

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.05.010

强化化学淋滤对污泥重金属溶出及磷释放的影响

马彩霞^{1,2}, 刘 蕾³, 李碧清⁴, 李鹏飞⁴, 肖羽堂^{1,2}, 张立国^{1,2}

(1. 华南师范大学环境学院 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广东 广州 510006;
2. 华南师范大学环境学院 教育部环境理论化学重点实验室, 广东 广州 510006; 3. 东莞理工学院 生态环境与建筑工程学院, 广东 东莞 523808; 4. 广州市净水有限公司, 广东 广州 510163)

摘 要: 针对采用传统化学淋滤方法处理污水污泥时重金属溶出率低的问题, 设计了两种强化化学淋滤方法的对比试验, 通过检测重金属形态分布、污泥有机质及磷释放、污泥含固率, 研究了强化化学淋滤对污泥各方面综合性能的影响。结果表明: 稀硫酸与氯化铁联合处理(处理方法 1)对 Cu 和 Cr 的溶出效果不明显, 但在加入 NaNO_2 (处理方法 2) 后使 Cu 溶出率由 7% 提升至 82%, Zn 溶出率由 79% 提升至 88%; 同时, 两种强化化学淋滤方法均增加了污泥中有机质和磷的释放, 污泥中磷含量由 23.2 mg/g 分别降至 12.3 mg/g 和 10.7 mg/g; 与原污泥相比, 强化淋滤后的污泥脱水性也均得到了明显改善, 其污泥含固率分别提高了 52% 和 61%。

关键词: 污泥; 重金属溶出; 磷释放; 脱水性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)05-0066-05

Effect of Enhanced Chemical Leaching on Heavy Metal Dissolution and Phosphorus Release from Sludge

MA Cai-xia^{1,2}, LIU Lei³, LI Bi-qing⁴, LI Peng-fei⁴, XIAO Yu-tang^{1,2}, ZHANG Li-guo^{1,2}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment <Ministry of Education>, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 3. School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China; 4. Guangzhou Sewage Purification Co. Ltd., Guangzhou 510163, China)

Abstract: In order to solve the problem of low dissolution rate of heavy metals when using traditional chemical leaching method to treat sewage sludge, contrastive tests of two enhanced chemical leaching methods were designed, and effects of enhanced chemical leaching on comprehensive properties of the treated sludge were explored through determination of heavy metal speciation distribution, sludge organic matters and phosphorus release and sludge solids content. The combined treatment of dilute sulfuric acid and ferric chloride (method 1) had no obvious effect on Cu and Cr dissolution, however, the addition of NaNO_2 (method 2) could enhance the Cu dissolution rate from 7% to 82% and the Zn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978290); 广东省重点领域研发计划项目(2019B110209002); 广东省自然科学基金资助项目(2016A030313432); 广东省高校优秀青年创新人才培养计划资助项目(2012LYM_0050)
通信作者: 张立国 E-mail: zhanglg@sncu.edu.cn

dissolution rate from 79% to 88%. Meanwhile, both methods increased the release of organic matters and phosphorus in sludge, and the phosphorus contents decreased from 23.2 mg/g to 12.3 mg/g and 10.7 mg/g, respectively. Compared with the raw sludge, dewaterability of the enhanced leaching sludge was also improved obviously, and solid contents of the sludge increased by 52% and 61%, respectively.

Key words: sludge; dissolution of heavy metals; phosphorus release; dewaterability

由于污水污泥中含有丰富的有机质、氮和磷,如果其能作为肥料或土壤改良剂在农业中再利用,就会成为潜在的资源^[1-3]。土地利用既能使污泥得到妥善处置,又能回收污泥中的养分。

污泥中有毒重金属的存在往往限制了污泥的土地利用,因为其存在容易导致施用污泥的土壤中产生重金属累积的风险^[4]。

由于化学淋滤技术能有效溶出重金属,故已经广泛应用于低级矿石、污泥和粉煤灰的采掘冶金领域中^[5]。研究表明,添加亚硝酸盐可以促进酸化污泥中有毒金属溶出,提高 Cu 和 Zn 的溶出率^[6]。还有研究表明生物淋滤与 Fenton 反应相结合可以去除污泥中的重金属^[7]。化学淋滤技术也会导致污泥中营养盐的释放,尤其是磷,磷是不可再生的营养盐。研究表明,由于金属磷酸盐络合物的溶解,污泥酸化使污泥中磷溶出^[8]。然而,有关强化化学淋滤对污泥中磷和有机质损失的影响研究较少,笔者使用亚硝酸钠(NaNO₂)加入 FeCl₃ 强化化学淋滤技术,考察了污泥中重金属去除以及有机质和磷释放规律,同时还研究了强化化学淋滤法对污泥脱水性的影响。

1 材料和方法

1.1 污泥特性

试验所用污泥取自广州市某污水处理厂浓缩池,污泥主要性质如表 1 所示。

表 1 污泥的主要性质

Tab.1 Main properties of sludge

项 目	数值
总固体(TS)/(g·L ⁻¹)	34.1±0.3
挥发性固体(VS)/(g·L ⁻¹)	19.4±0.2
pH 值	7.1±0.5
氧化还原电位/mV	-136±12
总磷(TP)/(g·kg ⁻¹)	23.4±0.3
Cu/(mg·kg ⁻¹)	1 291±31
Zn/(mg·kg ⁻¹)	1 138±36
Cr/(mg·kg ⁻¹)	135±11
Ni/(mg·kg ⁻¹)	60±7

1.2 强化化学淋滤

试验前先将污泥含固率调节为约 2%,然后分别取 150 mL 污泥加至 250 mL 锥形瓶中,空白组不添加任何淋滤药剂(原污泥),另外两组分别加入 10% H₂SO₄ + 10 g/L FeCl₃ (处理方法 1) 和 10% H₂SO₄ + 10 g/L FeCl₃ + 19.2 mg/L NaNO₂ (处理方法 2),试验过程中先加入稀硫酸酸化至 pH 值为 2.0 左右,再添加其他药剂。然后,在 30 ℃ 及 150 r/min 恒温培养振荡器中保持 24 h,上述 3 组样品均采用 3 个平行样作为对比试验。淋滤试验后,将处理后的污泥以 10 000 r/min 离心 30 min,上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后检测重金属溶出浓度,离心后污泥样品用于污泥性质检测。

1.3 分析方法

污泥总固体(TS)、挥发性固体(VS)、总磷(TP)、有机质等根据国家标准方法测定,根据 Devlin 等^[9]的试验方法测定污泥含固率,采用 BCR 连续萃取法分析重金属的形态分布,利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, 7300DV, PerkinElmer)测定重金属浓度。

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{F1 + F2 + F3 + F4}{\text{TCHM}} \quad (1)$$

式中:F1、F2、F3 和 F4 分别指可交换态/碳酸盐结合态、可还原态、氧化态和残渣态的重金属浓度;TCHM 为原污泥中重金属的总浓度。

2 结果与讨论

2.1 化学淋滤的影响因素

强化化学淋滤后 pH 值与 ORP 的变化见图 1。如图 1(a)所示,原污泥的平均 pH 值为 6.25,添加酸/FeCl₃ 进行化学淋滤处理之后,污泥的 pH 值降至 1.36 左右,再添加亚硝酸钠后污泥的 pH 值约为 1.40。在图 1(b)中,原污泥 ORP 约为 200 mV,使用酸/FeCl₃ 和酸 + 亚硝酸盐 + FeCl₃ 处理后污泥的 ORP 值分别为 512 和 510 mV,这表明随着 pH 值的降低 ORP 显著升高,而亚硝酸钠的加入并未对 ORP 产生影响。

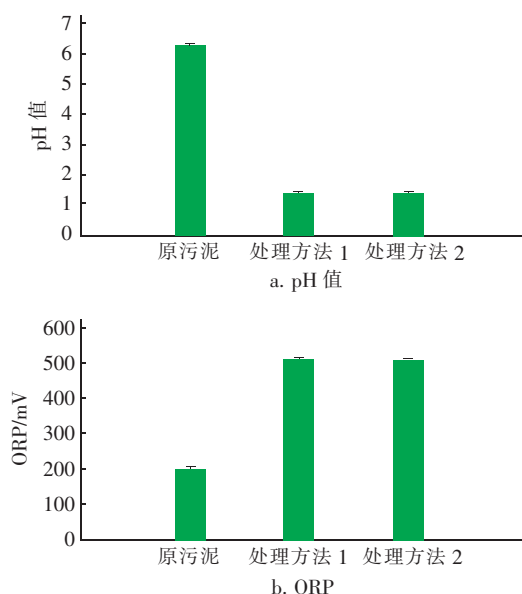


图1 强化化学淋滤后 pH 值与 ORP 的变化

Fig.1 pH and ORP after enhanced chemical leaching

2.2 重金属溶出和形态分布

图2分别给出了强化化学淋滤处理后污泥中Cu、Zn、Cr和Ni的化学形态分布变化。

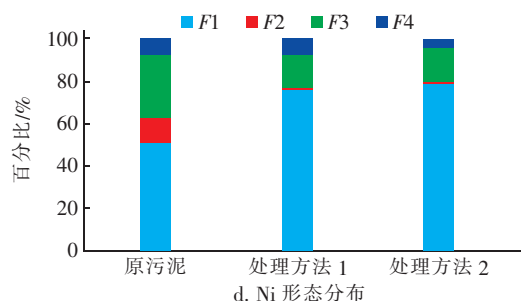
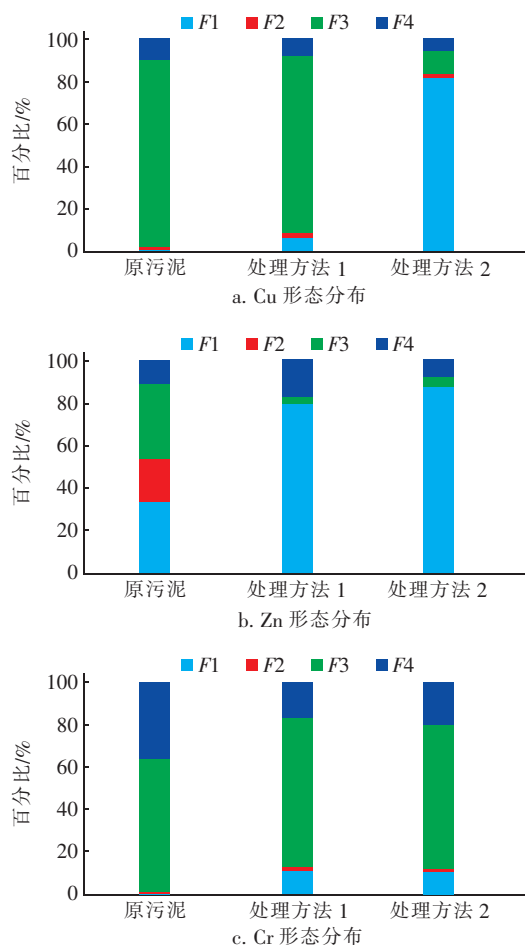


图2 强化化学淋滤处理后 Cu、Zn、Cr 和 Ni 的化学形态分布

Fig.2 Chemical speciation distribution of Cu,Zn,Cr and Ni after enhanced chemical leaching

如图2(a)所示,对于原污泥中的Cu,氧化态和残渣态所占比例约为88%和10%。添加酸/ FeCl_3 处理,铜的溶出率仅为7%,而酸+亚硝酸盐+ FeCl_3 的组合处理使Cu溶出率增加至82%,相应地氧化态降低至11%。如图2(b)所示,对于原污泥中的Zn,可交换态/碳酸盐结合态占比为34%,氧化态占比约为36%。添加酸/ FeCl_3 处理后Zn的溶出率为79%,添加酸+亚硝酸盐+ FeCl_3 的组合处理使Zn溶解率增加至88%,相应地氧化态降低至约4%。

如图2(c)所示,对于原污泥中的Cr,氧化态和残渣态分别所占比例为61%和38%。酸/ FeCl_3 的处理和酸+亚硝酸盐+ FeCl_3 的组合处理使Cr溶出率提高到相同水平(约11%)。如图2(d)所示,对于原污泥中的Ni,可交换态/碳酸盐结合态和氧化态所占比例分别为51%和29%。添加酸/ FeCl_3 处理后Ni的溶出率为76%,而酸+亚硝酸盐+ FeCl_3 的组合处理使Ni溶出率增加至79%,相应地残渣态占比从7.2%降低至3.9%。

表2总结了强化污泥化学淋滤重金属Cu、Zn、Cr和Ni的溶出率。亚硝酸盐处理系统具有较好的Cu溶出率。对于Zn和Ni,两种强化处理方法均会显著提升溶出率,但溶出效果差异较小。两种强化化学淋滤处理方法对于Cr溶出处于相同水平,均为约11%。

游离亚硝酸(FNA,即 HNO_2)是一种可再生和低成本化学药剂,可有效溶解微生物细胞^[10]。在本研究中,与酸/ FeCl_3 处理相比,通过加入亚硝酸钠强化处理,可以使Cu溶出率得到较大改善,其溶出率增加约75个百分点。Cu溶出率的增加可归因于在FNA存在下有机结合态金属的释放。有研究表明,FNA对可溶性胞外聚合物的破解作用较弱,但

对细胞膜有强烈的破坏作用^[11]。

表 2 强化污泥化学淋滤重金属的溶出率

Tab. 2 Dissolution rates of heavy metals after enhanced chemical leaching %

项 目	Cu	Zn	Cr	Ni
原污泥	0.7 ± 0.1	34.0 ± 0.5	0.9 ± 0.1	50.8 ± 0.8
处理 1	6.7 ± 0.4	79.2 ± 1.9	11.2 ± 0.4	76.4 ± 1.9
处理 2	81.7 ± 1.9	87.9 ± 2.2	10.6 ± 0.3	79.1 ± 1.7

2.3 有机质和磷释放

图 3 给出了强化化学淋滤处理后污泥中有机质和磷释放情况。污泥中有机质在两种处理条件下分别损失了 57% 和 66%, 其损失率略高于磷释放率。酸/FeCl₃ 处理和酸 + 亚硝酸盐 + FeCl₃ 处理使污泥中磷含量由 23.2 mg/g 分别降至 12.3 和 10.7 mg/g。在本研究中,处理污泥的 TP 释放受污泥 pH 值的影响较大,在较低的 pH 值下磷酸盐转化为可溶性 HPO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻。一般情况下,铁离子结合可溶性的磷形成磷酸铁的无机沉淀,由于其低溶解度而被捕获在污泥饼中^[12]。对于强化化学淋滤体系,当 pH 值低于 1.60 时,添加 FeCl₃ 对磷沉淀并没有明显改善。总体来说,两种方法处理后的污泥仍具有一定的营养价值,如果后续进行肥料化利用可考虑添加一定比例的猪廐肥等调节。

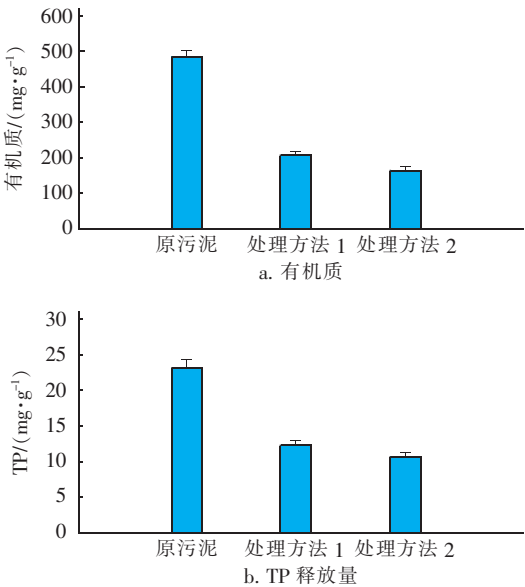


图 3 在强化化学淋滤过程中污泥中有机质和 TP 释放量

Fig. 3 Organic matters and TP released in sludge during enhanced chemical leaching

2.4 脱水性

通过测定离心污泥泥饼的含固率来表示污泥处

理前后的脱水性,结果如图 4 所示。对于两种强化处理方法,与未经处理的原污泥相比,酸/FeCl₃ 处理和酸 + FeCl₃ 结合 NaNO₂ 组合处理的污泥含固率分别提高了 52% 和 61%。污水污泥由于存在有机胶体物质和胞外聚合物而难以脱水,这些物质将水分子牢固地结合到固体表面或将它们捕获在细胞和絮凝物中^[13]。因此,污水污泥脱水性的改善取决于胞外聚合物物质的破坏和去除。本研究中添加亚硝酸钠能有效破坏微生物细胞膜,这在重金属去除中得到了验证。基于污泥处理前后离心含固率的测定,证明添加亚硝酸钠能够进一步改善污泥的脱水性。

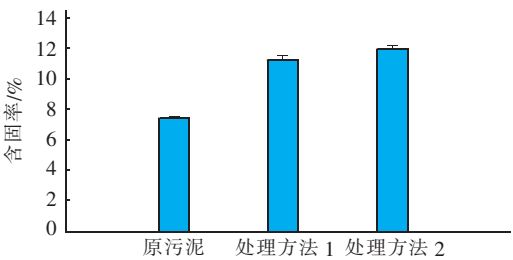


图 4 强化化学淋滤过程中污泥含固率的变化

Fig. 4 Change of solids content in sludge during enhanced chemical leaching

3 结论

在传统化学淋滤的基础上添加氯化铁和亚硝酸钠进行强化试验,结果表明,酸与氯化铁联合处理对 Cu 和 Cr 的溶出效果不明显,但是加入亚硝酸钠后可以显著改善 Cu 的溶出率,而对 Cr 的溶出并无改善。同时,两种强化化学淋滤方法均增加了污泥中有机质和磷的释放,强化处理后的污泥脱水性也得到了明显改善。

参考文献:

[1] ABELLEIRA-PERAIRA J M, PÉREZ-ELVIRA S I, SÁNCHEZ-ONETO J, *et al.* Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment[J]. *Water Research*, 2015, 71: 330 – 340.

[2] DAI X H, DUAN N N, DONG B, *et al.* High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: stability and performance[J]. *Waste Management*, 2013, 33 (2): 308 – 316.

[3] TARAYRE C, CLERCQ L, CHARLIER R, *et al.* New

- perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 206: 264–274.
- [4] SMITH S R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge [J]. *Environment International*, 2009, 35(1): 142–156.
- [5] STYLIANOU M A, KOLLIA D, HARALAMBOUS K J, *et al.* Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge [J]. *Desalination*, 2007, 215(1/2/3): 73–81.
- [6] DU F Z, FREGUIA S, YUAN Z G, *et al.* Enhancing toxic metal removal from acidified sludge with nitrite addition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 6257–6263.
- [7] ZHU Y, ZENG G M, ZHANG P Y, *et al.* Feasibility of bioleaching combined with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 530–534.
- [8] LATIF A, MEHTA C M, BATSTONE D J. Low pH anaerobic digestion of waste activated sludge for enhanced phosphorous release [J]. *Water Research*, 2015, 81: 288–293.
- [9] DEVLIN D C, ESTEVES S R, DINSDALE R M, *et al.* The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4076–4082.
- [10] ZHANG L G, DUAN H R, YE L, *et al.* Increasing capacity of an anaerobic sludge digester through FNA pre-treatment of thickened waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2019, 149: 406–413.
- [11] WU J W, YANG Q, LUO W, *et al.* Role of free nitrous acid in the pretreatment of waste activated sludge: extracellular polymeric substances disruption or cells lysis? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 28–37.
- [12] LIU F W, ZHOU J, WANG D Z, *et al.* Enhancing sewage sludge dewaterability by bioleaching approach with comparison to other physical and chemical conditioning methods [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(8): 1403–1410.
- [13] MOWLA D, TRAN H N, GRANT A D. A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 58: 365–378.
-
- 作者简介: 马彩霞(1993–), 女, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要从事水污染治理及污水污泥资源化技术研究。
- E-mail: 969884916@qq.com
- 收稿日期: 2019-05-05
- 修回日期: 2020-03-06

(编辑: 孔红春)

全面推进水生态环境保护和修复
打造水清岸绿、河畅湖美的美丽家园