

王 蓉, 初正崑, 宋宁宁, 等. 电动技术去除剩余污泥中重金属[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(6): 798-805.

WANG Rong, CHU Zheng-kun, SONG Ning-ning, et al. Removal of heavy metals from residual sludge by electrokinetic remediation technology[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019, 36(6): 798-805.

电动技术去除剩余污泥中重金属

王 蓉¹, 初正崑², 宋宁宁¹, 王凯荣^{1*}, 刘 君¹, 王芳丽¹

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 山东 青岛 266109; 2. 青岛莱山河水务资源有限公司, 山东 青岛 266002)

摘 要: 电动技术去除污泥中重金属受到多种因素的影响, 因此非常有必要探讨适宜的修复参数。本论文系统研究了电解时间、介质 pH、强化剂种类、电压和超声振荡时间等因素对电动力学去除剩余污泥中重金属 Cu、Zn、Ni、Cr 的影响。结果表明, 最适宜的电解时间为 12 h, 最佳介质 pH 为 2, 最适电压为 $1.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 最适宜的超声振荡时间为 1.0 h。添加 EDTA 对剩余污泥中 Ni 的去除效果最佳, 最佳添加浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 添加柠檬酸对剩余污泥中 Zn 的去除效果最佳, 最佳添加浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 酒石酸对剩余污泥中 Cu 的去除效果最佳, 最佳添加浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究为电动技术去除剩余污泥中重金属的实践提供了理论参考。

关键词: 剩余污泥; 重金属污染; 电动修复; 强化剂

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2019)06-0798-08

doi: 10.13254/j.jare.2018.0242

Removal of heavy metals from residual sludge by electrokinetic remediation technology

WANG Rong¹, CHU Zheng-kun², SONG Ning-ning¹, WANG Kai-rong^{1*}, LIU Jun¹, WANG Fang-li¹

(1. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 2. Qingdao Loushan River Water Affairs Company Limited, Qingdao 266002, China)

Abstract: The removal of heavy metals from residual sludge by electrokinetic remediation technology is affected by various factors. Therefore, it is necessary to explore suitable repair parameters. The effects of electrolysis time, pH values, type of enhancer, voltage, and ultrasonic oscillation time on the removal of heavy metals from residual sludge by electrokinetics were studied systematically in this paper. The results showed that the optimum electrolysis time was 12 h, the optimum pH was 2, and the optimum voltage was $1.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. The most suitable ultrasonic oscillation time was 1.0 h. The addition of EDTA had the best effect on the removal of Ni from residual sludge, and the removal concentration was $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; The addition of citric acid was the best for the removal of Zn, and the removal concentration was $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; The addition of tartaric acid was the best for the removal of Cu, and the removal concentration was $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The study will provide theoretical reference for the practice of heavy metals removal from residual sludge by electrokinetic remediation technology.

Keywords: residual sludge; heavy metal pollution; electrokinetic remediation; enhancer

随着我国工业化和城市化进程加快, 污水排放量大幅增加, 为此新建和扩建大量污水处理厂, 剩余污泥的产量急剧增多。工业污水与市政生活污水的混排, 使得我国部分地方的剩余污泥都含有一定的有毒重金属成分, 受重金属污染的污泥若直接投入生产应

用中, 容易污染土壤、地下水和动植物, 具有潜在生态风险^[1], 因此污泥的无害化处理及资源化处置是目前十分重要且迫切需要解决的问题。

截至2015年9月底, 全国城镇累计建成污水处理厂3830座, 处理污水伴生的污泥已突破3000万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$

收稿日期: 2018-09-17 录用日期: 2018-11-01

作者简介: 王 蓉 (1992—), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 从事农业环境保护研究。E-mail: 916374627@qq.com

*通信作者: 王凯荣 E-mail: krwang1@163.com

基金项目: 青岛市应用基础研究计划项目 (17-1-1-48-jch); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (6631118002)

Project supported: Applied Basic Research Programs of Qingdao (17-1-1-48-jch); The Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (6631118002)

(含水率80%)^[2],且仍在持续增加^[3],国内外污泥处置方式一般有填埋、焚烧、倒海和农业利用等^[4]。污泥中含有丰富的有机质和农作物生长所需的多种营养元素,其养分含量甚至高于普通农家厩肥,农田施加可以有效改良土壤结构、增加土壤肥力、促进农作物生长^[5-6],若是将大量的污泥进行填埋、焚烧或倒海处置,一方面会占用土地、污染环境,另一方面也会导致宝贵资源的浪费。因此对剩余污泥进行农业资源化利用是一种极具经济效益且节能环保的处置途径^[7-8]。从国内外污泥处置技术发展现状来看,主要通过农业利用、卫生填埋、焚烧发电等方式来处置污泥^[9],而经济发达的城市均设置了专门收集和处置污泥的资源循环机构,其中每年可收集 6.5×10^7 t干污泥,形成了新兴产业,构建了污泥处置市场的产业链^[10]。巨量的污泥若得不到科学处理,将引发严重的生态环境问题^[11-12]。然而,如何调整设备参数使污泥的处置既经济有效又安全可靠,是目前研究的热点课题。

1992年,Alshawabkeh等^[13]率先提出采用电动技术对污染土壤进行修复。随后,电动修复技术相继在盐碱地和重金属、有机污染土壤修复方面得到应用^[14-15]。电动修复技术的原理是向污染介质两端植入惰性电极形成直流电场^[16],利用电场产生的各种电动效应驱动介质中污染物沿电场方向定向迁移,从而将污染物富集至固定区域后进行集中处理^[17]。在应用电动技术处理污泥中的重金属时,应综合考虑各种影响因素,寻找最合适、最经济、最可靠的设备参数,这是决定该项技术实施应用和产生市场价值的关键。

本文借鉴土壤重金属污染电动修复原理,探讨电动技术去除剩余污泥中重金属的可行性及其适宜的修复参数,旨在为重金属污染污泥的无害化和资源化利用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验装置

电动装置:电解槽是由若干块有机玻璃依次连接而成的中空长方体结构,每个电解槽长18 cm、宽4.5 cm、高8 cm,共6个电解槽。电极为石墨棒,尺寸为5 mm×10 mm($d \times L$)。电解槽上面覆盖一层有孔的有机玻璃板,将石墨棒插入孔中固定在两极,石墨电极和电解槽极板的间距设置为14 cm,距阳极10 cm处设置一层阳离子交换膜,电动修复装置示意图见图1。

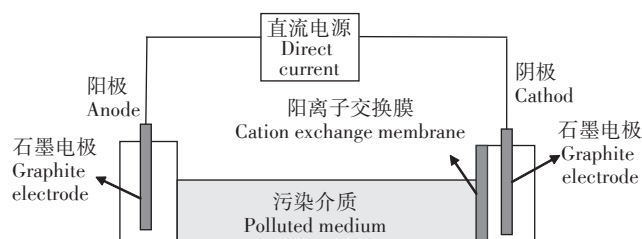


图1 电动修复装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of electric repairing device

1.2 试验材料

供试剩余污泥采自青岛市城阳区污水处理厂,含水率为78.54%,置于阴凉处铺开晾干,过80目筛待用。污泥中重金属和养分含量分别为Cu 853 mg·kg⁻¹、Zn 1950 mg·kg⁻¹、Ni 182 mg·kg⁻¹、Cr 786 mg·kg⁻¹、有机质 658 g·kg⁻¹、全氮 25.6 g·kg⁻¹、全磷 9.6 g·kg⁻¹、全钾 46.6 g·kg⁻¹。

1.3 试验设计

1.3.1 电解时间

设置6、12、18、24、30、36、42、48、60、72 h等10个电解时间,测定电解时间对剩余污泥中重金属去除的影响。电解槽中不添加强化剂,不调节介质pH值,电压为0.5 V·cm⁻¹,无超声振荡处理。

1.3.2 介质pH

设置1、2、3、4、5、6、7等7个介质pH值,采用HCl-NaOH溶液调节介质pH,测定pH值对剩余污泥中重金属去除的影响。电解槽中不添加强化剂,电压为0.5 V·cm⁻¹,无超声振荡处理,电解12 h。

1.3.3 强化剂

选择EDTA、酒石酸、柠檬酸、草酸、EDTA铁钠、EDTA二钠作为强化剂,添加浓度分别为0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 mol·L⁻¹,测定添加不同强化剂对剩余污泥中重金属去除的影响,以不添加强化剂处理为对照。电解槽中不调节介质pH值,电压为0.5 V·cm⁻¹,无超声振荡处理,电解12 h。

1.3.4 电压

设置0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 V·cm⁻¹等7个电压,测定电压对剩余污泥中重金属去除的影响。电解槽中不添加强化剂,不调节介质pH值,无超声振荡处理,电解12 h。

1.3.5 超声波振荡时间

设置0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、6.0 h等9个超声波振荡时间,超声波频率为40 kHz,功率为500 W,测定超声振荡时间对剩余污泥中重金属去除的影响。

响。电解槽中不添加强化剂,不调节介质pH值,电压为 $0.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,电解12 h。

1.3.6 多因素优化组合处理

以电压、pH和强化剂为因素,通过三因素三水平的正交试验设计,寻找最佳的重金属去除条件。通过以上试验选择各影响因素下去除效果较优的三个条件,作为正交试验的三个水平。根据上述单因子试验表现,在多因子参数复合优化处理试验中,选择了3种电压(0.5 、 1.0 、 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)、3种介质pH值(2、4、6)与3种强化剂(EDTA、柠檬酸和酒石酸)进行组配。

1.4 污泥重金属测定方法

参照董仁杰^[18]的方法,称取干剩余污泥 0.500 g 置于聚四氟乙烯坩埚中,使用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 混合酸体系消解,采用石墨炉原子吸收分光光度法测定剩余污泥中重金属含量。

2 结果与分析

2.1 电解时间对剩余污泥中重金属去除的影响

如图2所示,随着电解时间的延长,Cu、Zn、Ni、Cr的去除率均逐渐增大,其中Cu的表现尤为明显。电解时间从0 h增加到12 h时,Cu、Zn、Ni、Cr的去除率增加显著,分别提高到35.1%、26.8%、24.3%和22.5%。电解时间超过12 h时,去除率变化相对缓慢。由于电解时间越长,电力消耗越多,电极腐蚀越严重,所以12 h是比较适宜的电解时间。

2.2 介质pH对剩余污泥中重金属去除的影响

如图3所示,在介质pH为2时,Cu、Ni去除率最大,为42.1%、38.8%;在介质pH为3时,Cu去除率最大,为39.9%;在介质pH为1时,Cr去除率最大,为36.9%。去除的重金属不同,最佳的介质pH也不同。强酸环境会增加对电动装置的腐蚀性,兼顾二者关系,

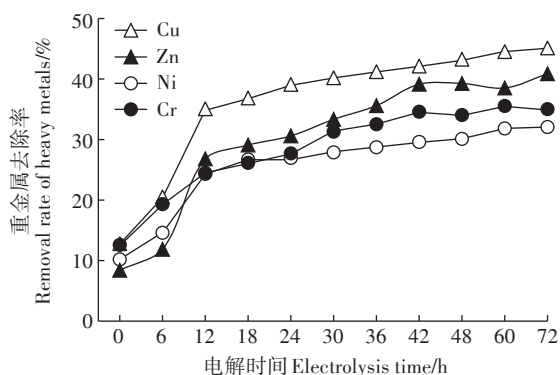


图2 电解时间对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 2 Effect of electrolysis time on the removal rate of heavy metals in residual sludge

本试验认为pH为2~4是比较适宜的介质pH范围。

2.3 强化剂对剩余污泥中重金属去除的影响

如图4所示,不同强化剂对剩余污泥重金属去除的作用差异明显。在添加的6种化学强化剂中,EDTA、柠檬酸和酒石酸对剩余污泥重金属的去除都有明显的促进作用;添加草酸、EDTA二钠和EDTA铁钠对剩余污泥重金属的去除作用相对较小。本试验证明,只有根据剩余污泥中重金属的类型,选择适合的强化剂才能有效强化污泥重金属电动修复的效果。所以,试验下一步将探究每种重金属所对应的最佳强化剂种类以及强化剂的最佳浓度。

2.4 电压对剩余污泥中重金属去除的影响

如图5所示,随着电压的增大,剩余污泥中重金属的去除率逐渐提高,当电压达到 $1.4\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时趋于平缓。其中重金属Zn的去除率最大,Cu的去除率最小。去除的重金属不同,电压对其影响也不同。本文认为当电压达到 $1.4\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,剩余污泥中重金属达到较优去除效果,同时能耗较小,此时Cu、Zn、Ni和Cr

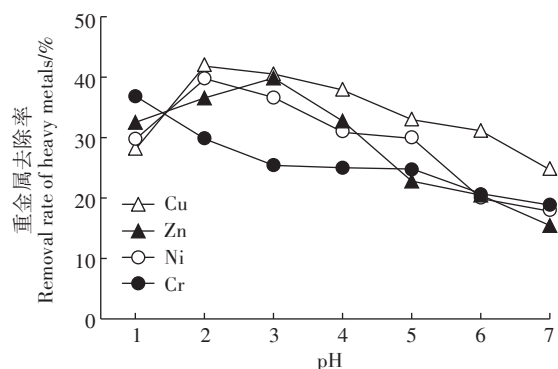


图3 介质pH对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 3 Effect of medium pH on the removal rate of heavy metals in residual sludge

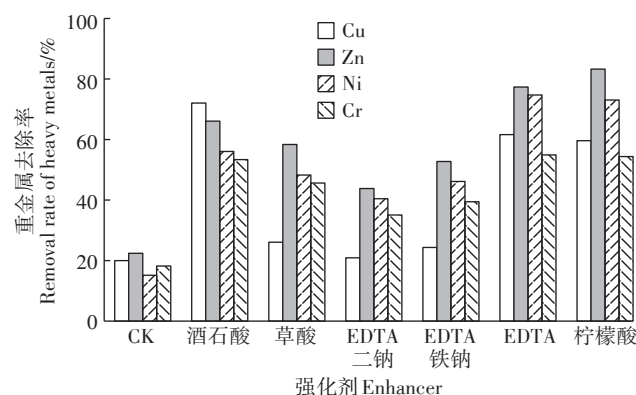


图4 强化剂对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 4 Effect of enhancer on the removal rate of heavy metals in residual sludge

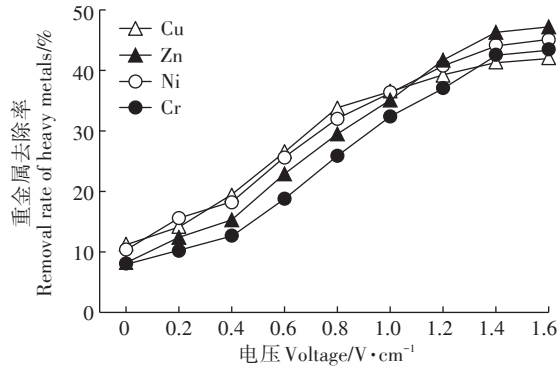


图5 电压对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 5 Effect of voltage on the removal rate of heavy metals in residual sludge

的去除率分别达到42.1%、47.2%、45.1%和43.5%。

2.5 超声振荡时间对剩余污泥中重金属去除的影响

污泥中重金属形态是影响重金属迁移和电动修复效果的重要因素。如图6所示,随着超声时间的加长,剩余污泥中重金属的去除率逐渐提高。在超声时间0~1.0 h内,剩余污泥重金属的去除率提高最为显著,随着超声时间逐渐延长,剩余污泥中重金属的去除率变化趋于平缓。考虑到超声时间越长,能耗越高,温度也越高,对剩余污泥重金属的去除影响越大。所以,超声振荡1.0 h对污泥中重金属的去除效果最佳,Cu、Zn、Ni和Cr的去除率分别达到45.8%、42.8%、50.8%和39.8%。

2.6 正交试验结果分析

如表1所示,三种因素中,介质pH值对剩余污泥中重金属Cr的去除率的影响最大,其次是强化剂种类,电压梯度的影响最小,去除剩余污泥中重金属Cr的最优组合是:电压梯度 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,介质pH值2和强化剂柠檬酸。

如表2所示,三种因素中,介质pH值对剩余污泥中重金属Cu的去除率的影响最大,其次是电压,强化剂种类的影响最小,去除剩余污泥中重金属Cu的最优组合是:电压 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,介质pH值2和强化剂EDTA。

如表3所示,三种因素中,电压对剩余污泥中重金属Ni的去除率的影响最大,其次是强化剂种类,介质pH值的影响最小,去除污泥中重金属Ni的最优组合是:电压梯度 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,介质pH值2和强化剂酒石酸。

如表4所示,三种因素中,强化剂种类对剩余污泥中重金属Zn的去除率的影响最大,其次是介质pH值,电压的影响最小,去除剩余污泥中重金属Zn的最

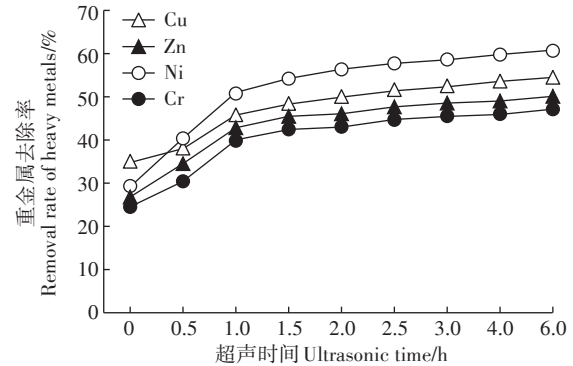


图6 超声时间对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 6 Effect of ultrasonic time on the removal rate of heavy metals in residual sludge

表1 剩余污泥Cr的正交试验结果分析

Table 1 Analysis of orthogonal experimental results of Cr in residual sludge

试验结果 Test result	电压 Voltage	pH	强化剂 Enhancer
K_1	196.8	231.4	199.1
K_2	189.6	179.1	223.4
K_3	223.3	199.2	187.2
k_1	65.6	77.1	66.4
k_2	63.2	59.7	74.5
k_3	74.4	66.4	62.4
极差 Range(R)	11.2	17.4	12.1

注: K_i 为此因素下第*i*水平所对应的去除率之和; k_i 为水平的平均值。下同。

Note: K_i is the sum of the removal rate corresponding to the level *i* for this factor; k_i is the average of the level. The same below.

表2 剩余污泥Cu的正交试验结果分析

Table 2 Analysis of orthogonal experimental results of Cu in residual sludge

试验结果 Test result	电压 Voltage	pH	强化剂 Enhancer
K_1	152.6	202.6	198.0
K_2	157.7	138.7	191.0
K_3	202.7	171.7	158.6
k_1	50.9	67.5	66.0
k_2	52.6	46.2	63.7
k_3	67.6	57.2	52.9
极差 Range(R)	16.7	21.3	13.1

优组合是:电压梯度 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,介质pH值2和强化剂柠檬酸。

2.7 强化剂浓度对剩余污泥中重金属去除的影响

图7~9分别表示在电压 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、介质pH 2的条件下,添加不同浓度的EDTA、柠檬酸和酒石酸对剩余污泥中几种重金属去除的影响。如图7所

表3 剩余污泥Ni的正交试验结果分析

Table 3 Analysis of orthogonal experimental results of Ni in residual sludge

试验结果 Test result	电压 Voltage	pH	强化剂 Enhancer
K_1	158.2	183.3	171.3
K_2	168.0	173.2	182.2
K_3	214.5	175.2	187.2
k_1	52.7	61.1	57.1
k_2	56.0	57.7	60.7
k_3	71.5	58.4	62.4
极差 Range(R)	18.8	3.4	5.3

表4 剩余污泥Zn的正交试验结果分析

Table 4 Analysis of orthogonal experimental results of Zn in residual sludge

试验结果 Test result	电压 Voltage	pH	强化剂 Enhancer
K_1	120.9	130.3	113.6
K_2	106.2	121.1	142.0
K_3	129.1	104.8	100.6
k_1	40.3	43.4	37.9
k_2	35.4	40.4	47.3
k_3	43.0	34.9	33.5
极差 Range(R)	7.6	8.5	13.8

示,随着EDTA浓度的增加,剩余污泥中重金属的去除率均逐渐增大。当浓度范围为 $0\sim 0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,重金属Cu、Ni的去除率逐渐增大,后趋于稳定。当浓度范围为 $0\sim 0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,重金属Zn、Cr的去除率逐渐增大,后趋于稳定。总体来看,EDTA去除剩余污泥中重金属的最适宜浓度为 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如图8所示,当柠檬酸浓度范围为 $0\sim 0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,重金属Cu、Ni、Cr的去除率逐渐增大,后趋于稳定。当柠檬酸浓度范围为 $0\sim 0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,重金属Zn的去除率逐渐增大,后趋于稳定。总体来看,柠檬酸去除污泥中重金属的最适宜浓度为 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如图9所示,酒石酸浓度范围为 $0\sim 0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,重金属Ni、Cr的去除率逐渐增大,后趋于稳定。当酒石酸浓度范围为 $0\sim 0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,重金属Cu、Zn的去除率逐渐增大,后趋于稳定,最适宜浓度为 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3 讨论

污泥中重金属的形态主要为可交换态、铁锰结合态、有机态和残渣态等稳定态重金属,电动修复技术可以通过酸化或络合作用促使稳定态重金属转化为

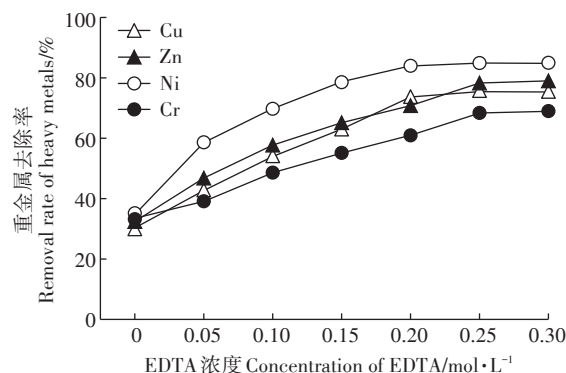


图7 EDTA浓度对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 7 Effect of EDTA concentration on the removal rate of heavy metals in residual sludge

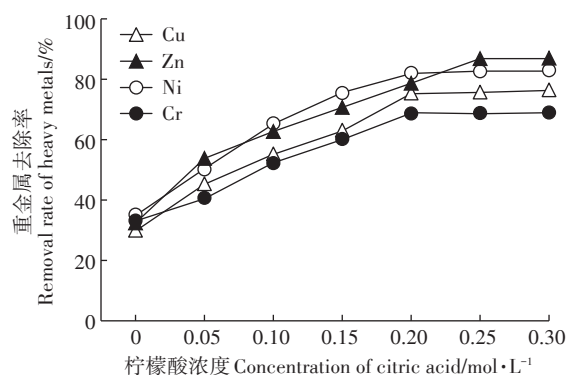


图8 柠檬酸浓度对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 8 Effect of citric acid concentration on the removal rate of heavy metals in residual sludge

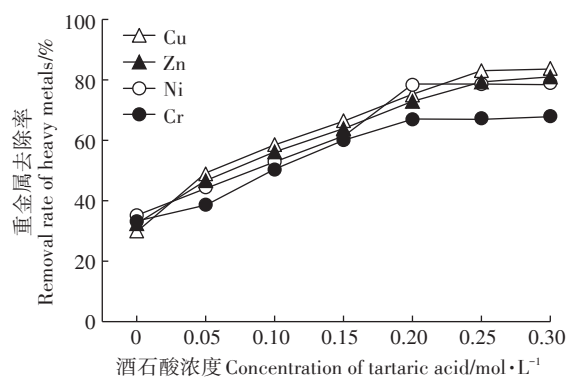


图9 酒石酸浓度对剩余污泥中重金属去除率的影响

Figure 9 Effect of tartaric acid concentration on the removal rate of heavy metals in residual sludge

非稳定态^[19]。电解时间的控制会直接影响重金属去除的效果^[20],本研究表明,随着电解时间的延长,剩余污泥中重金属的去除率逐渐增大。电解时间越长,电力消耗越多,电极腐蚀越严重,考虑到电力消耗和电极寿命等原因,研究认为12 h是电解时间的最优选择。电解时间达到12 h时,Cu、Zn、Ni和Cr的去除率

分别达到35.1%、26.8%、24.3%和24.5%,剩余污泥重金属残留基本达标,在实际应用中可延长电解时间,使其符合《农用污泥污染物控制标准》(GB 4284—2018)中农用耕地的标准。胡亚杰等^[21]以污水处理厂的二沉池脱水污泥为试验对象,采用电动力学法强化处理污泥中的Cu、Zn,发现随着电解时间的延长,重金属的去除率均逐渐增大。

介质pH会对污泥中各重金属的赋存形态造成影响,许多研究者用酸碱中和、添加缓冲剂等方法控制污泥中pH,但这些方法需要消耗大量不可回收且有剧毒的试剂,用电化学方法控制pH值更为安全和环保^[22]。介质pH控制着溶液中离子的吸附与解吸,且酸性介质对电渗速度有明显的影响,所以如何控制介质pH值是电动去除重金属的关键^[23]。本研究表明随着介质pH的增大,剩余污泥中Ni、Cu和Zn的去除率先增大后减小。在介质pH为2时,Cu和Ni的残留浓度降至522.04 mg·kg⁻¹和104.10 mg·kg⁻¹,基本满足GB 4284—2018中A级污泥产物标准;在介质pH为3时,Zn残留浓度为1 171.95 mg·kg⁻¹;剩余污泥中Cr的去除率逐渐降低,介质pH为1时去除率最大,残留浓度为495.97 mg·kg⁻¹。经过处理后的Zn和Cr均符合GB 4284—2018中A级污泥农用标准。剩余污泥中重金属去除的最佳介质pH范围为2.0~4.0,该范围有利于对碱性土壤的改良。张艳杰等^[24]通过控制阴极处理液不同pH水平,发现pH为3时,Ni、Cu、Zn和Cr的修复效果最好,去除率分别为70%、59%、30%和29%。周邦智等^[7]发现,随着介质pH降低,剩余污泥中不同形态重金属的残余量均减少,当pH由6.8降至2.1时,重金属的总去除率由16.2%提高到43.2%,该结论与本研究结论相一致。通过正交试验的计算,研究中四种重金属的最适pH均为2.0。Wang等^[25]将污泥床体负极pH调节至2.0,其Zn、Cu、Ni和Cr的去除率分别95%、96%、90%和68%,有效降低污泥中重金属含量。

强化剂对污泥重金属的络合能力由其分子结构决定,更多的羧基结构能与更多的重金属离子结合而表现出较好的去除效果^[26]。相比于EDTA二钠和EDTA铁钠,EDTA有6个配位原子,在相当宽的pH范围内可与大多数金属离子形成稳定的螯合物,使重金属从污泥表面解吸,同时它不易吸附于土壤中,对环境相对安全,生态风险小^[27-29]。柠檬酸和酒石酸的酸性均较强,能与多种重金属离子络合,柠檬酸含有较多的羧基,可以很好地解吸土壤中吸附的磷,这与土

壤中重金属的解吸机制十分相似^[30]。同时,柠檬酸还能通过络合作用去除土壤中重金属^[31-32]。酒石酸淋洗能有效去除交换态、碳酸盐结合态和氧化物结合态重金属,对有机态和残渣态重金属去除效果不明显^[33]。草酸络合能力比酒石酸弱,同时其具有毒性,所以不适宜作污泥重金属强化剂。本研究证明,只有根据重金属的类型选择适合的强化剂,才能有效强化污泥重金属电化学修复的效果。进一步研究表明,EDTA、柠檬酸和酒石酸去除剩余污泥中重金属的最适宜浓度分别为0.25、0.20 mol·L⁻¹和0.25 mol·L⁻¹,重金属的去除率可达到67.3%~84.9%,符合GB 4284—2018中A级污泥农用标准,在各类影响因素中去除效果最为显著。

电压是重金属离子迁移的直接原动力,从效率上来看,较高的电流密度能够使得污染物的迁移速率变得更加快速,但是同时也增加电力的消耗,电能耗与电压的平方成正比^[34],与此同时,长时间向介质通入较高的电压,会使得介质的温度不断升高,可能会降低去除重金属的效率^[35]。本研究表明,1.5 V·cm⁻¹是最适宜电压,此时Cu、Zn、Ni和Cr的残留浓度分别降至493.89、1 029.60、99.92 mg·kg⁻¹和444.09 mg·kg⁻¹,均符合GB 4284—2018中A级污泥农用标准。

超声空化作用破坏污泥的絮体结构,改变液体中的溶解态和颗粒态物质的特征,使得原本附着在污泥颗粒及絮体表面的固着态重金属离子解吸为游离态,提高了重金属的去除率^[36-38]。超声波通过破坏污泥絮体和颗粒大小实现其提取重金属的协同作用^[20]。本研究考虑到能耗和效率,认为超声振荡1.0 h对剩余污泥中重金属的去除效果最佳,Cu、Zn、Ni和Cr的残留浓度分别降至462.33、1 115.40、89.54 mg·kg⁻¹和473.17 mg·kg⁻¹,均符合GB 4284—2018中A级污泥农用标准。Deng等^[39]利用超声和辐射法去除重金属,发现在超声条件下硝酸中Cu、Zn和Pb的去除率均达到18%~22%。郑雪玲等^[40]通过超声波强化电动法修复Cu污染土壤的研究中显示出在试验初始的3 h内施加超声波可以促进Cu²⁺的迁移,比未施加超声波提高了43%。

去除剩余污泥中Cr、Cu、Ni和Zn电化学条件的最优组合是不同的,结果显示pH 2和电压1.5 V·cm⁻¹可作为去除4种重金属的最优介质pH值和电压,但最优强化剂种类不尽相同,且三种因素的影响程度也表现不一。说明当去除剩余污泥中不同重金属时,要注意选择最优组合和影响程度最大因素的取舍。研

究为电动技术应用于去除剩余污泥中重金属的实践提供了理论参考。

4 结论

(1)随着电解时间的延长,电动技术对剩余污泥中重金属去除率均逐渐增大,最适电解时间为12 h。

(2)随着pH的增大,电动技术对剩余污泥中Cr的去除率持续降低,Cu、Zn和Ni的去除率先增大后降低,最适介质pH为2。

(3)随着超声振荡时间的延长,电动技术对剩余污泥中重金属的去除率逐渐增大,最适超声振荡时间为1.0 h。

(4)随着电压的增大,电动技术对剩余污泥中重金属的去除率逐渐提高,最适电压为 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

(5)不同强化剂种类对电动技术去除剩余污泥中重金属效果的影响不同。EDTA对剩余污泥中Ni的去除效果最佳,最佳添加浓度为 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;柠檬酸对Zn的去除效果最佳,最佳添加浓度为 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;酒石酸对Cu的去除效果最佳,最佳添加浓度为 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 路庆斌,周立祥. 污泥生物脱毒后土地利用对农作物及土壤环境的影响研究:田间试验[J]. 环境科学学报, 2007, 27(10):1663-1668.
LU Qing-bin, ZHOU Li-xiang. Effects of land utilization of bioleaching sludge on crop growth and soil properties: A field trial[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(10):1663-1668.
- [2] 何 强, 吉芳英, 李家杰. 污泥处理处置及资源化途径与新技术[J]. 给水排水, 2016, 42(2):1-3.
HE Qiang, JI Fang-ying, LI Jia-jie. New technologies of sludge treatment and resourceful utilization[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, 42(2):1-3.
- [3] 张 军, 夏训峰, 贾春蓉, 等. 中国城镇生活废水排放量影响因素及情景分析[J]. 资源开发与市场, 2009, 25(5):397-399.
ZHANG Jun, XIA Xun-feng, JIA Chun-rong, et al. Analysis of scenario and factors on China's urban wastewater emission[J]. *Resource Development & Market*, 2009, 25(5):397-399.
- [4] 王 刚. 国内外污泥处理处置技术现状与发展趋势[J]. 环境工程, 2013(s1):530-533.
WANG Gang. Present status of treatment and disposal techniques of sludge at home and abroad[J]. *Environmental Engineering*, 2013(s1):530-533.
- [5] 顾祝禹, 艾克拜尔·伊拉洪, 吐尔逊·吐尔洪. 电化学方法去除污泥中重金属的研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(10):2547-2551.
GU Zhu-yu, Aikebaier Yiliahong, Tuerxun Tuerhong. Removal of heavy metals in sludge by electrochemical treatment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(10):2547-2551.
- [6] 王 涛. 我国城镇污泥营养成分与重金属含量分析[J]. 中国环保产业, 2015(4):42-45.
WANG Tao. Analysis on urban sludge nutrition element and heavy metal content in China[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2015(4):42-45.
- [7] 周邦智, 吕 昕, 赵小辉. 剩余污泥中重金属形态分布及浸出特征研究[J]. 广东化工, 2011, 38(9):108-109.
ZHOU Bang-zhi, LÜ Xin, ZHAO Xiao-hui. Study on distribution and leaching characteristic of heavy metals in surplus sludge[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(9):108-109.
- [8] 李海波, 柳 青, 孙铁珩, 等. 中国城市污泥资源化利用研究进展[J]. 三峡环境与生态, 2008, 1(2):42-47.
LI Hai-bo, LIU Qing, SUN Tie-heng, et al. Research progress on resource utilization of municipal sewage sludge in China[J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2008, 1(2):42-47.
- [9] 宿翠霞, 王龙波, 李凌霄, 等. 城镇污水处理厂污泥处置与资源化利用[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(5):50-52.
SU Cui-xia, WANG Long-bo, LI Ling-xiao, et al. Sludge handling and reuse into resources in sewage treatment plant[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2010, 28(5):50-52.
- [10] 张召述, 马培舜, 李 斌. 脱水污泥制备聚合物合成“木材”的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(10):52-56.
ZHANG Zhao-shu, MA Pei-shun, LI Bin. Study on polymer synthetic wood produced with dehydrated sludge[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(10):52-56.
- [11] 罗彬源, 曾佳敏. 城镇污水处理厂污泥处理处置技术探讨[J]. 广东化工, 2010, 37(7):243-244.
LUO Bin-yuan, ZENG Jia-min. Discussion on the technical of sludge treatment and disposal[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(7):243-244.
- [12] 宁 军, 台明青. 剩余污泥厌氧消化改善脱水性能研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(8):127-131.
NING Jun, TAI Ming-qing. Improved dewaterability of anaerobic co-digestion of waste activated sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(8):127-131.
- [13] Alshawabkeh A N, Acar Y B. Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise[J]. *J Environ Sci Heal A*, 1992, 27:1835-1861.
- [14] Lageman R. Electroreclamation applications in the Netherlands[J]. *Env Sci Technol*, 1993, 27(13):2648-2650.
- [15] Gale R J, Li H, Acar Y B. Soil decontamination using electrokinetic processing[J]. *Stud Environ Sci*, 1994, 59(C):621-654.
- [16] 王 宇, 李婷婷, 魏小娜, 等. 污染土壤电动修复技术研究进展[J]. 化学研究, 2016, 27(1):34-43.
WANG Yu, LI Ting-ting, WEI Xiao-na, et al. Research progress on electrokinetic remediation of contaminated soil[J]. *Chemical Research*, 2016, 27(1):34-43.
- [17] Ashraf Z, Al-hamdan A Z, Reddy K R. Surface speciation modeling of heavy metals in Kaolin: Implications for electrokinetic soil remediation processes[J]. *Adsorption*, 2005, 11(5/6):529-546.
- [18] 董仁杰. 火焰原子吸收光谱法测定污泥中铜锌铅镉[J]. 理化检验——化学分册, 2002, 38(10):500-501.
DONG Ren-jie. FAAS determination of copper zinc cadmium lead and nickel in muddy soil[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2002, 38(10):500-501.

- [19] 裴冬冬, 鲁聪立, 杨韦玲, 等. 柠檬酸强化电动去除和回收污泥中的重金属[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6):3789-3796.
PEI Dong-dong, LU Cong-li, YANG Wei-ling, et al. Electrokinetic removal and recycling of heavy metals from sewage sludge with citric acid complexation[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(6):3789-3796.
- [20] 胡亚杰. 电动力学法去除污泥中重金属研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2013.
HU Ya-jie. Removal of heavy metals from sludge by electrokinetic method[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2013.
- [21] 胡亚杰, 张晓卫, 周 鸣, 等. 电动力学法去除铅冶炼污泥中的重金属[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2013, 34(2):101-104.
HU Ya-jie, ZHANG Xiao-wei, ZHOU Ming, et al. Removal of heavy metals from lead smelting sludge by electrokinetics[J]. *Journal of Henan University of Science and Technology: Natural Science*, 2013, 34(2):101-104.
- [22] 胡艳平, 纪仲光, 王 巍, 等. 阴极pH控制强化电动修复去除冶炼污泥中重金属的研究[C]. 深圳: 中国环境科学学会年会, 2015.
HU Yan-ping, JI Zhong-guang, WANG Wei, et al. Removal of heavy metals from smelting sludge by cathodic pH controlled enhanced electrokinetic remediation[C]. Shenzhen: Annual Conference of Chinese Society for Environmental Sciences, 2015.
- [23] 杨长明, 李建华, 仓 龙. 城市污泥重金属电动修复技术与应用研究进展[J]. 净水技术, 2008, 27(4):1-4.
YANG Chang-ming, LI Jian-hua, CANG Long. Electrokinetic remediation technology and its applications for heavy metals removal from sewage sludge[J]. *Water Purification Technology*, 2008, 27(4):1-4.
- [24] 张艳杰, 鲁顺保, 彭桂群. 阴极pH控制对电动去除电镀污泥重金属的影响[J]. 环境化学, 2013(3):492-497.
ZHANG Yan-jie, LU Shun-bao, PENG Gui-qun. Effect of pH control at cathode on the electrokinetic removal of heavy metals from the electroplating sludge[J]. *Environmental Chemistry*, 2013(3):492-497.
- [25] Wang J Y, Zhang D S, Stabnikova O, et al. Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124(1/2/3):139-146.
- [26] 邓金川, 杜建军. 超声波协同有机酸去除城市污泥中的重金属[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2008, 21(4):1-6.
DENG Jin-chuan, DU Jian-jun. Heavy metal removal from sewage sludge by extraction with organic acids and ultrasonication[J]. *Journal of Zhongkai University of Agriculture and Technology*, 2008, 21(4):1-6.
- [27] 丁竹红, 尹大强, 胡 忻, 等. 矿区附近农田土壤中重金属和矿质元素浸提研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5):1774-1778.
DING Zhu-hong, YIN Da-qiang, HU Xin, et al. Extraction of heavy metals and mineral elements in agricultural soils around mine area using biodegradable and non-biodegradable chelators[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1774-1778.
- [28] 龙新宪, 杨肖娥, 倪晋钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6):757-762.
LONG Xin-xian, YANG Xiao-e, NI Wu-zhong. Current situation and prospect on the remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(6):757-762.
- [29] 方一丰, 郑余阳, 唐 娜, 等. EDTA强化电动修复土壤铅污染[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):612-616.
FANG Yi-feng, ZHENG Yu-yang, TANG Na, et al. EDTA enhanced electroremediation of lead-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):612-616.
- [30] 梁丽丽, 郭书海, 李 刚, 等. 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬含量的变化[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5):881-885.
LIANG Li-li, GUO Shu-hai, LI Gang, et al. The effects of Cr removal from contaminated soil and the content changes of acid extractable fraction by citric/sodium citrate leaching[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(5):881-885.
- [31] 黄翠红, 孙道华, 李清彪. 利用柠檬酸去除污泥中镉、铅的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1):73-75.
HUANG Cui-hong, SUN Dao-hua, LI Qing-biao. Removal of heavy metal Cd, Pb from sludge by extraction with citric acid[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 27(1):73-75.
- [32] 曾 敏, 廖柏寒, 曾清如, 等. 3种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4):979-982.
ZENG Min, LIAO Bo-han, ZENG Qing-ru, et al. Effects of three extractants on removal and availabilities of heavy metals in the contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4):979-982.
- [33] 可 欣, 张 昀, 李培军, 等. 利用酒石酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤[J]. 深圳大学学报理工版, 2009, 26(3):240-245.
KE Xin, ZHANG Jun, LI Pei-jun, et al. Leaching remediation of a heavy metal contaminated soil using tartaric acid[J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2009, 26(3):240-245.
- [34] 孟凡生, 王业耀. 铬(VI)污染土壤电化学影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4):983-987.
MENG Fan-sheng, WANG Ye-yao. Influencing factors of electrokinetic remediation for chromium-polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4):983-987.
- [35] Baraud F, Tellier E S, Astruc M. Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 13(64):263-281.
- [36] Petrier C, Jiang Y, Lamy M F. Ultrasound and environment: Sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(9):1316-1318.
- [37] Chu C P, Chang B V, Liao G S, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J]. *Water Research*, 2001, 35(4):1038-1046.
- [38] Wang F, Lu S, Ji M. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(4):334-338.
- [39] Deng J, Feng X, Qiu X. Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound-assisted nitric acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1):177-182.
- [40] 郑雪玲, 朱 琨, 孙晋方, 等. 超声波强化电动法修复铜污染土壤的室内研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(2):57-60.
ZHENG Xue-ling, ZHU Kun, SUN Jin-fang, et al. Study of electrokinetic remediation on copper-contaminated soil enhanced by ultrasonic [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2010, 10(2):57-60.