

剩余污泥厌氧消化过程重金属形态转化及生物有效性分析

刘晓光, 董 滨*, 戴翎翎, 戴晓虎

(城市污染控制国家工程研究中心, 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要:为研究污泥厌氧消化过程中物理化学性质的变化对典型重金属形态转化的影响,对其农用的可行性及生物有效性进行评估,对取自某城市污水处理厂的剩余污泥进行了序批式厌氧消化实验,在试验过程中测定了污泥理化性质,采用 Tessier 分步提取法提取了污泥样品中的典型重金属,并采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定各形态重金属含量及总量。结果表明,厌氧消化过程中重金属的形态发生了显著变化,由不稳定态向比较稳定的残渣态和有机结合态转变,某些重金属形态与污泥理化性质如 pH、碱度、VS/TS 及氨氮显著相关。厌氧消化可以有效地降低污泥中重金属的潜在迁移能力和生物有效性,经厌氧消化后污泥可以更好地进行土地利用。

关键词:形态分析;重金属;剩余污泥;厌氧消化

中图分类号:X799.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)08-1630-09

Analysis of Chemical Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Waste Activated Sludge During Anaerobic Digestion

LIU Xiao-guang, DONG bin*, DAI Ling-ling, DAI Xiao-hu

(National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The major limitation of land application of sewage sludge is the total heavy metal contents and their bioavailability to the soil-plant system. This study was conducted to determine the heavy metal speciation and the influence of changing the physical-chemical properties of the medium in the course of anaerobic digestion on the concentrations, bioavailability or chemical forms of Cu, Zn, Cr and Ni in sewage sludge. Principal physical and chemical properties of sewage sludge during anaerobic digestion were investigated. The total metal contents in digested sludge were higher than that in raw sludge but lower than the limit values of land application. Furthermore, it was observed by using Tessier sequential extraction procedure in sludge during anaerobic digestion that heavy metal distribution and bioavailability show some changes depending on the metal itself and the physical-chemical properties of the medium. Bioavailable fractions of all elements tend to decrease. Cu and Cr present more affinity to organic and residual fractions, while Zn and Ni seem to be preferentially bound to all fractions except exchangeable. Significant degrees of correlation were found between certain heavy metal fractions and changes of some selected variables (e.g. pH, VS/TS, alkalinity and ammonia) during the course of anaerobic digestion.

Keywords: chemical speciation analysis; heavy metals; waste activated sludge; anaerobic digestion

随着人口及城市化的增长及发展,城市污水厂的数量不断增加,规模不断扩大,污水处理的副产

物——剩余污泥产量日益增加,据统计中国城市剩余污泥产量达 2.2×10^7 t,并以每年大约 10%^[1]的速率增长。目前我国约有 80%^[1]的污泥未经稳定化处理,这导致了污泥中的恶臭物质、病原体、持久性有机污染物等进一步扩散,造成严重的环境污染。目前,主要的污泥稳定化处理方式有好氧堆肥、厌氧消化、干化焚烧等,其中,厌氧消化+土地利用是解决污泥稳定化处理与安全处置的重要技术路线,具有广泛的应用前

收稿日期:2012-02-20

基金项目:国家科技支撑计划课题(2010BAC67B04);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2011ZX07316-004);上海市科委重大项目(10dz2212500)

作者简介:刘晓光(1989—),男,河北石家庄人,硕士研究生,从事污泥处理与资源化研究。E-mail:1131511@tongji.edu.cn

* 通讯作者:董 滨 E-mail:tj_dongbin@163.com

景。然而,污水处理过程中重金属极易富集在污泥中,会影响到污泥的土地利用,这使得重金属成为了限制污泥出路的重要问题^[2-5]。

越来越多的研究者认识到,重金属对环境的危害不仅决定于总量,更大程度上取决于其形态分布和生态有效性^[6-8]。在重金属存在形态的研究中,Tessier 分步提取法得到了广泛应用^[9],并自 1979 年提出以来被许多研究者提出了不同的改进^[10-13]。重金属形态与其生物有效性有着显著的联系^[15];可交换态对环境变化敏感,易于迁移转化,能被植物吸收^[16];碳酸盐结合态重金属在环境 pH 值下降时易重新释放出来而进入环境中^[17];铁锰氧化物结合态由于属于较强的离子键结合的化学形态而不易释放^[18];有机结合态是以重金属离子与有机质活性基团配位络合而成的难溶于水的物质,这类金属有机物分子发生降解作用时会导致部分金属元素溶出,对环境可能会造成一定的影响^[19];残渣态金属一般性质稳定,在自然界正常条件下不易释放,能长期稳定在土壤中,不易为植物吸收^[20]。

许多研究者研究了好氧堆肥过程重金属形态的转化规律,逯延军等^[21]及王喜艳等^[22]研究发现,堆肥降低了污泥中重金属的活性和环境毒性,使污泥中各重金属的形态发生了明显改变(向比较稳定的残渣态转变),有利于污泥作为肥料的资源化利用。高定等^[23]的研究表明,通过堆肥处理后,迁移活性、生物有效性较大和不稳定的交换态、碳酸盐结合态重金属所占比例降低,铁锰氧化物结合态、有机物结合态重金属所占比例则有所提高。吕彦等^[24]对污泥及其堆肥产物中重金属(Zn、Cu、Ni、Cd、Pb、Cr)的含量及化学形态进行分析也得出相似的结果:对于污泥中含量较高的 Zn,其不稳定形态的比例由 37%降至 16%,使得 Zn 的活性与毒性大大降低;Ni、Cd、Pb、Cr 等元素的稳定形态所占比例也都有不同程度升高。

与污泥好氧发酵工艺相比,对污泥厌氧消化过程的研究主要集中于提升工艺性能的研究,曹军等^[25]、沈晓南等^[26]曾研究过厌氧消化前后污泥中重金属形态的对比,而重金属形态在厌氧消化全过程的转化的研究相对欠缺。因此,本文对厌氧消化过程重金属形态的转化规律进行研究,为污泥厌氧消化稳定化处理后的安全处置提供依据。

1 材料与方法

1.1 厌氧消化实验

污泥样品取自合肥市十五里河污水处理厂,采集

地点在各个污泥脱水机房。污泥取样约为 15 kg,采回的污泥样品部分烘干磨碎,过 100 目尼龙筛,贮存于棕色广口瓶备用,将其余污泥样品约 12 kg 等分为 3 份,每份 4 kg,置于容积 6 L 的发酵罐中,加入 2 kg 接种污泥序批厌氧消化直至产气终止。具体操作条件如下:

序批厌氧消化使用 3 台发酵罐,消化温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$,通过夹套内水浴程控加热控温,反应器配备螺旋状搅拌轴,间歇搅拌,每分钟搅拌 40 s。实验前,先将 4 kg 原污泥和 2 kg 接种泥水浴加热至 35°C 左右,混合加入发酵罐中,开始运行装置。在运行过程中,每日记录产气量,根据运行情况每隔 3 d 或 6 d 间歇出料,每次约 50 mL,测定其中重金属总量及各形态的含量,同时测定污泥的 pH、含水率及 VS。进出料 VS 及产气率等指标(平均)见表 1。

表 1 进出料 VS、含水率及产气率

Figure 1 VS, moisture content and biogas production rate of sludge in and out

进料含水率	出料含水率	进料 VS/TS	出料 VS/TS	单位降解 VS 产气率
88.63%	90.50%	0.56	0.43	861 mL·g ⁻¹ VS

1.2 仪器与试剂

离心机、水浴锅、电子天平、电热板、等离子发射光谱仪。

实验所用超纯水、硝酸、盐酸和过氧化氢均为分析纯, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$, $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的 25% HAc 溶液, $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$, $3.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$, 20% HNO_3 , 30% H_2O_2 。

1.3 重金属提取方法

采用传统 Tessier 法分析污泥中重金属形态,提取过程参考文献[9]。其主要步骤如下。

(1)可交换态(F1):精确称取 1.000 0 g 试样放入离心管,加入 8 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液振荡 1 h。离心 20 min($3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),取上清液,残留物用适量的去离子水洗涤,离心 10 min,重复 2 次,合并,定容至 25 mL,加入 10 mL 王水消解,最后用 1:1 HNO_3 温热溶解,定容至 25 mL,同时用蒸馏水做空白对照。

(2)碳酸盐结合态(F2):向第 1 步提取的残余物中加入 8 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$,用 HAc 调节 $\text{pH}=5.0$,振荡 6 h,离心 20 min($3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),取上清液,余下步骤同(1)。

(3)铁锰氧化物结合态(F3):向第 2 步浸提残余

物中加入 20 mL 0.04 mol·L⁻¹ NH₄OH·HCl 的 25% HAc 溶液, (96±3)℃ 条件下水浴浸提 5 h, 离心 20 min (3000 r·min⁻¹), 取上清液, 余下步骤同(1)。

(4)有机态(F4):向第 3 步浸提残余物中加入 3 mL 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 5 mL 30%的 H₂O₂, 用 HNO₃ 将 pH 值调至 2, 85℃水浴条件下保温 2 h, 再加入 3 mL H₂O₂, 用 HNO₃ 调 pH 值至 2, (85±2)℃条件下水浴 3 h, 间歇振荡, 取出放冷, 加 5 mL 3.2 mol·L⁻¹ NH₄Ac, 稀释至 20 mL, 20℃条件下振荡 30 min, 离心 20 min (3000 r·min⁻¹), 取上清液, 余下步骤同(1)。

(5)残渣态(F5):第 4 步浸提残余物加王水消解。
重金属总量测定步骤:准确称取过 100 目筛的干污泥 0.500 0 g, 置于 100 mL 的烧杯中;加入 10 mL 王水, 加热至近干, 再加 10 mL 王水, 共消解 3 次;最后用 1:1 HNO₃ 温热溶解, 定容至 25 mL, 过滤, 滤液待测, 同时做空白测定。

1.4 常规指标测定

含水率、VS 测定采用重量法^[12], pH 测试采用 UB-7 pH 计, 碱度测试采用盐酸滴定法, NH₃-N 采用纳氏试剂分光光度法测试。

1.5 重金属含量测定

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定各形态重金属含量。以上试验每组样品均采用了分

析质量控制, 每个样品设置 3 个平行样, 同时均以蒸馏水加入王水消解作为空白对照, 试验结果以平均值表示。

2 结果与分析

2.1 厌氧消化指标

测定了原始混合污泥及污泥厌氧消化过程不同时间的主要物理及化学指标(包括 pH、含水率、VS/TS), 结果见表 2。pH 是影响厌氧消化及重金属形态的重要指标, 国内外的研究表明, 细菌和真菌生长的最佳 pH 范围分别为 6~7.5 和 5.5~8.0^[27]。本研究中 pH 随着厌氧消化天数的增加逐渐增大, 变化范围是 6.69~7.1, 在细菌和真菌生长的最佳 pH 范围内。

2.2 污泥厌氧消化前后重金属总量及形态分析

分别对原始污泥样品及厌氧消化后污泥样品中 Cu、Zn、Ni、Cr、Fe、Ca 6 种重金属元素的各形态含量进行分析, 并进行回收率检验。试验结果见表 3。

由表 3 和表 4 可知, 4 种重金属元素含量排序为 Zn、Cr、Cu、Ni。根据农用污泥重金属标准(CJT 309—2009)控制值(表 4), 可见原始污泥及消化后污泥中 Zn、Cr、Cu、Ni 均满足农用污泥重金属控制标准值的要求, 故而从总量上看, 十五里河污水处理厂的污泥可以用于农业, 但是消化后污泥各种重金属总量相比原

表 2 厌氧消化主要指标
Table 2 Major index of anaerobic digestion

时间/d	pH	含水率/%	VS/TS	碱度(以 CaCO ₃ 计)/mg·L ⁻¹	氨氮/mg·L ⁻¹
1	6.69	88.63	0.56	797.60	135.73
6	6.80	89.93	0.53	1 424.50	305.17
12	6.89	89.80	0.51	2 036.19	381.60
15	6.98	90.62	0.48	2 537.79	372.33
18	6.99	90.05	0.46	2 359.24	541.39
24	7.10	90.50	0.43	2 947.00	664.14

表 3 原始污泥及消化污泥中 Cu、Zn、Ni、Cr 各形态含量(mg·kg⁻¹)
Table 3 Concentration of different forms of Cu, Zn, Ni, Cr in raw sludge and digested sludge(mg·kg⁻¹)

项目	原始污泥				消化污泥			
	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr
可交换态	0.20	19.57	14.81	0	0.21	51.43	3.25	0
碳酸盐结合态	0.46	94.96	6.62	0	0.52	186.01	8.33	3.98
铁锰结合态	2.95	199.42	8.72	32.65	0.83	356.69	17.48	23.43
有机结合态及硫化态	9.76	45.90	1.31	47.28	24.34	75.83	1.93	67.80
残渣态	40.27	207.80	9.77	32.65	57.08	504.00	31.20	81.68
总计全量	53.63	567.64	41.24	112.58	82.98	1 173.96	62.20	176.89
总量	58.78	595.89	46.63	121.94	89.63	1 276.57	57.40	182.45
回收率/%	91.23	95.26	88.44	92.32	92.58	91.96	92.28	96.95

表 4 农用污泥重金属控制标准值(CJT 309—2009)
Table 4 The controlling standard of heavy metals in sludge for
agriculture use(CJT 309—2009)

项目	限值/mg·kg ⁻¹	
	A 级污泥	B 级污泥
Zn	<1500	<3000
Cr	<500	<1000
Cu	<500	<1500
Ni	<100	<200

始污泥有了较大增长,Ni 的含量超过了 A 级污泥的限制,故只能用作 B 级污泥而施用于特定的作物。

2.3 厌氧消化过程中重金属形态的变化

由图 1 可知,在厌氧消化开始前,Cu 的主要存在状态为残渣态和有机结合态及硫化态,其余为少量的铁锰结合态;Cr 的主要存在状态为残渣态、有机结合态及硫化态和铁锰结合态;Zn 的主要形态为残渣态、铁锰结合态及碳酸盐结合态,其余为少量有机结合态及硫化态和可交换态;Ni 的状态最不稳定,可交换态比例达 36%,其余形态按比例从大到小分别为残渣态、铁锰结合态、碳酸盐结合态和有机结合态。总体来

看,厌氧消化前污泥中各重金属的形态多样,既存在比较稳定的残渣态和有机态,也存在不稳定的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰结合态,且各形态重金属所占比例依重金属的种类变化较大。

在厌氧消化过程的前 12 d,Cu 的残渣态含量降低而有机结合态及硫化态含量升高,两者均为较稳定的形态,两者含量之和基本没有变化。而在厌氧消化的第 15~24 d,残渣态含量先增后减,有机结合态及硫化态含量先减后增,两者含量之和稳步增加至近乎 100%,即其余不稳定形态的含量逐渐降低至 0,这表明,经过 24 d 的厌氧消化,污泥中的 Cu 形态趋向于稳定化。对污泥中的 Cr 而言,厌氧消化的前 15 d 残渣态和有机结合态及硫化态含量逐渐增加而铁锰结合态含量逐渐降低,在第 15 d 时稳定态即残渣态和有机结合态及硫化态含量近乎 100%。然而,在 15 d 以后其碳酸盐结合态、铁锰结合态等含量逐渐增加,这表明 Cr 的形态在厌氧发酵 15 d 后趋向于不稳定,因此 Cr 的厌氧消化最佳稳定时间是 15 d。厌氧消化过程中 Zn 的各形态含量变化幅度较小,前 6 d 稳定态即残渣态和有机结合态及硫化态含量有所降低,在

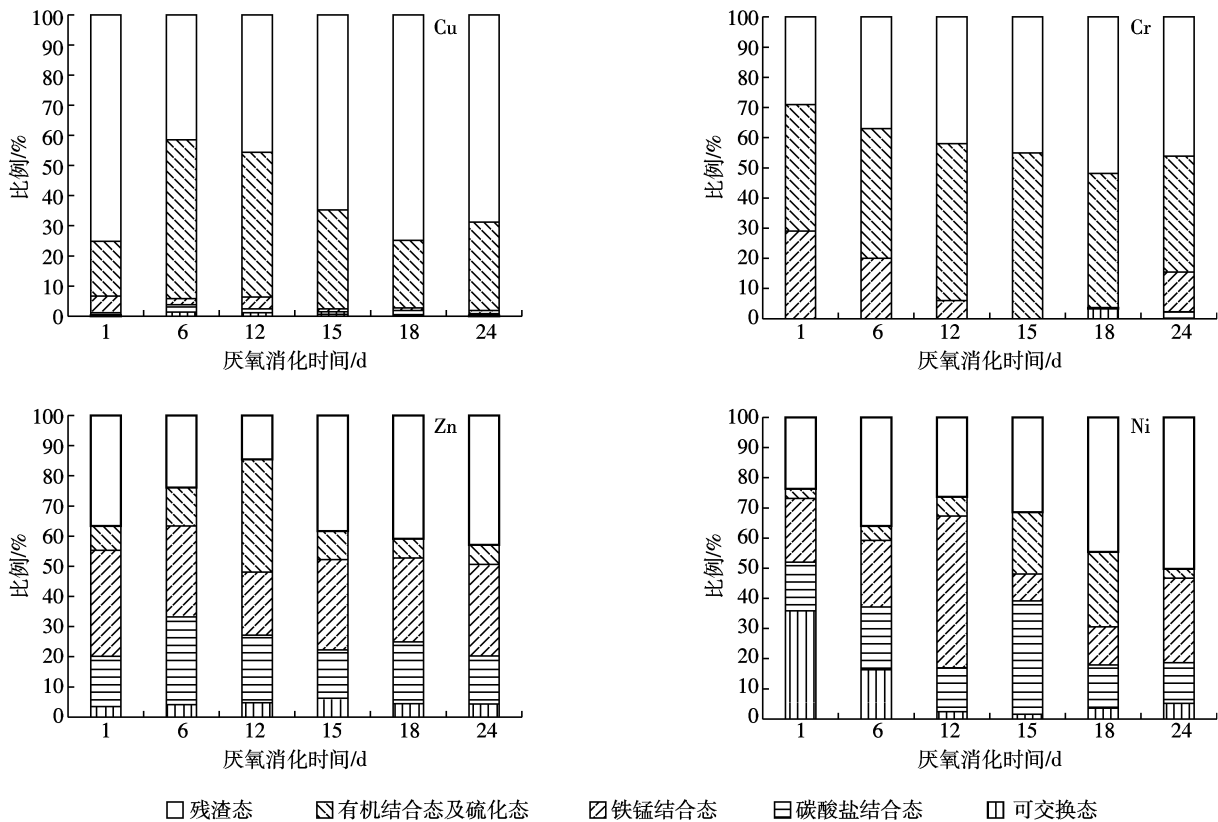


图 1 厌氧消化过程中重金属形态分布的变化
Figure 1 The change of distribution of heavy metals during anaerobic digestion

6~12 d 稳定态含量升高,之后残渣态和有机结合态及硫化态总含量近乎保持不变。同时,可以注意到,在 12~15 d 之间 Zn 从有机结合态及硫化态向更稳定的残渣态发生了大量地转化,这使得 Zn 的形态更加稳定。总体上说,Zn 的形态自厌氧消化 15 d 后基本没有变化。厌氧消化过程中 Ni 的稳定形态即残渣态和有机结合态及硫化态含量总体上在前 18 d 逐渐增加,到 18 d 时达到最大值,约为总量的 69%,之后则逐步减少,主要向铁锰结合态转化,总体上看,残渣态含量从最初的 23%增长到 50%,而最易于迁移转化的可交换态含量从开始时的 35%降低到 5%左右,厌氧消化有效地增强了 Ni 的稳定性。

2.4 污泥中重金属潜在迁移能力的变化

Elliot 等^[28]和 Obrador 等^[29]将 F1、F2 之和与 F5 之比作为衡量重金属潜在迁移能力的标准,而 Perin 等^[30]将 F1、F2、F3 之和与 F4、F5 之和之比作为衡量重金属潜在迁移能力的标准,其比值越大意味着重金属的潜在迁移能力越强。按两种方法计算的结果见表 5,表中 *m* 表示形态百分数。

由表 5 可知,Zn、Ni 元素具有较强的潜在迁移能力,而 Cu、Cr 元素相对比较稳定,迁移能力较弱。按第一种方法衡量污泥中重金属的迁移能力,Cu、Zn 元素的迁移能力都经历了一段时间的增长,之后逐渐降低,其中,Cu 的迁移能力在第 6 d 达到最大值,而 Zn 的迁移能力在第 12 d 达到最大值;总体上看,Ni 元素的潜在迁移能力是一个逐渐降低的过程,在经历 24 d 的厌氧消化后 Cu、Zn 和 Ni 的迁移能力有所降低,尤其是 Ni 的迁移能力降低十分显著。按第二种方法衡量污泥中重金属的迁移能力,Cu 元素的迁移能力在前 12 d 基本维持稳定,在 12~15 d 降低明显,之后再次维持稳定至厌氧消化结束,Zn 元素的潜在迁移能力经历了一个先增加再降低再增加的过程,Ni 和 Cr 元素大致经历了一个先降低再增加的过程;在经历

24 d 的厌氧消化后,4 种考察元素的迁移能力均有所降低,而其中 Ni 元素的潜在迁移能力降低显著,这与第一种评估方法的结果大部分是一致的。综合表 5,可以认为厌氧消化过程降低了大多数重金属元素的迁移能力,尤其是显著降低了 Ni 元素的潜在迁移能力。

2.5 重金属生物有效性的变化

根据各形态的生物利用性大小可以把各种化学形态分为有效态、潜在有效态和不可利用态^[30],其中有效态包括可交换态、碳酸盐结合态,这两种形态的重金属容易被生物吸收。潜在有效态包括铁锰氧化态和有机结合态,它们是有效态重金属的直接提供者。不可利用态一般是指残渣态,对生物无效。由此可知,除残渣态外,其他 4 种重金属形态都具有不同程度的生物可利用性。

厌氧消化过程中十五里河剩余污泥重金属有效态、潜在有效态和不可利用态的百分含量及其变化如图 2 所示。

由图 2 可以看出,Cu 的生物有效态所占比例很少,主要成分为不可利用态和潜在有效态,在整个 24 d 厌氧消化过程中,其潜在有效态总体上先增加后减少,最高比例约为 55%(第 6 d),最低比例约为 23%(第 18 d);Cr 的主要组成同样为可利用态和潜在有效态,但是其潜在有效态先减少后增加,最高比例约为 70%(第 1 d),最低比例约为 43%(第 18 d);Zn 的 3 种形态比例较平均,其有效态和潜在有效态的比例经历了先增加再减少的过程,最高比例约为 85%(第 12 d),最低比例约为 56%(第 24 d);Ni 的有效态和潜在有效态的比例大致经历了先减少再稳定的过程,不可利用态最高比例约为 50%(第 24 d)。总体来说,厌氧消化降低了污泥重金属生物有效性。

原始污泥中,Cr、Zn、Ni 的生物有效态和潜在有效态之和所占比例在 60%以上,有较强的生物可利用性,而 Cu 的不可利用态比例在 70%以上,其生物可利

表 5 厌氧消化过程对污泥重金属潜在迁移能力的影响
Table 5 Potential heavy metals availability in sludge during anaerobic digestion

厌氧消化时间/d	[m(F1)+m(F2)]/m(F5)				[m(F1)+m(F2)+m(F3)]/[m(F4)+m(F5)]			
	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr
1	0.02	0.55	2.19	—	0.07	1.24	2.72	0.41
6	0.09	1.40	1.03	—	0.06	1.73	1.45	0.25
12	0.05	1.87	0.65	—	0.07	0.93	2.06	0.06
15	0.02	0.58	1.25	—	0.02	1.09	0.93	—
18	0.02	0.61	0.40	0.07	0.03	1.12	0.44	0.04
24	0.01	0.47	0.37	0.05	0.02	1.02	0.88	0.18

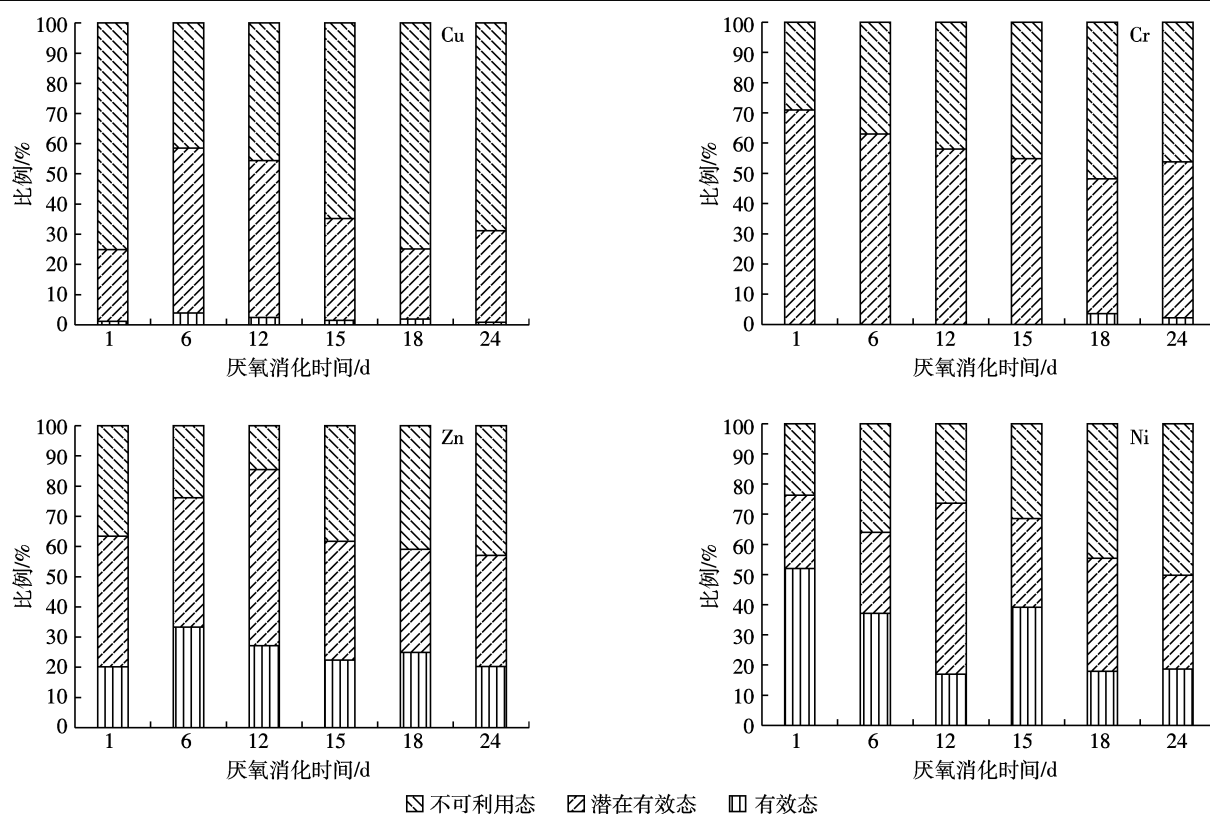


图 2 厌氧消化过程中重金属有效性的变化

Figure 2 The change of bioavailability of heavy metals during anaerobic digestion

用性较低。经 24 d 厌氧消化后,4 种重金属元素的生物有效态和潜在有效态之和所占比例均低于 60%,这表明,厌氧消化可有效降低污泥中重金属的生物有效性。

2.6 厌氧消化指标对重金属形态影响分析

Soumia Amir 等^[31]的研究表明,堆肥过程污泥重金属形态与其物理化学指标如 pH、VS/TS、腐殖质等有着很强的相关性。本研究中,随着厌氧消化时间的增加,污泥的 pH、碱度、氨氮等均增大,而 VS/TS 逐渐降低。相关性分析结果见表 6。

由表 6 可知,本研究中部分重金属的特定形态与污泥指标呈现了较好的相关性。Cu 的铁锰结合态与 VS/TS 显著相关,随着 VS/TS 减少而减少;Zn 的可交换态与 pH 及碱度显著相关,随着 pH 及碱度降低而增加;Cr 的残渣态与 VS/TS 及氨氮相关性良好,随着 VS/TS 的降低及氨氮增加而增加;Ni 的残渣态与 pH、碱度及氨氮呈正相关,和 VS/TS 呈负相关。

由于部分研究表明,污泥 pH 与其可利用态即可交换态、碳酸盐结合态及铁锰结合态之和有着较好的相关性,本研究将污泥可利用态与污泥指标进行了回归分析,结果见表 7。可以看到,污泥中 Cu 的可利用态与 pH、VS/TS 及碱度都有较强的相关性,相关性系

数分别达到了-0.896、0.916 及-0.872,Cr 可利用态主要与 VS/TS 相关,相关性系数为 0.812,其余两种元素的生物可利用态与 4 种污泥指标的相关性不明显。

3 讨论

目前,国内外对污泥重金属形态转化主要集中于堆肥过程,对厌氧消化研究较少。对于堆肥过程,大多数研究者的研究仅仅集中于比较堆肥前后污泥重金属形态含量的变化,对堆肥全过程中污泥重金属形态追踪的研究较少,目前见诸文献的仅有 Soumia Amir 等^[31]及 Antonis A Zorpas 等^[32]跟踪研究了污泥堆肥全过程重金属总量及形态变化。污泥厌氧消化研究多集中在提高厌氧消化效率和增加甲烷产量等方面,有关厌氧消化-发酵残渣好氧制肥中重金属形态、运移、转化的研究甚少。Kangala^[33]发现厌氧消化剩余污泥过程可引起重金属含量增加。张志凡等^[34]、曹军^[25]、沈晓南等^[26]比较了厌氧消化前后污泥重金属形态的变化,结果表明污泥厌氧消化工艺对重金属具有很好的稳定效果,本研究的结果与此一致。

本文采用序批消化的方式跟踪研究了厌氧消化过程中重金属形态转化,相对于仅仅研究厌氧消化前

表 6 pH、VS/TS、碱度及氨氮对重金属形态的相关性分析
Table 6 Correlation analysis between heavy metal fraction and pH, VS/TS, alkalinity, ammonia

项目	pH		VS/TS		碱度(以 CaCO ₃ /mg·L ⁻¹ 计)		氨氮/mg·L ⁻¹	
	相关性系数	显著性系数(P)	相关性系数	显著性系数(P)	相关性系数	显著性系数(P)	相关性系数	显著性系数(P)
Cu-可交换态	-0.351 22	0.494 838	0.429 353	0.395 545	-0.288 26	0.579 586	-0.305 22	0.556 387
Cu-碳酸盐结合态	-0.371 51	0.468 374	0.369 586	0.470 863	-0.372 21	0.467 47	-0.246 2	0.638 156
Cu-铁锰结合态	-0.807 73	0.051 899	0.812*	0.049 795	-0.794 63	0.058 937	-0.752 91	0.084 035
Cu-有机结合态	-0.075 06	0.887 622	0.171 901	0.744 689	-0.009 04	0.986 447	-0.054 99	0.917 602
Cu-残渣态	0.205 112	0.696 646	-0.299 03	0.564 821	0.139 383	0.792 279	0.171 894	0.744 698
Zn-可交换态	0.526 796	0.282 902	-0.418 23	0.409 235	0.623 65	0.185 806	0.259 992	0.618 799
Zn-碳酸盐结合态	-0.357 63	0.486 432	0.370 465	0.469 725	-0.350 81	0.495 375	-0.204 57	0.697 426
Zn-铁锰结合态	-0.316 13	0.541 604	0.231 077	0.659 554	-0.380 31	0.457 034	-0.329 39	0.523 785
Zn-有机结合态	-0.158 45	0.764 318	0.262 129	0.615 812	-0.076 28	0.885 807	-0.153 34	0.771 798
Zn-残渣态	0.420 882	0.405 954	-0.511 14	0.300 059	0.348 661	0.498 201	0.372 808	0.466 695
Cr-可交换态	-0.835*	0.038 402	0.767 555	0.074 767	-0.882*	0.020 086	-0.747 82	0.087 375
Cr-碳酸盐结合态	0.059 32	0.911 124	0.024 602	0.963 105	0.145 49	0.783 304	-0.230 24	0.660 737
Cr-铁锰结合态	-0.081 12	0.878 589	0.143 107	0.786 804	-0.048 73	0.926 969	0.025 058	0.962 421
Cr-有机结合态	0.389 816	0.444 893	-0.396 06	0.436 977	0.408 463	0.421 38	0.264 427	0.612 605
Cr-残渣态	0.779 739	0.067 43	-0.849*	0.032 521	0.699 775	0.121 672	0.891*	0.017 165
Ni-可交换态	0.271 866	0.602 248	-0.359 88	0.483 481	0.213 192	0.685 057	0.375 838	0.462 788
Ni-碳酸盐结合态	0.665 514	0.149 11	-0.702 59	0.119 528	0.601 848	0.206 229	0.738 041	0.093 946
Ni-铁锰结合态	-0.709 27	0.114 5	0.654 751	0.158 219	-0.760 69	0.079 049	-0.576 52	0.231 029
Ni-有机结合态	0.030 83	0.953 77	0.091 601	0.862 982	0.152 635	0.772 825	-0.211 89	0.686 924
Ni-残渣态	0.888*	0.018 205	-0.886*	0.018 746	0.883*	0.019 633	0.861*	0.027 735

注:* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关;** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

表 7 pH、VS/TS、碱度及氨氮对污泥可利用态的相关性分析
Table 7 Correlation analysis between bioavailable fraction and pH, VS/TS, alkalinity, ammonia

项目		Cu 可利用态	Zn 可利用态	Cr 可利用态	Ni 可利用态
pH	相关性系数	-0.896*	-0.532	-0.762	-0.655
	显著性系数(P)	0.016	0.277	0.078	0.158
含水率	相关性系数	-0.802	-0.225	-0.681	-0.724
	显著性系数(P)	0.055	0.668	0.137	0.104
VS/TS	相关性系数	0.916*	0.489	0.812*	0.584
	显著性系数(P)	0.010	0.326	0.050	0.224
碱度(以 CaCO ₃ /mg·L ⁻¹ 计)	相关性系数	-0.872*	-0.565	-0.720	-0.721
	显著性系数(P)	0.024	0.243	0.106	0.106

注:* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关;** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

后形态变化有很大的优越性,对于优化厌氧工艺也有重要意义。具体来说,在本实验中可以看到 Cu 和 Cr 的生物有效态在第 18 d 达到最低,而 Zn 和 Ni 的生物有效态最低值则在第 24 d 达到。因此,对于 Cu 和 Cr 是主要重金属的污泥可以通过控制污泥停留时间为 18 d 来降低污泥中 Cu 和 Cr 的生物毒性。同时,有研究表明^[3],污泥中重金属去除的难度与其形态密切相关,亦可以通过控制污泥停留时间来使易去除形态达

到最大值,从而更加有利于污泥中重金属的去除。

4 结论

- (1)原始污泥和消化后污泥中重金属含量均满足污泥农用控制标准值(CJT 309—2009)的要求,可以用于农业。
- (2)厌氧消化对所有测试重金属的形态分布均产生了较大的影响,使污泥中各重金属的形态发生了明

显的由不稳定态向比较稳定的残渣态和有机结合态转变。

(3)经过24 d的厌氧消化,污泥中重金属的潜在迁移能力和生物有效性均有不同程度的下降,这表明厌氧消化可以有效地降低污泥中重金属的潜在迁移能力和生物有效性。

参考文献:

- [1] 中国水网. 中国污泥处理处置市场分析报告[R]. 北京:中国水网, 2011.
Report on sludge treatment and disposal market in China[R]. Beijing: China Water, 2011.
- [2] 陈同斌, 郑国砥, 高 定, 等. 城市污泥堆肥处理及其产业化发展中的几个关键问题[J]. 中国给水排水, 2009, 25(9):104-108.
CHEN Tong-bin, ZHENG Guo-di, GAO Ding, et al. Key problems in municipal sludge composting and its industrialization process[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(9):104-108.
- [3] 孙振伟, 司佑杰. 高温堆肥法处理污泥的探讨[J]. 油气田环境保护, 2002, 12(1):36-37.
SUN Zhen-wei, SI You-jie. The discussion on the sludge treatment by the method of high temperature artificial manure[J]. *Environmental Protection of Oil and Gas Fields*, 2002, 12(1):36-37.
- [4] 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):97-100.
FENG Chun, YANG Guang, DU Jun, et al. Study on the changes of total contents and the status of heavy metals for sewage sludge composting[J]. *Research of Environmental Science*, 2008, 21(1):97-100.
- [5] 杨毓峰, 薛澄泽, 袁红旭, 等. 城市污泥堆肥商品化应用问题的探讨[J]. 农业环境与发展, 2000, 17(1):6-8.
YANG Yu-feng, XUE Cheng-ze, YUAN Hong-xu, et al. Discuss on commercial application of municipal sludge compost[J]. *Agro-Environment and Development*, 2000, 17(1):6-8.
- [6] 刘 霞, 刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊):407-410.
LIU Xia, LIU Shu-qing. Progress in research on relationship between heavy metal speciation and bioavailability in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Suppl):407-410.
- [7] 张学洪, 陈志强, 吕炳南, 等. 污泥农用的重金属安全性试验研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(12):18-21.
ZHANG Xue-hong, CHEN Zhi-qiang, LÜ Bing-nan, et al. Research on safety of heavy metals in sludge during agricultural utilization[J]. *China Water & Wastewater*, 2000, 16(12):18-21.
- [8] 孟昭福, 张增强, 张一平, 等. 几种污泥中重金属生物有效性及其影响因素的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(1):115-118.
MENG Zhao-fu, ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping, et al. Bioavailability of heavy metals and affecting factors in sewage sludge[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(1):115-118.
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [10] 张朝升, 陈秋丽, 张可方, 等. 大坦沙污水厂污泥重金属形态及其生物有效性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3):1259-1264.
ZHANG Chao-sheng, CHEN Qiu-li, ZHANG Ke-fang, et al. Chemical forms and bioavailability of heavy metals in the sludge of Datansha Wastewater Treatment Plant[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3):1259-1264.
- [11] 郑国砥, 陈同斌, 高 定, 等. 好氧高温堆肥处理对猪粪中重金属形态的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1):6-9.
ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, GAO Ding, et al. Influence of high temperature aerobic composting treatment on the form of heavy metals in pig manure[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(1):6-9.
- [12] Miriam Katherine Reid, Kate L Spencer, Laura Shotbolt. An appraisal of microwave-assisted Tessier and BCR sequential extraction methods for the analysis of metals in sediments and soils[J]. *J Soils Sediments*, 2011, 11:518-528.
- [13] Gemma Rauret. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. *Talanta*, 1998, 46:449-455.
- [14] 安 森, 周 琪, 李永秋. 城市污泥中重金属的形态分布和处理方法的研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2):199-202.
AN Miao, ZHOU Qi, LI Yong-qiu. The Research on state distribution and disposal process of heavy metal in municipal sludge[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(2):199-202.
- [15] 张增强, 唐新保. 污泥堆肥化处理对重金属形态的影响[J]. 农业环境保护, 1996, 15(4):188-190.
ZHANG Zeng-qiang, TANG Xin-bao. Influence of sludge composting to heavy metal speciation[J]. *Agro-environmental Protection*, 1996, 15(4):188-190.
- [16] 李宇庆, 陈 玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2):154-155.
LI Yu-qing, CHEN Ling, QIU Yan-ling, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai Chemical Industry Park[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2):154-155.
- [17] Singh A K, Bene-ee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River: A tributary of the lower Ganga, India[J]. *Environ Geol*, 1999, 39(1):91-98.
- [18] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊, 等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5):20-22.
YANG Hong-wei, WANG Ming-shi, XU Ai-ju, et al. Study on the chemical speciation on manganese, cobalt and nickel in sediments from Yellow River(Qingshuihe Section)[J]. *Research of Environmental Science*, 2001, 14(5):20-22.
- [19] 崔 妍, 丁永生, 公维民, 等. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. 大连海事大学学报, 2005, 31(2):59-63.
CUI Yan, DING Yong-sheng, GONG Wei-min, et al. Study on the correlation between the chemical forms of the heavy metals in soil and the metal uptake by plant[J]. *Journal of Dalian Maritime University*, 2005, 31(2):59-63.
- [20] Presley B J, Trefry J H. Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments: A historical view[J]. *Water Air Soil Poll*, 1980, 13:481-494.
- [21] 逯延军, 张照印. 城市污泥堆肥过程中重金属形态的特征变化[J].

- 安徽农业科学, 2010, 38(20):10841-10842.
- LU Yan-jun, ZHANG Zhao-yin. Study on characteristic changes of heavy metal forms in sludge sewage in composting process[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2010, 38(20):10841-10842.
- [22] 王喜艳, 李旭颖, 高松花, 等. 堆肥化处理后污泥中重金属形态变化[J]. 中国新技术新产品, 2010, 6:25.
- WANG Xi-yan, LI Xu-ying, GAO Song-hua, et al. Change of heavy metals in sludge after composting[J]. *China New Technologies and Products*, 2010, 6:25.
- [23] 高 定, 郑国砥, 陈同斌, 等. 堆肥处理对排水污泥中重金属的钝化作用[J]. 中国给水排水, 2007, 23(4):7-10.
- GAO Ding, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, et al. Inactivation of heavy metals in sewage sludge by composting treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(4):7-10.
- [24] 吕 彦, 马利民. 快速堆肥对污泥中重金属的影响[J]. 东华理工学院学报, 2005, 28(1):30-33.
- LÜ Yan, MA Li-min. Influence of rapid composting on the heavy metals of sewage sludge[J]. *Journal of East China Institute of Technology*, 2005, 28(1):30-33.
- [25] 曹 军, 谭云飞, 邢 磊, 等. 污泥中重金属在厌氧消化前后的形态分布分析[J]. 河南化工, 2003, 6:33-34.
- CAO Jun, TAN Yun-fei, XING Lei, et al. Analysis of morphological distribution of heavy metal in sludge with anaerobic digestion process[J]. *Henan Chemical Industry*, 2003, 6:33-34.
- [26] 沈晓南, 谢经良, 阚薇莉, 等. 厌氧消化后污泥中的重金属形态分布[J]. 中国给水排水, 2002, 18(11):51-52.
- SHEN Xiao-nan, XIE Jing-liang, KAN Wei-li, et al. Distribution of heavy metals in sludge after anaerobic digestion[J]. *China Water & Wastewater*, 2002, 18(11):51-52.
- [27] Zorpas A A, Arapoglou D, Panagiotis K. Waste paper and clinoptilolite as a bulking material with dewatered anaerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production[J]. *Waste Manage*, 2003, 23:27-35.
- [28] Elliot H A, Dempsey B A, Maille P J. Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludge[J]. *Environ Qual*, 1990, 19(3):330.
- [29] Obrador A, Rico M I, Alvarez J M, et al. Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behavior of trace metals in contaminated sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 76(3):259-264.
- [30] Perin G, Bonardi M, Fabris R, et al. Heavy metal pollution in central Venice Lagoon bottom sediments: Evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure[J]. *Environmental Technology*, 1997, 18(6):593-604.
- [31] Mao M Z. Speciation of metals in sediments along the Le An River[R]. CERP Final Report. France: Imprimerie Jouve Mayenne, 1996:55-57.
- [32] Soumia Amir, Mohamed Hafidi, Georges Merlina, et al. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2005, 59:801-810.
- [33] Antonis A Zorpas, Vassilis J Inglezakis, Maria Loizidou. Heavy metals fractionation before, during and after composting of sewage sludge with natural zeolite[J]. *Waste Management*, 2008, 28:2054-2060.
- [34] Kangala B. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system[J]. *Waste Management*, 2003, 23(2):135-143.
- [35] 张志凡, 王光辉. 城市污泥中重金属稳定性的研究[J]. 矿冶, 2007, 16(3):69-72.
- ZHANG Zhi-fan, WANG Guang-hui. Research on stabilities of heavy metals in municipal sludge[J]. *Mining and Metallurgy*, 2007, 16(3):69-72.
- [36] 朱 萍, 李晓晨, 马海涛, 等. 污泥中重金属形态分布与可浸出性的相关性研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2007, 35(2):121-124.
- ZHU Ping, LI Xiao-chen, MA Hai-tao, et al. Correlation between chemical forms and leachability of heavy metals in sludge samples[J]. *Journal of Hohai University(Natural Sciences)*, 2007, 35(2):121-124.