

天冬氨酸和柠檬酸对污泥中重金属萃取的比较研究

张华, 朱志良*, 张丽华, 仇雁翎, 赵建夫

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以天冬氨酸作为萃取剂, 研究了其对上海桃浦污水处理厂污泥中重金属的萃取性能, 重点考察了萃取体系 pH 值对重金属萃取的影响, 并在相同条件下与柠檬酸的萃取过程进行比较. 结果表明, 随着萃取体系 pH 值的升高, 重金属的萃取率逐渐降低. 在较低 pH 值时, 天冬氨酸对污泥中 Zn、Ni 及 Cu 的最高萃取率均大于 85%; 在整个实验 pH 值范围内, 天冬氨酸对 Ni 及 Cu 的萃取率分别达到 50% 和 40% 以上. 与柠檬酸对污泥中上述 3 种重金属的萃取结果相比较, 天冬氨酸对 Ni、Cu 的萃取能力更高, 而对 Zn 的萃取能力在 $\text{pH} \geq 3.0$ 时不如柠檬酸.

关键词: 污泥; 重金属; 天冬氨酸; 萃取

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0733-05

Extraction of Heavy Metals from Sewage Sludge Using Aspartic Acid and Citric Acid

ZHANG Hua, ZHU Zhi-liang, ZHANG Li-hua, QIU Yan-ling, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Aspartic acid, as a biodegradable natural amino acid, was used to separate and remove the heavy metals from the sewage sludge based on chemical extraction technology. Under various conditions, the extraction processes were carried out for the sewage sludge from Shanghai Taopu Municipal Wastewater Plant. The comparison of extraction between aspartic acid and citric acid was also discussed for the separation of three heavy metals from sewage sludge. The results showed that pH and the dosage of aspartic acid or citric acid had a significant effect on the extraction efficiency. Zn, Ni and Cu can be apart extracted for more than 85% by aspartic acid at low pH. With the increment of pH value, the extraction ration decreased gradually for both two systems. Within the whole pH range, aspartic acid showed higher extraction efficiency for Ni, Cu than citric acid and the extraction efficiencies of aspartic acid for Ni, Cu were found to respectively be more than 50%, 40%. For the situation of Zn, citric acid had a higher extraction efficiency at $\text{pH} \geq 3.0$.

Key words: sewage sludge; heavy metal; aspartic acid; extraction

污泥中含有的重金属的毒害作用及其迁移特征使其成为土地利用的极大障碍^[1~3]. 一种可能的有效处理方法就是利用化学萃取技术, 使污泥中的重金属去除而实现污泥的无害化土地利用^[4]. 近年来, 国内外的科学工作者已在这方面做了大量的工作, 也取得了一定的成果^[5~7]. 以无机酸或无机盐为萃取剂尽管有较高的萃取率^[8,9], 但耗酸量大, 且需以石灰进行后处理, 同时一定程度上会溶解污泥中的氮磷和有机质而降低了污泥的肥料价值. 合成有机酸和螯合剂由于与重金属离子之间具有良好的配位作用而受到更多关注^[10,11], 例如 Veeken 等^[12]研究了柠檬酸对污泥中重金属的萃取作用, 刘玉荣等^[13]利用氯化钙、硝酸钠、乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)及二乙烯三氨五乙酸(DTPA)对重金属复合污染土壤中 Cd、Pb、Zn 及 Cu 的萃取效率进行了研究. 但由于萃取过程中部分萃取剂将滞留在污泥中, 萃取剂带来的二次污染问题越来越引起了人们的关注, 萃取剂的可生物降解性显得尤为重要^[14~17]. Vandevivere

等^[18]较早采用了可生物降解的乙二胺二丁二酸([S, S]-ethylenediamine disuccinic acid, EDDS)对污泥中的重金属进行了萃取研究, 发现在足够的萃取时间下 EDDS 对 Pb、Cu、Zn 的萃取率能达到 70% ~ 90%, 效率等同甚至优于 EDTA, 这为如何利用可生物降解萃取剂处理受重金属污染的污泥或土壤问题提供了新的思路.

天冬氨酸正是一种可生物降解的天然氨基酸, 与金属离子有较好的配位性能^[19,20], 但迄今鲜见应用于土壤或污泥中重金属分离的报道. 本研究以天冬氨酸作为环境友好的绿色萃取剂, 考察了其对污泥中重金属的萃取性能, 并与柠檬酸萃取相同体系的结果进行比较, 旨在为实现污泥中重金属的绿色

收稿日期: 2007-03-22; 修订日期: 2007-07-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z384); 国家自然科学基金项目(50478103)

作者简介: 张华(1975~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学与化工, E-mail: ritinaway@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn

分离提供理论指导和技术支持.

1 材料与方法

污泥样品采自上海市桃浦污水处理厂,经过风干、碾碎、过 100 目筛等预处理后用快速水分测定仪进行含水量测定,结果为 5%;采用硝酸-高氯酸-氢氟酸消解体系测定污泥中重金属的含量,结果见表 1.参照文献[21]的五步连续提取法对污泥中重金属进行形态分析.

天冬氨酸为 Fluka 公司产品,含量≥99%,为便于溶解,在实验前首先用氢氧化钠溶液将其转化为所需浓度的钠盐溶液.柠檬酸为国药集团化学试剂公司(中国上海)产品,分析纯.

在萃取实验中,用配制好的萃取剂水溶液浸泡经预处理过的污泥,固液比控制在 1 g:50 mL,形成悬浮液,必要时用 1 mol/L 的 NaOH 溶液和 1 mol/L 的 HCl 溶液调节其 pH,然后将此悬浮液置于台式恒温振荡器上,在室温下以 200 r/min 的速度振荡 24 h,振荡完毕后,将悬浮液转移到离心管中以 3 000 r/min 的速度离心 30 min,测定清液中重金属离子的浓度.实验中均采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定重金属的含量,实验结果为测定 3 次的平均值,把仪器测得的数据换算为污泥干固体中重金属含量.

表 1 污泥中重金属含量/mg·kg⁻¹

Table 1 Content of heavy metals in sewage sludge from Taopu Wastewater Treatment Plant/mg·kg ⁻¹				
重金 属元素	污泥 中含量	污泥农用标准 ¹⁾		土壤环境质量 三级标准 ²⁾
		酸性	碱性	
Zn	5 572.0	2 000	3 000	500
Ni	631.4	100	200	200
Cu	2 901.5	800	1 500	400

1)摘自中华人民共和国国家标准 GB 18918-2002:城镇污水处理厂污染物排放标准/mg·kg⁻¹; 2)摘自中华人民共和国国家标准 GB 15618-1995:土壤环境质量标准/mg·kg⁻¹

2 结果与讨论

2.1 污泥中重金属元素含量及形态分析

桃浦污泥中重金属含量的测试结果如表 1 所示.由表 1 可见,污泥中 Zn、Ni、Cu 3 种重金属元素的含量均大大高于国家城镇污水处理厂污染物排放标准.因此,要实现该污泥的安全土地利用,有必要进行其中重金属的分离.图 1 是按照文献[21]的五步连续提取法对污泥中重金属进行形态分析的结果.Tessier 等^[21]把土壤或沉积物中重金属形态划分

为 5 种:可交换态,位于粘粒矿物或腐殖质等活性组分的交换部位上,因此活性较大;碳酸盐结合态,吸附于碳酸盐表面或者以共沉淀形式存在;铁锰氧化物结合态,吸附在氧化铁或氧化锰上或与之形成共沉淀;有机结合态,被有机质所固定,即与有机质中的某些官能团相结合;残留态,牢固地结合于矿物晶格中.根据 5 种形态中重金属的不同存在形式,可交换态和碳酸盐结合态属于不稳定形态,铁锰氧化态和有机结合态为相对稳定形态,而残留态为稳定形态.因此,重金属形态分布的不同对萃取效果有重要的影响.由图 1 可见,桃浦污泥中 Zn 的不稳定形态占其总量的 18.6%,主要以铁锰氧化态为主;Ni 的不稳定形态占其总量达 25.2%.相对 Zn 和 Cu,Ni 的不稳定形态比例较高;而 Cu 主要以有机结合态的形式存在,占其总量近 80%,其不稳定形态仅占总量的 7%.

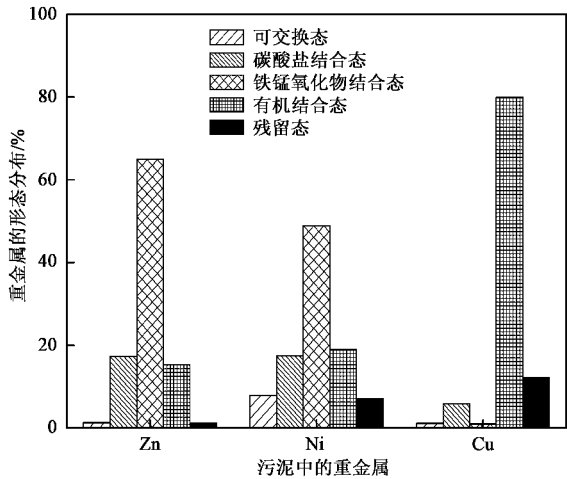


图 1 桃浦污泥中重金属的形态分布

Fig.1 Species distribution of heavy metals in sewage sludge from Taopu Wastewater Treatment Plant

2.2 不调节 pH 条件下天冬氨酸及柠檬酸对污泥中重金属的萃取

图 2 为在不调节萃取体系 pH 值的情况下,不同用量的天冬氨酸对污泥中重金属的萃取率,这里的用量指萃取剂物质的量与污泥中重金属总的物质的量之比(下同).由图 2 可见,随着天冬氨酸相对用量的增加,其对污泥中 3 种重金属的萃取率均逐渐上升,并达到一定用量比例时萃取率趋于平稳.天冬氨酸与上述 3 种重金属离子配位的化学计量比理论上应为 1:1,而在实验中天冬氨酸用量与污泥中所有重金属元素总量之比为 10:1 时,萃取率的变化才趋于

平缓.这是因为,污泥中除了含有研究的目标重金属之外,实际上还含有 Fe、Ca 等含量更高的其它金属,因此这些金属与目标重金属存在竞争作用而增大了天冬氨酸的用量.同时,污泥中重金属的存在形态不同是决定它们被萃取难易程度的重要因素,3 种重金属的不稳定形态分别占其总量的比例都较低,所以整体萃取率较低.此外,各种重金属本身性质的不同及其与萃取剂配位能力的不同也是决定萃取率大小的重要因素.比较 3 种重金属元素,天冬氨酸对 Ni 的萃取效果最好,最高萃取率可以达到 53%,对 Cu、Zn 次之,分别为 35.6%、18.6%.

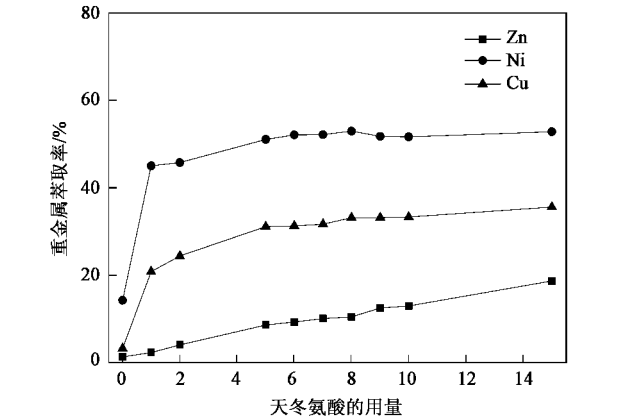


图2 不同用量的天冬氨酸对污泥中重金属的萃取
Fig.2 Effect of aspartic acid dosage on extraction efficiency

图 3 为不同用量的柠檬酸对污泥中重金属的萃取率.通过对比图 2 和图 3,可以发现,在相同条件下,天冬氨酸对 Zn 的萃取率远远低于柠檬酸,对 Ni 的萃取率略低于柠檬酸,但对 Cu 的萃取率略高于柠檬酸.这可能是因为体系自身酸度对重金属的萃取有一定影响,天冬氨酸为 2-氨基丁二酸,柠檬酸为 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸,在相同用量的情况下, $K_{al}(\text{柠檬酸}) > K_{al}(\text{天冬氨酸})$ (见表 2),实验也发现,达到萃取率趋于稳定后,柠檬酸萃取体系的实际 pH 值大约要比天冬氨酸体系的实际 pH 值低 3 个单位左右,从而导致有较高的萃取率.

表 2 天冬氨酸与柠檬酸的电离平衡常数及配合物稳定常数 ^[22]		
Table 2 Stability and dissociation constants of aspartic acid and citric acid and their complexes		
平衡常数	天冬氨酸	柠檬酸
K_{al}	8.5×10^{-5}	7.4×10^{-4}
$K_{稳(Zn-L)}$	3.8×10^5	7.2×10^4
$K_{稳(Ni-L)}$	1.4×10^7	2.2×10^5
$K_{稳(Cu-L)}$	7.7×10^8	7.9×10^5

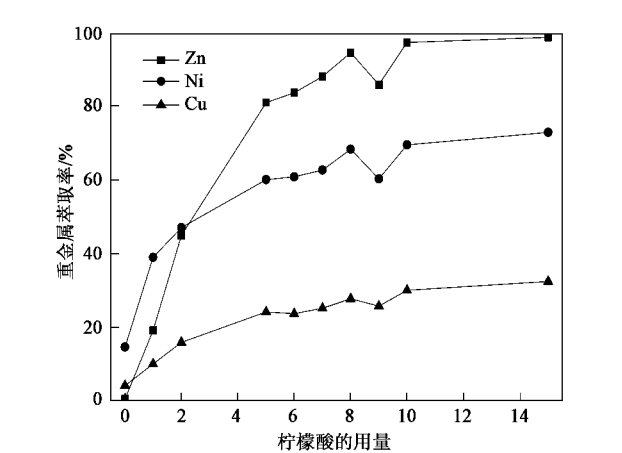


图3 不同用量的柠檬酸对污泥中重金属的萃取
Fig.3 Effect of citric acid dosage on extraction efficiency

2.3 萃取体系 pH 值对天冬氨酸及柠檬酸萃取性能的影响

考虑到其它离子的竞争作用,在调节萃取体系 pH 值的实验中取萃取剂与污泥中重金属的总量比为 10:1.图 4 为不同 pH 条件下水(空白试样)、天冬氨酸、柠檬酸分别对污泥中 Zn 的萃取作用结果.结果显示,pH 对于天冬氨酸萃取污泥中的 Zn 有重要影响,随着 pH 升高萃取率明显降低,在 pH = 1.0 时最高萃取率达到 86%,在 pH < 3.5 时,天冬氨酸对 Zn 的萃取率可保持 60% 以上,pH > 5.0 后,萃取率迅速下降,但能保持在 11% 以上.柠檬酸萃取 Zn 时受 pH 影响较小,在整个实验 pH 范围(1.0~8.0)内,均有 58% 以上的萃取率,pH < 3.5 时萃取率高于 70%.因此对于 Zn 的萃取,柠檬酸优于天冬氨酸.由于污泥中重金属的萃取率受到配合物中心金属离子构型、配体本性、重金属形态分布以及外部条件如体系 pH 及配体浓度等诸多因素的综合影响,因此萃取率的高低最终取决于哪种因素占主导地位.在天冬氨酸萃取 Zn 时,体系 pH 对萃取率的影响较为显著,当 pH 从 3.0 增大到 5.0 时,萃取率从 69.4% 降低到 11.3%.同样情况下柠檬酸对 Zn 的萃取率从 74.7% 降到 72.9%.因此可以推断天冬氨酸萃取 Zn 时体系 pH 影响起主要作用.

图 5 为不同 pH 条件下水、天冬氨酸、柠檬酸分别对污泥中 Ni 的萃取.结果显示,对比空白,2 种萃取剂的加入均能明显提高 Ni 的萃取率,并且萃取率受到体系 pH 的影响,随着 pH 值升高,萃取率降低.天冬氨酸和柠檬酸对 Ni 的最高萃取率分别为 84.9%、72.3%,在 pH < 3.5 时,也能保持 50% 以上的萃取率;在 pH > 4.0 后,二者对 Ni 的萃取率基本

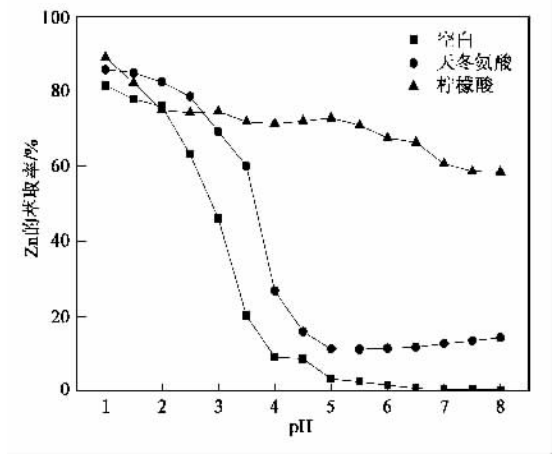


图 4 不同 pH 下污泥中 Zn 的萃取率
Fig.4 Effect of pH on Zn extraction efficiency

保持在 45% 左右.在实验 pH 范围内,天冬氨酸对 Ni 的萃取整体优于柠檬酸.从配合物稳定常数 $K_{\text{稳}}(\text{Ni-asp.}) > K_{\text{稳}}(\text{Ni-cit.})$ (见表 2)来分析,基本符合这一规律,因此可以推断在天冬氨酸和柠檬酸萃取污泥中 Ni 时,配体本身的特性对萃取率有主要的影响,从而使天冬氨酸的效果更好.

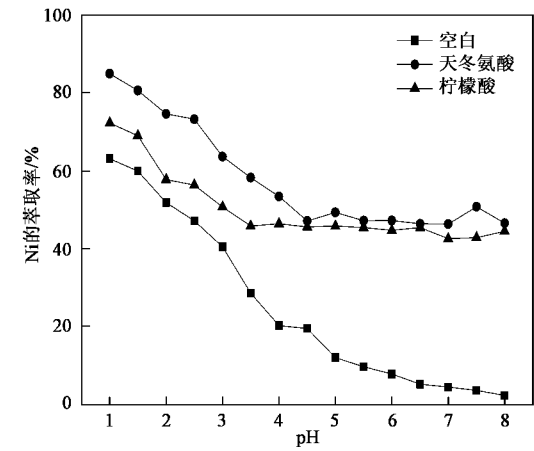


图 5 不同 pH 下污泥中 Ni 的萃取率
Fig.5 Effect of pH on Ni extraction efficiency

图 6 为不同 pH 条件下水、天冬氨酸、柠檬酸分别对污泥中 Cu 的萃取.结果显示,2 种萃取剂对 Cu 的萃取类似于对 Ni 的萃取,萃取率受到体系 pH 的影响,在较低 pH 值条件下达到最大萃取率.在整个实验 pH 范围内,天冬氨酸对 Cu 的萃取均优于柠檬酸.在 $\text{pH} < 3.5$ 时,天冬氨酸对 Cu 的萃取率为 40% 左右,对柠檬酸约为 30%.在 $\text{pH} > 4.0$ 后,天冬氨酸对 Cu 的萃取率基本保持在 38% 左右.柠檬酸对 Cu 的萃取在 $\text{pH} > 2.5$ 后,基本不再随 pH 上升而下降,

萃取率保持在 30% 左右.从稳定常数 $K_{\text{稳}}(\text{Cu-asp.}) > K_{\text{稳}}(\text{Cu-cit.})$ (见表 2)来分析,也基本符合这一规律,因此二者对 Cu 的萃取与对 Ni 的萃取相类似,萃取率主要受到配体本性的影响.

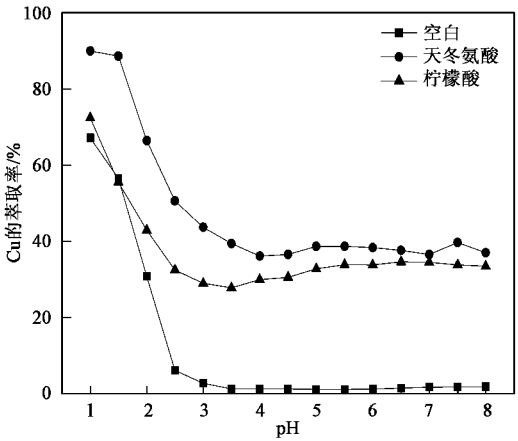


图 6 不同 pH 下污泥中 Cu 的萃取率
Fig.6 Effect of pH on Cu extraction efficiency

3 结论

(1)可生物降解的天冬氨酸可以作为一种绿色萃取剂应用于污水厂污泥中 Zn、Ni 及 Cu 等重金属的萃取.在不调节萃取体系 pH 值的情况下,天冬氨酸对污泥中 Ni 的萃取效果最好,最高萃取率可以达到 53%,对 Cu、Zn 次之,萃取率分别为 35.6%、18.6%;柠檬酸由于自身酸性较强,在不调节萃取体系 pH 值的情况下对实验污泥中 Zn、Ni 及 Cu 的萃取率总体上大于天冬氨酸.

(2)由于污泥中 Zn、Ni、Cu 萃取率的高低受到配体本性、重金属形态及体系 pH 等诸多因素的影响,特别是体系 pH 值对天冬氨酸及柠檬酸萃取有重要的影响,随着 pH 值的升高,二者对 3 种重金属元素的萃取率逐渐下降.在实验 pH 范围内,天冬氨酸及柠檬酸对 Cu、Ni 的萃取中配体本性对萃取率的影响较大,从而天冬氨酸优于柠檬酸;而对 Zn 的萃取中体系 pH 的影响更为显著,从而在 $\text{pH} \geq 3.0$ 时天冬氨酸不如柠檬酸.

参考文献:

[1] 余杰,田宁宁,王凯军.我国污泥处理、处置技术政策探讨[J].中国给水排水,2005,21(8):84-87.
[2] 谭中欣,严建华,蒋旭光,等.电镀污泥焚烧过程中的热分析以及重金属的迁移规律[J].环境科学,2006,27(5):998-1002.
[3] 李磊,朱伟,林城.硫杆菌对固化污泥中重金属浸出的影响[J].环境科学,2006,27(10):2105-2109.

[4] Babel S, Dacera D D. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review [J]. Waste Management, 2006, **26**(9):998-1004.

[5] 祝万鹏,叶波清. 溶剂萃取法提取电镀污泥氨浸出渣中的金属资源[J]. 环境科学,1998,**19**(3):35-38.

[6] Yoshizaki S, Tomida T. Principle and process of heavy metal removal from sewage sludge [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(8):1572-1575.

[7] Silva J E, Paiva A P, Soares D, *et al.* Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2005, **120**(1-3):113-118.

[8] Tyagi R D, Couillard, Tran F T. Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods [J]. Environmental Pollution, 1988, **50**:295-316.

[9] Korolewicz T, Turek M, Ciba J, *et al.* Speciation and removal of Zinc from composted municipal solid wastes [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(4):810-814.

[10] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, **66**(1-2):151-210.

[11] Andrew-Hong P K, Li C, Banerji S K, *et al.* Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **94**(3):253-272.

[12] Veecken A H M, Hamelers H V M. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids [J]. Wat Sci Tech, 1999, **40**(1):129-136.

[13] 刘玉荣,党志,尚爱安,等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 土壤与环境,2002,**11**(3):245-247.

[14] Henneken L, Nörtemann B, Hempel D C. Biological degradation of EDTA: reaction kinetics and technical approach [J]. J Chem Technol Biotechnol, 1998, **73**(6):144-152.

[15] Banerji S K, Regmi T P. Biodegradation of the 2, 6-pyridine dicarboxylic (PDA) used for soil metal extraction [J]. Waste Management, 1998, **18**(5):331-338.

[16] Vandevivere P C, Saveyn H, Verstraete W, *et al.* Biodegradation of metal-[S, S]-EDDS complexes [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(9):1765-1770.

[17] Tandy S, Bossart K, Mueller R, *et al.* Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(3):937-944.

[18] Vandevivere P, Hammes F, Verstraete W, *et al.* Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S, S]-EDDS [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, **127**(9):802-811.

[19] 唐浩,王志勇,汪存信. 铜与氨基酸配合反应的滴定量热研究[J]. 复旦学报(自然科学版),2006,**45**(3):339-343.

[20] 朱志良,张荣华,赵建夫,等. 一种分离及回收污泥及土壤中重金属的新工艺[P]. 中国专利:CN 1676635A, 2005-10-05.

[21] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7):884-851.

[22] Martell A E, Smith R M. Critical stability constants [M]. New York: Plenum Press, 1982. 12-329.