

李静静, 金兰淑, 董美娟, 等. 4A 沸石对污泥堆肥前后重金属(Cu、Zn、Pb)形态变化的影响[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(6): 297–299.
doi:10.15889/j.issn.1002–1302.2017.06.076

4A 沸石对污泥堆肥前后重金属(Cu、Zn、Pb)形态变化的影响

李静静, 金兰淑, 董美娟, 林国林, 刘 婷, 史云飞, 宋晓凤

(沈阳农业大学土地与环境学院/环境保护与生态建设重点实验室/固体废弃物资源化利用实验室, 辽宁沈阳 110866)

摘要:采用高温好氧强制通风堆肥工艺, 研究污水污泥与稻壳、4A 沸石按不同比例混合堆肥前后重金属 Cu、Zn、Pb 总量的变化, 以及可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态含量的变化, 同时探讨了 4A 沸石在污泥堆肥过程中所起的钝化作用。结果表明, 添加 4A 沸石能降低污泥中可交换态重金属的含量, 但不能降低重金属总量; 堆肥过程中, 4A 沸石对重金属有良好的钝化效果, 在污泥、稻壳混合堆肥中, 应控制 4A 沸石用量在 10% 左右。

关键词:污泥堆肥; 4A 沸石; 重金属形态; 钝化效果

中图分类号: S141.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2017)06–0297–02

随着城市化进程不断推进, 污泥产生量增速加快。污泥含有丰富的有机质、微量元素等, 发酵后是优质的有机肥源^[1]。同时, 污泥吸附了水体中的绝大部分重金属污染物, 直接污泥田对环境产生不可逆转的毒害, 重金属污染成为限制污泥农用的主要因素之一^[2–3], 因此, 如何降低重金属含量、提高污泥处置能力成为研究者广泛关注的问题。

堆肥是当今城市污泥资源化利用最有效的途径之一, 通过堆肥处理, 可以杀灭污泥中的病原菌, 降解有机污染物, 改变重金属存在形态, 实现污泥的无害化与资源化。堆肥常利用物料稻壳、锯末、沸石等作为调理剂。国内外对于污泥堆肥的研究已有大量报道, 关于钝化剂的选择多为粉煤灰、草炭、磷矿粉、沸石等^[4–9]。沸石的主要矿物组成是铝硅酸盐, 硅酸盐矿物中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子补偿过剩电荷, 与重金属离子进行交换。同时, 硅酸盐矿物颗粒表面还可以形成水合氧化物覆盖层, 表面呈负电性, 有利于络合吸附重金属离子; 另外, 沸石具有较大的空腔表面, 对重金属离子具有一定的吸附能力。4A 沸石是最重要的沸石之一, 它已经在各种条件下从很多不同的起始原料合成, 具有优异的吸附性能。然而, 目前关于 4A 沸石钝化重金属的研究鲜有报道, 因此, 本试验将污泥、稻壳、4A 沸石按不同比例混合堆肥, 重点分析堆肥前后重金属 Cu、Zn、Pb 总量及形态变化。

1 材料与方法

1.1 材料

生污泥取自沈阳市满堂河污水处理厂, 含水率为 86%, C/N 比为 7.5; 稻壳购自沈阳农业大学附近农村, 含水率为 11%, C/N 比为 67; 4A 沸石购自沈阳某公司。

收稿日期: 2016–07–29

基金项目: 辽宁省教育厅高校科研项目(编号: 2008S210)。

作者简介: 李静静(1990—), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事农业环境与生态方面的研究。E-mail: 406070139@qq.com。

通信作者: 金兰淑, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事农业环境与生态方面的研究。E-mail: ara168@163.com。

1.2 试验设计

堆肥试验采用自制的好氧强制通风堆肥反应器系统进行, 试验共设 4 个处理, 每个处理均按含水率 60%~75%、C/N 比(25~5):1 搭配各种原料的比例, 堆肥时间均为 14 d, 试验设计方案见表 1。

表 1 不同物料堆肥试验设计

处理	物料及配比
CK	污泥 + 稻壳
Z5	污泥 + 稻壳 + 4A 沸石(4A 沸石占全部物料湿质量的 5%)
Z10	污泥 + 稻壳 + 4A 沸石(4A 沸石占全部物料湿质量的 10%)
Z15	污泥 + 稻壳 + 4A 沸石(4A 沸石占全部物料湿质量的 15%)

1.3 样品采集

采样选择在堆肥试验开始和发酵结束 14 d 进行, 每次采样 300 g, 采用多点分层随机取样, 将采集的样品混匀后自然风干, 研磨破碎, 过 60 目尼龙筛, 放入干净的密封袋保存备用。

1.4 测定与分析

试样中重金属形态分析采用 Tessier 于 1979 年提出的化学试剂分步提取分离法^[10–12]。提取液中的重金属含量采用电感耦合等离子质谱仪(简称 ICP)测定, 样品设置 3 个平行样, 取平均值作为结果。所有数据采用 Excel 2007 和 SPSS 17.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

堆肥至 14 d 时, 堆肥污泥呈黑褐色, 带有泥土气息, 含水率低于 40%, 种子发芽指数为 90% 以上, 在堆肥开始的 4~7 d 连续 4 d 堆肥温度在 55℃ 以上, 说明堆肥过程已基本结束。

2.1 堆肥前后重金属总量的变化

堆肥前原污泥中 Cu、Zn、Pb 的含量相对较高, 分别为 83.9、263.4、54.7 mg/kg。从图 1 可以看出, 经过堆肥处理后, 各种重金属含量均比堆肥开始时有所增加, 由于堆肥过程中有机物降解、水分散失及其他挥发性物质挥发损失而造成

堆体体积减小,导致重金属含量升高,表现为相对浓缩效应^[13]。堆肥后混合物重金属含量比原污泥低,由于堆肥开始时加入大量的稻壳和 4A 沸石等填充剂,稀释了物料中重金属的浓度。

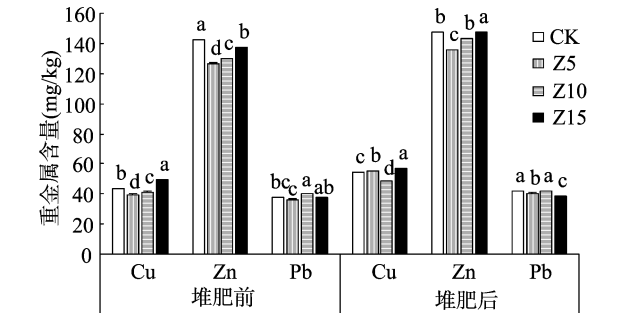


图1 污泥堆肥前后重金属含量变化

2.2 堆肥前后重金属形态的变化

污泥中重金属以不同的化学形态存在,主要有以下 5 种形式,即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态。其中,可交换态对人类和环境危害较大,有机结合态和残渣态一般称为非有效态,这部分重金属在自然条件下不易释放出来。而且,重金属在土壤中存在的形态是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素^[4]。

2.2.1 Cu 形态分布 从图 2 可以看出,堆肥前 Cu 以交换态为主,含量为 36% ~ 51%,其次是有机结合态;高温堆肥后,CK、Z10、Z15 处理中的可交换态 Cu 含量均有所减少,分别减少 8.4%、16.3%、19.6%;Z5 处理的可交换态 Cu 含量增加了 11.0%;Z10 处理中的碳酸盐结合态含量降低,其他处理的碳酸盐结合态含量均呈升高趋势。4 个处理中有机结合态 Cu 大量增加,可能是由于在堆肥过程中,其他形态 Cu 与有机物形成 CuS 和其他稳定化合物的缘故。堆肥结束后,不同处理中重金属 Cu 主要以有机结合态和残渣态存在,表明堆肥处理降低了污泥中 Cu 的生物有效性。

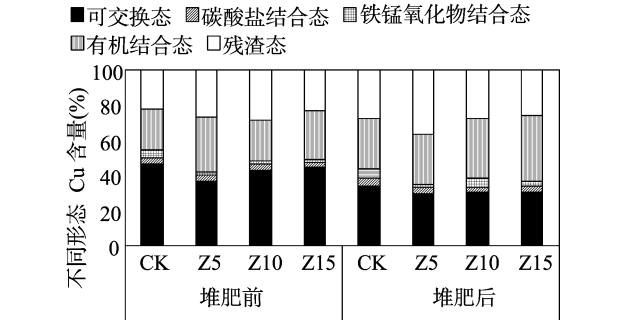


图2 污泥堆肥前后重金属 Cu 形态的变化

2.2.2 Zn 形态分布 从图 3 可以看出,堆肥后添加 4A 沸石各处理可交换态 Zn 的含量降低,降幅分别为 36.6%、26.6%、39.1%、37.5%,但其含量仍较高。Zn 是作物生长重要的微量元素,且非严格控制指标,我国土壤缺 Zn 比较普遍,堆肥后污泥可以作为 Zn 的缓释肥料。添加 4A 沸石的 4 个处理均使重金属 Zn 由不稳定态向稳定态转化,达到了一定的钝化效果。

2.2.3 Pb 形态分布 从图 4 可以看出,Pb 堆肥前后均以稳

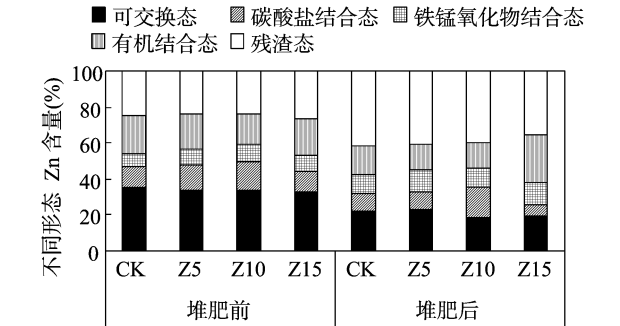


图3 污泥堆肥前后重金属 Zn 形态的变化

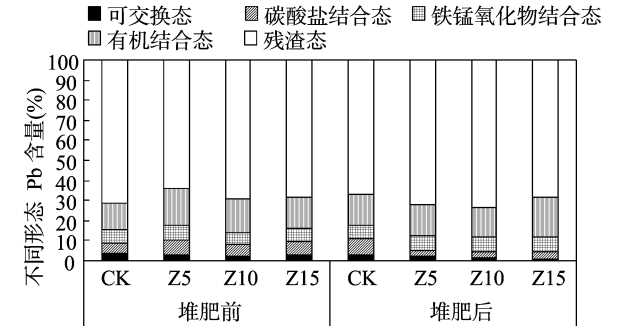


图4 污泥堆肥前后重金属 Pb 形态变化

定态为主,高温堆肥可以降低可交换态含量,由不稳定态向稳定态转化。4 个处理的可交换态含量分别减少了 13.3%、18.2%、44.4%、66.6%;堆肥后 Pb 的稳定态含量非常高,平均值高于 80%。

为了比较不同堆肥处理对重金属的钝化效果,将各个处理堆肥后的可交换态重金属的百分含量(C_i)减去堆肥前可交换态重金属的百分含量(C_0),即可交换态重金属在堆肥前后的变化量(ΔC),当 ΔC 为正时,表明重金属被活化;当 ΔC 为负时,表明重金属被钝化(表 2)。

从表 2 可以看出,Z15 处理对 Cu、Pb 的钝化效果最好,可交换态分别减少了 13.83%、2.17%,对 Zn 来讲,钝化效果最明显的是 Z10 处理,综上所述,对于重金属 Cu、Zn、Pb 钝化效果最好的是 Z15 处理,然而考虑到 4A 沸石的用量及经济效益,处理 Z10 是最优的选择。因此,在污泥、稻壳和 4A 沸石的堆肥过程中,钝化剂的添加量应选择 10%。

表 2 堆肥前后重金属可交换态含量变化

处理	$\Delta C(%)$		
	Cu	Zn	Pb
CK	-12.47	-13.69	-0.90
Z5	-7.48	-10.38	-0.80
Z10	-12.27	-15.11	-1.10
Z15	-13.83	-13.79	-2.17

3 结论

通过对污泥堆肥中 4A 沸石对重金属形态变化的研究,得出以下结论:(1)不同污泥、稻壳、4A 沸石混合进行高温好氧强制通风堆肥处理后,因有机物降解、堆体体积变小等,引起重金属在堆料中浓缩,使重金属总量升高,表现为“相对浓缩效应”。(2)对 Cu、Pb 来讲,钝化效果最好处理是 4A 沸石

解纯芬. 人工湿地不同植被净化水质效果与生理特性[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(6): 299–304.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.06.077

人工湿地不同植被净化水质效果与生理特性

解纯芬

(临沂大学, 山东临沂 276000)

摘要:通过模拟垂直流人工湿地污水系统, 研究湿地植被鸢尾(*Iris tectorum* Maxim.)、菖蒲(*Acorus calamus* L.)、茭白(*Zizania latifolia*)和芦苇(*Phragmites communis* Trin.)对生活污水总氮(total N, 简称 TN)、总磷(total P, 简称 TP)、氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、硝氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、生物耗氧量(biochemical oxygen demand, 简称 BOD_5)和化学耗氧量(chemical oxygen demand, 简称 COD_{Cr})的去除效果。结果发现, 人工湿地 4 种植被对各种污染物的净化效果存在一定的差异, 净化效果基本表现为鸢尾和芦苇高于菖蒲和茭白; 人工湿地 4 种植被对氮素的去除效果较好, 对 TP 的去除效果较差, 说明 4 种湿地植被对生活污水中氮素的吸收效果较好; 人工湿地 4 种植被地上部和地下部生物量、根系活力和基质酶活性均表现为鸢尾和芦苇高于茭白和菖蒲; 4 种植被地上部生物量均大于地下部生物量, 就植株体内的 N、P 含量而言, 地上部分 N 和 P 积累量高于地下部分; 回归分析结果表明, 人工湿地不同植被 N、P 积累量分别与生物量 N、P 含量呈显著的线性关系($P < 0.05$), 由此推测, 通过生物量和植被 N、P 含量来评价湿地植被对 N、P 去除的作用; 相关性分析结果表明, 人工湿地植被对生活污水各指标的去除率与植被自身生理特性密切相关, 从相关系数来看, 人工湿地植被对生活污水各指标的去除率与其根系活力和基质酶活性密切相关; 除此之外, 人工湿地植被对 TN 的去除与自身体内氮素密切相关, 对 TP 的去除与自身体内磷素密切相关。

关键词:人工湿地; 植被; 净化水质; 生理特性

中图分类号:X17; X703

文献标志码:A

文章编号:1002-1302(2017)06-0299-06

人工湿地是由土壤、砾石、炉渣等按一定比例构成的选择性植入植被的污水处理生态系统, 该系统基质、水生植被和微生物等通过一系列物理、化学、生物途径高效去除特定的污染物^[1-2]。人工湿地是近年来发展较为迅速的污水处理技术, 具有投资低、去除和净化效果好、易维护、耗能低、美观等特

点, 被广泛应用于污水处理和水环境富营养化的防治中, 已有不少地区取得了良好的环境效果和经济效益^[3]。植被是人工湿地的核心之一, 在净化水质等方面起着重要作用, 湿地植被不仅具有同化吸收污染物的功能, 还有拦截、过滤污染物的作用, 促进污水中营养物质的循环和再利用, 从而提高整个湿地生态系统微生物数量, 促进湿地生态系统的硝化和反硝化作用, 进而强化其净化能力^[4]。随着城镇化水平的加快, 我国水质污染和水资源浪费现象十分严重, 据不完全统计, 全国年排废水量 400 亿 t 以上, 生活污水排放量日益增多, 大部分

收稿日期: 2016-04-15

作者简介: 解纯芬(1984—), 女, 山东临沂人, 硕士, 助理讲师, 研究方向为自然地理。E-mail: Chunfen_jie@163.com。

添加量为 15%; 对 Zn 来讲, 钝化效果最明显的是 4A 沸石加入量为 10% 的处理。考虑经济效益, 在污泥、稻壳和 4A 沸石的堆肥过程中, 钝化剂 4A 沸石的添加量以 10% 为宜。

参考文献:

- [1] 刘恒嘉, 刘永丽, 张宏忠, 等. 城市污泥堆肥土地利用及环境风险综述[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(2): 324–326.
- [2] 孙西宁, 李艳霞, 张增强, 等. 城市污泥好氧堆肥过程中重金属的形态变化[J]. 环境科学学报, 2009, 29(9): 1836–1841.
- [3] 葛 晓, 卞新智, 王 艳, 等. 城市生活污水堆肥过程中重金属钝化规律及影响因素的研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 502–507.
- [4] 曹仲宏, 徐 泽, 赵乐军, 等. 添加剂对脱水污泥中重金属形态的影响[J]. 中国给水排水, 2007, 23(23): 82–86.
- [5] 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.
- [6] 李国学, 孟凡乔, 姜 华, 等. 添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属(Cu, Zn, Mn)形态影响[J]. 中国农业大学学报, 2000, 5(1): 105–111.

- [7] 蒋强勇, 刘 强, 荣湘民, 等. 不同钝化剂对猪粪堆肥处理重金属形态转化的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2008, 34(6): 708–712.
- [8] Stylianou M A, Inglezakis V J, Moustakas K. Improvement of the quality of sewage sludge compost by adding natural clinoptilolite[J]. Desalination, 2008, 224(1/2/3): 240–249.
- [9] 姚 岚, 王成瑞. 不同钝化剂对污泥堆肥过程中重金属形态的影响研究[J]. 环境卫生工程, 2008, 2(16): 8–10.
- [10] 何增明, 刘 强, 谢桂先, 等. 好氧高温猪粪堆肥中重金属砷、铜、锌的形态变化及钝化剂的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(10): 2659–2665.
- [11] 李 明. 高温堆肥与蚯蚓堆肥对城市污泥重金属形态的影响[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1407–1412.
- [12] 刘浩荣, 宋海星, 荣湘民, 等. 好氧高温猪粪堆肥重金属(Cr, Cd, Pb)钝化剂及其添加比例研究[J]. 江西农业大学学报, 2008, 30(6): 967–972.
- [13] 牟新利, 郭 佳, 刘少达, 等. 三峡库区农林土壤重金属形态分布与污染评价[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(9): 314–317.