn, Mn, Cr and Ni in the sludge by the compound reagents were 79%, 97%, 90%, 58% and 86%, respectively. The optimal power density of ultrasonic wave pretreatment was 135 kJ/g, and the extraction rates of Cu, Zn, Mn, Cr and Ni in sludge were 69%, 96%, 89%, 40% and 65%, respectively. Both physical methods had optimal treatment time and

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07315-003); 江苏省政策引导类计划(产学研合作)前瞻性联合研究项目(BY2015019-27)

通信作者: 李激 E-mail: lij@jiangnan.edu.cn

power, and the two parameters could be set according to the power density curve in practice.

**Key words:** compound reagent; sludge; heavy metal; ultrasonic wave; microwave; enhanced extraction

城市污水处理厂的污泥中含有大量有机物及营养元素,包括有机残片、细菌、无机颗粒物和胶体等,可用于园林场地的改良,具有良好的经济效益和社会效益<sup>[1,2]</sup>。然而污泥中存在的重金属严重限制了污泥的土地利用。污泥中重金属的处理方法主要有生物修复法、电动力修复法和化学法<sup>[3]</sup>。生物修复法经济高效,但受菌体稳定性等影响,目前工业化的大规模应用较少;电动力修复法能耗低且修复彻底,但只适用于渗透性低、传导性较好的污泥;化学法高效快速,但是面临着成本高以及药剂残留等问题,因此解决化学法试剂用量过高是大规模应用条件之一。复合化学试剂能将其有效组分与重金属的提取机制进行有机融合<sup>[4]</sup>,在保证浸提率的前提下,既能发挥提取试剂对重金属的吸附、有机络合/螯合作用,又能避免单一提取试剂用量大、效果不稳定等问题,可以达到减少处理成本和降低二次污染的效果<sup>[5]</sup>。

目前已有将超声波和微波技术应用于提取污泥中重金属的研究。超声波能够促进有机酸对重金属的提取<sup>[6]</sup>;微波法处理污泥也有较多研究<sup>[7,8]</sup>。因此在复合试剂的基础上,采用超声波和微波物理手段强化复合试剂的浸提效果,具有减少复合试剂用量、降低药剂成本和避免过量使用化学试剂引发环境风险等优点。

笔者使用的复合试剂由无机酸、低分子质量有机酸、高分子质量有机酸和盐类组成。其中无机酸的作用是降低污泥酸度并使难溶的金属化合物形成可溶解的金属离子<sup>[9]</sup>,有机酸可通过酸化和阴离子络合作用去除污泥中的重金属,无机盐则通过淋滤作用浸出污泥中的重金属。分析微波和超声波对复合试剂浸提污泥中 5 种重金属(Cu、Zn、Mn、Cr、Ni)的作用效果。基于处理时间、功率和功密度,对微波与超声波强化提取污泥中重金属的效果进行评价,并探索微波和超声波处理的最佳使用条件,旨在为物理方法强化复合试剂浸提重金属提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验污泥

试验污泥取自某污水处理厂的脱水车间,采集

后的污泥在 40 ℃ 下恒温烘干,研磨后过 100 目尼龙筛网,处理后的污泥样品贮存在试剂瓶中待用。试验污泥的含水率为 12.3%,pH 值为 6.9。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 复合试剂浸提方法

复合试剂组分:HNO<sub>3</sub>、草酸、N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)和硝酸铵均为分析纯,分别代表无机酸、低分子质量有机酸、高分子质量有机酸和盐类。在固液比为 1:50 和提取时间为 8 h 的条件下,复合试剂中草酸、HEDTA、硝酸铵的浓度分别为 10、75 和 2 mmol/L,用硝酸调节 pH 值至 3.5。

取 1 g 处理后的污泥样品于锥形瓶中,加入 50 mL 的复合试剂,用塞子盖紧后在室温下振荡 8 h,将锥形瓶中的混合液移入 50 mL 离心管中,在 4 000 r/min 下离心 20 min,将离心后的上清液过 0.45 μm 的滤膜,采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定重金属浓度。

### 1.2.2 微波和超声波的影响试验

加入复合试剂进行振荡之前,在微波、超声波功率分别为 385、125 W 的条件下,分析处理时间对复合试剂浸提重金属的影响(微波处理时间分别为 3、6、9、12、15 和 18 min,超声波处理时间分别为 1、3、6、9 和 12 min)。在最佳处理时间下,考察微波或超声波功率对复合试剂浸提重金属的影响(微波功率分别为 125、250、500、750 和 1 000 W,超声波功率分别为 50、100、150、250 和 500 W)。最后采用功密度评价微波或超声波预处理对复合试剂浸提重金属的效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波强化重金属的提取

#### 2.1.1 时间对复合试剂浸提重金属的影响

图 1 为微波处理时间对复合试剂浸提重金属的影响。可以看出,复合试剂对重金属的浸提率随着微波预处理时间的增加而升高,即微波处理强化了复合试剂提取污泥中重金属的能力。系统稳定后,Cu 和 Ni 的浸提率均为 67%,Cr 的浸提率为 40%,Mn 和 Zn 的浸提率分别为 96% 和 98%。

微波预处理强化复合试剂提取重金属的作用是

有限的,预处理 15 min 后,继续增加微波处理时间,污泥中重金属的浸提率升高不明显。分析原因,微波通过改变介质离子的迁移和偶极子的转动情况产生了热效应,能量通过电磁场分子间的作用直接作用于污泥内部<sup>[10]</sup>。在微波作用下,一方面混合液迅速升温破坏污泥团聚体,从而促进污泥中重金属的溶出<sup>[11]</sup>。另一方面,由于固液之间的介电性差异导致局部温度差异,在颗粒物表面造成了强对流电流加速溶解反应<sup>[12]</sup>。即微波的热效应活化了混合液中的分子,为复合试剂与污泥中重金属的化学反应提供了足够能量。当微波预处理提供的能量超过复合试剂和污泥中重金属充分反应所需的活化能时,继续增加微波时间便不能再提高复合试剂对重金属的浸提率。可见,本试验中微波的最佳处理时间为 15 min。

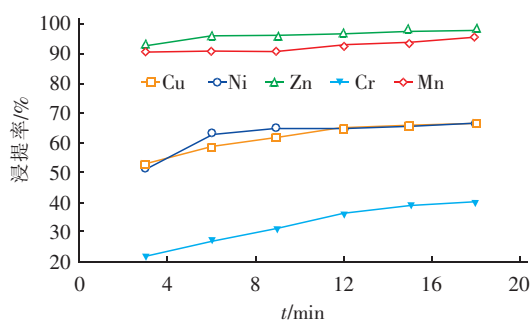


图1 微波处理时间对复合试剂浸提重金属的影响

Fig. 1 Effect of microwave pretreatment time on extraction of heavy metals by compound reagents

## 2.1.2 微波功率对复合试剂浸提重金属的影响

微波预处理时间在 15 min 时,微波功率对复合试剂浸提重金属的影响如图 2 所示。

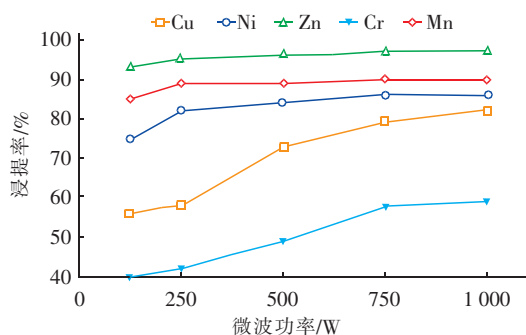


图2 微波功率对复合试剂浸提重金属的影响

Fig. 2 Effect of microwave power on extraction of heavy metals by compound reagents

从图 2 可以看出,随着微波功率的增加,复合试剂提取重金属的能力也随之升高,并且功率为 750

W 时趋于稳定。在微波功率为 1 000 W 时,Cu、Ni、Cr、Mn 和 Zn 的浸提率分别为 82%、86%、59%、90% 和 97%。结合图 1 和图 2 发现,污泥中的 Mn 和 Zn 最易被提取,Ni 次之,Cu 的浸提率提升程度最大,Cr 较难被提取。

## 2.1.3 微波功密度对复合试剂浸提重金属的影响

综上所述,微波的热效应可提升复合试剂浸提污泥中重金属的能力,其效果与复合试剂和重金属反应所需的活化能有关,即微波强化复合试剂的浸提率存在一个最大的能量值。本试验采用功密度(单位质量的污泥所受功的作用值)定量描述微波预处理与复合试剂浸提重金属能力的关系。图 3 为微波功密度对复合试剂浸提重金属的影响。可知,微波功密度从 69.3 kJ/g 增加至 675 kJ/g 过程中,复合试剂对重金属的浸提率呈升高的趋势,继续增大功密度,则重金属浸提率趋于稳定,即微波强化的最佳功密度为 675 kJ/g。Ni 和 Cr 均在 112.5 kJ/g 与 225 kJ/g 处有较明显的峰,表明 Ni 和 Cr 在相对较低的功密度下也能取得较大的浸提率。在实际应用中可根据功密度,合理选择微波预处理的时间和功率,以获得重金属高浸提率和复合试剂低使用量的双重效果。

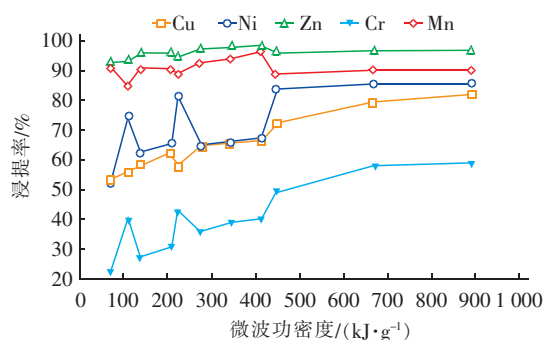


图3 微波功密度对复合试剂浸提重金属的影响

Fig. 3 Effect of microwave power density on extraction of heavy metals by compound reagents

## 2.2 超声波强化重金属的提取

### 2.2.1 超声时间对复合试剂浸提重金属的影响

图 4 为超声时间对复合试剂浸提重金属的影响。可以看出,复合试剂对重金属的浸提率随着超声预处理时间的延长而增加,表明超声预处理促进了复合试剂对污泥中重金属的浸提效果。并且超声时间达到 9 min 后,5 种重金属的浸提率基本呈稳定状态,此时复合试剂对 Cu、Ni、Cr、Mn、Zn 的浸提率

分别为 75%、60%、39%、63% 和 98%。

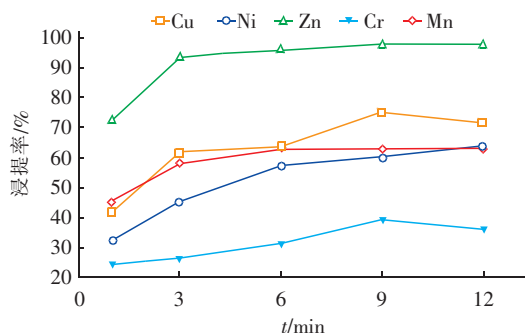


图 4 超声时间对复合试剂浸提重金属的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic time on extraction of heavy metals by compound reagents

超声预处理在混合液中形成了空化效应,使混合液产生了大量空化泡。在空化泡的产生和破灭过程中混合液局部产生高温、高压和高剪切力,并作用于混合液中的物质上,在这一过程中,污泥结构被破坏,残留的细胞内物质改变了液体中的溶解态和颗粒态物质的特征,使得附着在污泥颗粒和絮体表面的固着态重金属离子成为游离态,促进了复合试剂对重金属的浸提效果。因此,超声作用是通过改变污泥的物理结构,进而促进复合试剂对重金属的提取。即复合试剂的酸化作用是主要驱动力,酸的络合能力和电离能力是增大重金属提取率的重要影响因素,超声波则发挥了协同促进作用。

### 2.2.2 超声功率对复合试剂浸提重金属的影响

设置超声时间为 9 min,超声功率对复合试剂浸提重金属的影响如图 5 所示。

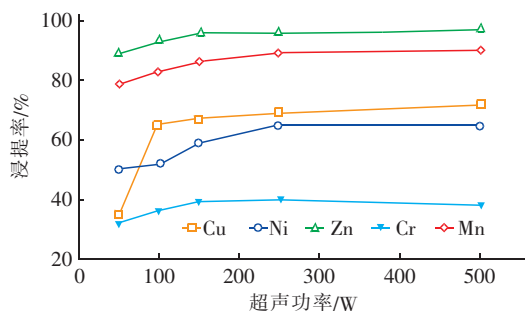


图 5 超声功率对复合试剂浸提重金属的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonic power on extraction of heavy metals by compound reagents

从图 5 可以看出,超声功率 < 250 W 时,复合试剂对重金属的浸提率与超声功率呈正相关。当超声功率超过 250 W 后,复合试剂的浸提率呈稳定状

态。当超声功率为 250 W 时,复合试剂对 Zn、Mn、Cu、Ni 的浸提率分别为 96%、89%、69% 和 65%。Cr 依然较难被浸提,其浸提率仅为 40%。另外,超声功率对浸提污泥中 Cu 的影响较大。

### 2.2.3 超声功密度对复合试剂浸提重金属的影响

图 6 为超声功密度对复合试剂浸提重金属的影响。可知,不同超声功密度下,重金属浸提率均出现了几个明显的峰,即超声功密度与复合试剂对污泥中重金属的浸提率之间并不是连续单调增函数的关系。这是由于超声预处理的空化效应在强化复合试剂浸提重金属的过程中主要发挥协同作用,即反应过程中复合试剂的浸提作用占主导地位。当超声功密度为 135 kJ/g 时,对复合试剂的协同效果最理想,各重金属的浸提率较高。

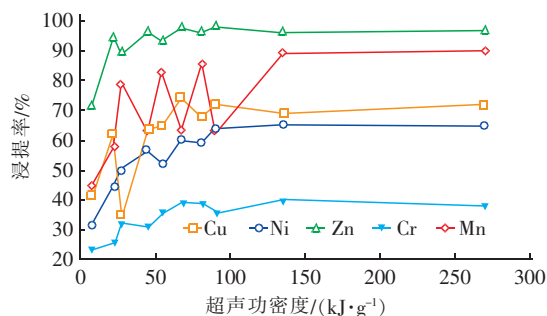


图 6 超声功密度对复合试剂浸提重金属的影响

Fig. 6 Effect of ultrasonic power density on extraction of heavy metals by compound reagents

## 3 结论

① 在一定能量范围内,复合试剂对污泥中重金属的浸提率随着微波处理时间和功率的增加而增大。最佳微波预处理功密度为 675 kJ/g,此时 Zn、Mn、Cu、Ni 和 Cr 的浸提率分别达到 97%、90%、79%、86% 和 58%。

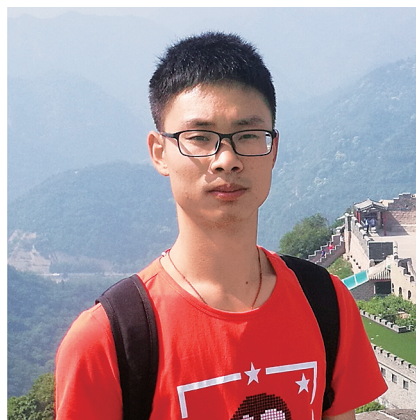
② 复合试剂对污泥中重金属的浸提率与超声时间和功率在一定范围内呈正相关关系,超声通过空化效应强化复合试剂的浸提效果。当超声功密度为 135 kJ/g 时,各重金属的浸提率趋于稳定,且数值较大,复合试剂对 Cu、Zn、Mn、Cr 和 Ni 的浸提率分别为 69%、96%、89%、40% 和 65%。

③ 实际应用中,采用微波和超声波强化复合试剂浸提污泥中重金属时,需考察微波或超声波的功密度与重金属浸提率之间的关系,以筛选最佳的处理时间和功率,在确保浸提率的同时,可减少复合试剂使用量,降低对环境的影响。



## 参考文献:

- [1] 张贺飞,徐燕,曾正中,等. 国外城市污泥处理处置方式研究及对我国的启示[J]. 环境工程, 2010, 28(S1): 434-438.  
Zhang Hefei, Xu Yan, Zeng Zhengzhong, *et al.* Municipal sludge treatment way overseas and its enlightenment to China[J]. Environmental Engineering, 2010, 28(S1): 434-438(in Chinese).
- [2] Fytali D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(1): 116-140.
- [3] 张惠芳,孙玲,蔡申健,等. 城市污泥中重金属的去除及稳定化技术研究进展[J]. 环境工程, 2014, 32(12): 82-86.  
Zhang Huifang, Sun Ling, Cai Shenjian, *et al.* Research progress on immobilization and removal of heavy metals from municipal sludge[J]. Environmental Engineering, 2014, 32(12): 82-86(in Chinese).
- [4] 王浩,潘利祥,张翔宇,等. 复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3587-3594.  
Wang Hao, Pan Lixiang, Zhang Xiangyu, *et al.* Study on composite stabilization of arsenic (As) contaminated soil[J]. Environmental Science, 2013, 34(9): 3587-3594(in Chinese).
- [5] 陈曦,王玉军. 化学淋滤法去除污泥中 Cr、Cu 的研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(6): 61-64.  
Chen Xi, Wang Yujun. Removal of Cr and Cu from the sewage sludge by using the chemical leaching[J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(6): 61-64(in Chinese).
- [6] 吴阳东,张嫔,黄智源. 超声波辅助浸取分离污泥中的重金属[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(4): 109-113.  
Wu Yangdong, Zhang Pin, Huang Zhiyuan. Separation of heavy metals from sludge by ultrasound-assisted acid leaching[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(4): 109-113(in Chinese).
- [7] Xue J, Wang W, Wang Q H, *et al.* Removal of heavy metals from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash by traditional and microwave acid extraction[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2010, 85(9): 1268-1277.
- [8] Eskicioglu C, Terzian N, Kennedy K J, *et al.* Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge[J]. Water Res, 2007, 41(11): 2457-2466.
- [9] Babel S, Dacera D D M. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review[J]. Waste Manage, 2006, 26(9): 988-1004.
- [10] Xue J, Wang W, Wang Q H, *et al.* Removal of heavy metals from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash by traditional and microwave acid extraction[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2010, 85(9): 1268-1277.
- [11] Kuo C Y, Wu C H, Lo S L. Removal of copper from industrial sludge by traditional and microwave acid extraction[J]. J Hazard Mater, 2005, 120(1/3): 249-256.
- [12] 薛腊梅,刘志超,尹颖,等. 微波强化 EDDS 淋洗修复重金属污染土壤研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8): 1552-1557.  
Xue Lamei, Liu Zhichao, Yin Ying, *et al.* Microwave-enhanced remediation of Cd, Pb and Zn contaminated soil using EDDS as a leaching agent[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(8): 1552-1557(in Chinese).



作者简介:朱引(1993-), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥处理处置与资源化。

E-mail: zyfreely@vip.jiangnan.edu.cn

收稿日期:2018-03-24