

粉煤灰钝化污泥人工土壤理化性质研究

张鸿龄^{1,2,3}, 孙丽娜^{2*}, 孙铁珩¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 沈阳大学环境工程重点实验室, 沈阳 110041; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:通过添加不同比例的粉煤灰对城市污泥进行钝化, 对钝化污泥的 pH 值、养分含量及重金属含量变化以及各配比人工土壤的持水性能进行了研究, 评价其用于无土排岩场生态修复的可行性。结果表明, 当粉煤灰与污泥以Ⅲ(1:1)和Ⅱ(2:1)配比时, 人工土壤持水性能高于对照(草甸棕壤), 以Ⅳ(1:2)配比时, 持水性接近于对照; 粉煤灰钝化污泥中养分含量极其丰富, 处于高肥力水平, 随着粉煤灰添加量的增加, 人工土壤的养分含量呈现降低趋势; 粉煤灰钝化污泥人工土壤中除了Ⅲ(1:1)中 Ni 含量较高, 为 $187.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 外, 各处理中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn、Cr 含量都显著低于国家农用标准(GB 4284-84、GB 8173-87)。

关键词:粉煤灰; 钝化污泥; 人工土壤; 持水性能; 理化性质

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-2068-05

Principal Physicochemical Properties of Artificial Soil Composed of Sewage Sludge Stabilized by Fly Ash

ZHANG Hong-ling^{1,2,3}, SUN Li-na², SUN Tie-heng¹

(1. Institute of Shenyang Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Key Laboratory for Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang 110041, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The pH, nutrients and heavy metals of stabilized sewage sludge were investigated by mixing municipal sewage sludge with alkaline fly ash and mine tailing. The results indicate that water-holding capacity of artificial soil Ⅲ (FA:SS = 1:1) and Ⅱ (FA:SS = 2:1) treatments were significantly higher than that of CK (brown meadow soil), while that of the Ⅳ (FA:SS = 1:2) treatment was similar to CK; The nutrients contents (organic matter, N, P, K) of stabilized sewage sludge were up to a high fertilizer level. Moreover, with decrease of the ratio of fly ash to sewage sludge, the nutrient content of artificial soils increased. Except total Ni content of Ⅲ (FA:SS = 1:1) treatment was high ($187.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Cd, Pb, Cu, Zn, and Cr for all artificial soil treatments were all significant lower than control standards for pollutants in sludges and fly ash from Agricultural use (GB 4284-84, GB 8173-87).

Key words: coal fly ash; municipal sewage sludge; artificial soil; water-holding capacity; physicochemical property

排土场占地一般为矿山用地的 40% ~ 55%, 是铁矿山土地复垦的重点^[1]。排土场特别是无土排岩场主要由大小不等的石砾和废弃的矿渣组成, 层序紊乱、物质松散、水土流失严重, 极易形成滑坡、泥石流等地质灾害^[2]。因此对于排岩场的生态修复意义重大。但我国大部分排岩场建在山区, 土源本来就很少, 多年采矿后取土也越来越困难, 不少矿区已无土可取, 甚至花费巨资购买耕地取土^[3,4]。但这种做法既解决不了矿山长期使用土源问题, 又破坏我国宝贵的耕地资源, 因此解决矿山修复中廉价而长期的土源问题是当务之急。

城市污泥是在污水处理过程中产生的固体废弃物, 含有丰富的氮、磷、钾、有机质和其它微量元素, 是一种很好的植物养分来源和土壤物理性状改良剂^[5]。因此, 将污泥用于废弃地修复及土壤改良近来倍受关注并成为污泥处置的首选方法之一。然而, 由于污泥中也含有大量重金属、病原菌和其它有害物

质, 如果处置方法或用量不当, 可能对环境会造成新的污染及破坏。国外大量研究发现污泥土地施用过程中添加一定量的石灰可以钝化污泥中重金属并杀死其中病原菌^[6], 后来有研究还发现粉煤灰 pH 高达 12, 与石灰一样可以起到钝化污泥中重金属及杀死病原菌的作用, 而且粉煤灰中含有大量 Ca、Si、B 等微量营养元素^[7,8], 且物理性质诸如透气性、持水性和保温性良好。本研究在不添加任何自然土壤的情况下, 系统地分析了不同比例的粉煤灰钝化污泥对污泥理化性质的影响, 以期寻找合适的粉煤灰添加比例以及揭示土地利用中污泥养分供给及金属元素转化提供理论依据。

收稿日期: 2007-07-03; 修订日期: 2007-09-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418503); 国家自然科学基金项目(20477029, 20337010); 辽宁省自然科学基金项目(20062002)

作者简介: 张鸿龄(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污染生态与废弃物资源化利用, E-mail: zhl19792002@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sln629@163.com

1 材料与方法

1.1 样品采集

本实验所用粉煤灰(coal fly ash, FA)采自鞍山钢铁电力二厂储灰池,城市污泥(sewage sludge, SS)采自鞍山北部污水处理厂,尾矿砂(mine tailing, MT)采自鞍山大孤山铁矿尾矿库(东经 123°03′36″,北纬 41°03′03″).粉煤灰、城市污泥、尾矿砂的基本理化性质

表 1 配比成份基本理化性质

配比成分	有机质 /g•kg ⁻¹	碱解 N /mg•kg ⁻¹	速效 P /mg•kg ⁻¹	速效 K /mg•kg ⁻¹	含水量 /g•kg ⁻¹	pH	全 Cd /mg•kg ⁻¹	全 Pb /mg•kg ⁻¹	全 Ni /mg•kg ⁻¹
粉煤灰	26.6	0.55	115.92	169.49	75.4	10.88	0.66	38.36	281.64
城市污泥	366.9	216.71	324.33	1 531.43	810.1	7.65	3.71	362.84	33.18
尾矿砂	5.4	3.15	70.28	312.24	39.5	8.71	—	—	19.96

表 2 粉煤灰、尾矿砂和污泥的配比比例

Table 2 Proportion of artificial soil with coal fly ash, sewage sludge and mine tailing

配比成分	处理				
	I	II	III	IV	V
粉煤灰	3	2	1	1	2
城市污泥	1	1	1	2	1
尾矿砂	0	0	0	0	1

1.2 钝化过程

将采集回的城市污泥于室温下自然放置,待其含水量达到 55%~60%时,与粉煤灰和尾矿砂以不同比例进行充分混匀后,放于塑料盆中,以去离子水浇灌,使其保持 60%的田间持水量,放于室温下平衡 30 d,取出风干,测定各项指标.有效氮采用碱解扩散法;速效磷采用钼蓝比色法;速效钾采用醋酸铵浸提火焰吸收法;Cd、Pb、Cu、Zn、Ni、Mn、Fe、Cr 采用原子吸收法测定;有机碳采用 TOC 测定.

1.3 持水性能实验

模拟自然降雨及降雨后自然条件下的土壤表面水分蒸发,考察了粉煤灰钝化污泥人工土壤用于矿山修复的持水性能.分别称取 80.00 g 粉煤灰(FA)、城市污泥(SS)、尾矿砂(MT)、对照土壤(CK)和人工土壤,每一处理均取 3 次重复,向土壤表面均匀的滴入蒸馏水至饱和时称重,计算样品的饱和含水率,然后将土壤样品放于自然条件下蒸发,通过统计不同时间测试样品的质量来考察样品的持水能力.

2 结果与分析

2.1 粉煤灰钝化污泥人工土壤持水性能

水分是树木成活和生长最重要的限制性因子之

见表 1.

从实际应用出发,考虑到污泥的脱水风干过程不但耗费时间,而且在堆置过程中还会带来一系列环境问题,是污泥处置中的主要难题之一.因此本试验选用经过短期放置而未风干的污泥(使其含水量保持在一定比例),与粉煤灰、尾矿砂按照表 2 中的比例(质量比)进行混合,节省掉污泥的堆置程序,研究结果对实际应用更具有理论指导意义.

一,要想在无土的排岩场上获得较佳的植物修复效果,使用和回填的人工土壤就必须具有良好的持水和保水性能.从图 1 中可以看出,各个样品间的持水能力和持水时间差异较大.

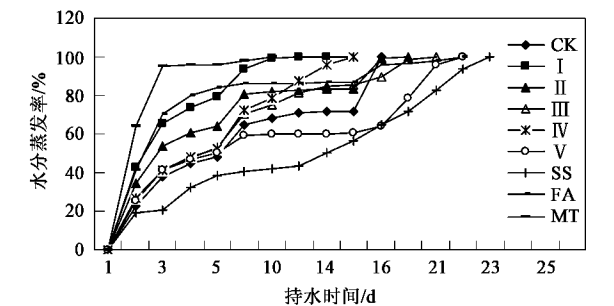


图 1 粉煤灰钝化污泥人工土壤持水性能

Fig.1 Water-holding capacity of artificial soils composed of sewage sludge stabilized by fly ash

尾矿砂的水分蒸发最快,试验 2 d 时水分蒸发了 64.31%,到第 3 d 时已经达到了 95.03%,水分基本蒸发殆尽,表明尾矿砂的持水时间最短,持水能力最弱.污泥和粉煤灰的持水能力都较强,特别是污泥,在所有样品中其水分蒸发最慢,1 d 的水分蒸发仅为 19.36%.不同配比的人工土壤中,处理 I~III 中随着污泥施用比例的增加,水分蒸发速度变缓,持水能力也呈上升趋势.但是,当污泥与粉煤灰比例为 2:1 时,人工土壤 IV 的水分蒸发反而变强,持水时间也变短.这可能是因为城市污泥是一种质地较细的沉淀物,有效孔隙数量少,在粉煤灰中加入一定比例的污泥后,改善了粉煤灰的孔隙率和结构组合^[8-10],形成性能较佳的人工土壤孔隙结构.但是当污泥施加比例超过一定范围后,污泥中的 2:1 型层状粘土

矿物与粉煤灰中的硅酸盐网状结构结合,紧密穿插于其中,使得粉煤灰中 Si—O—Si 键被包围,与水作用时,由于要克服这些矿物的阻挡,形成羟基的能力减弱,土壤的持水性能下降^[11],苏德纯等^[12]的研究结果也表明,适量和适当比例的粉煤灰和钝化污泥能使土壤的饱和含水量及饱和导水率提高.添加了尾矿砂的处理 V,其水分蒸发速率较缓,第 1 d 蒸发率为 25.65%,最接近于对照土壤的 22.94%.各配比人工土壤的持水性能表现为 V > III > II > IV > I.

2.2 粉煤灰钝化污泥人工土壤 pH、EC 值

从图 2 施用不同比例粉煤灰钝化污泥对人工土壤 pH 值和电导率的影响可以看出,在粉煤灰钝化污泥人工土壤中随着粉煤灰加入比例的增加,人工土壤 pH 值也随之提高,表现为 I (粉煤灰:污泥 = 3:1) > II (粉煤灰:污泥 = 2:1) > V (粉煤灰:污泥:

尾矿砂 = 2:1:1) > III (粉煤灰:污泥 = 1:1) > IV (粉煤灰:污泥 = 1:2),而且各处理间差异显著 ($p < 0.05$).

从图 2 中还发现粉煤灰与尾矿砂的电导率都极低,仅为 $0.53 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 与 $0.28 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.而污泥的电导率达到了 $9.15 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.在各配比人工土壤中随着污泥比例的增加,人工土壤电导率也在提高,表现为 IV > III > II > I > V.做 LSD 检验发现各处理间差异显著 ($p < 0.05$).以上结果表明随着粉煤灰在污泥中添加比例的增加,人工土壤 pH 值显著提高,而电导率显著降低,这可能是由于粉煤灰中含有一定的碱金属如钾、钠、钙、镁,所以呈碱性反应,干排灰 pH 值通常达 11.0 以上.在粉煤灰钝化污泥过程中,强碱性的粉煤灰在中和土壤酸碱度的同时,使污泥中许多水溶性的金属离子转变成难溶性的盐所致^[8,12].

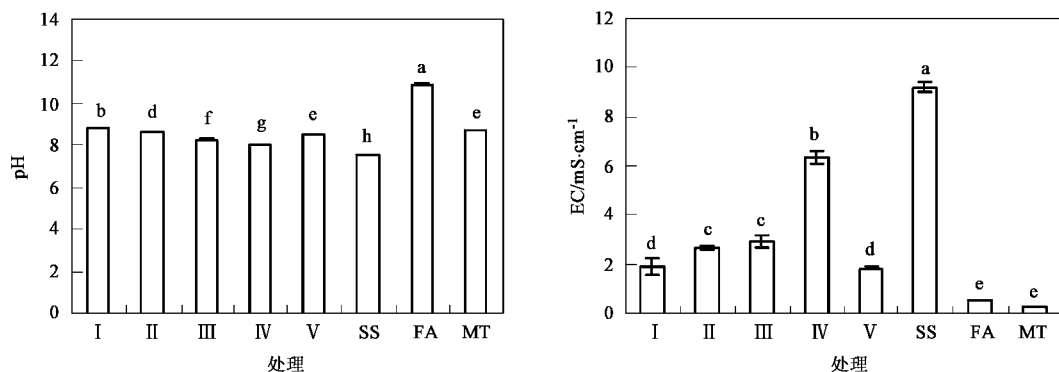


图 2 粉煤灰钝化污泥人工土壤 pH、EC 值

Fig.2 pH and EC of artificial soils composed of sewage sludge stabilized by fly ash

2.3 养分含量变化

土壤速效养分含量水平是土壤养分的供应指标,也是植物养料的直接来源.大量研究表明,污泥中含有丰富的有机质及氮磷钾养分,同时也含有大量重金属,添加粉煤灰可以钝化污泥中重金属,使其向无效态转化^[13-15].但是粉煤灰的施加是否会对污泥中有效态养分含量产生影响,本试验通过以不同比例的粉煤灰钝化污泥,系统地研究了粉煤灰对污泥中有机质及有效态氮、磷、钾的影响.

从表 3 可以看出,随着污泥中粉煤灰添加比例的减少,人工土壤中有机质含量呈上升趋势,其中以 IV (粉煤灰:污泥 = 1:2) 人工土壤中有机质含量最高,为 16.82%.而添加尾矿砂的 V (粉煤灰:污泥:尾矿砂 = 2:1:1) 中有机质含量最低,这是由于尾矿砂本身有机质含量极低 (仅为 0.54%) 所致.速效钾在这里主要指水溶性钾和交换性钾,这部分钾能很

快地被植物吸收.一般当土壤中速效钾含量 $> 160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时表明速效钾含量极高^[5].从表 3 中发现不同比例粉煤灰配比污泥的各人工土壤中速效钾含量都远远高于 $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.而且随着污泥含量的增加,速效钾含量也显著提高 ($p < 0.05$).但当污泥与粉煤灰配比从 1:1 增加到 2:1 时,人工土壤中速效钾含量并未显著增加,仅提高了 $5.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.这表明粉煤灰钝化污泥时,有效态钾素并不一直随着污泥含量的增加而增加,当粉煤灰与污泥比例达到一个最佳比后,随着污泥量的增加,其中有效态钾素会向无效态转化,出现钾素固定.

粉煤灰与污泥比例为 1:1 和 2:1 时,钝化污泥中速效磷含量都高于污泥中含量,其中处理 IV (粉煤灰:污泥 = 1:2) 的含量最高,比污泥本身含量高 $51.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.随着粉煤灰添加量的提高,人工土壤中有效态磷含量出现降低趋势,其中当粉煤灰:污泥

= 2:1 时,处理Ⅱ的含量最低.这表明污泥中添加适量的粉煤灰有促进无效态磷向有效态磷转化的作用,但粉煤灰过多则会降低磷素的有效化.污泥中随着粉煤灰添加比例的提高,有效态氮含量降低,这主要是由于粉煤灰中有效态氮含量极低,仅有 $0.55\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而氮、磷、钾养分主要存在于污泥中.

表 3 粉煤灰钝化污泥人工土壤养分含量变化

项目	处理				
	I	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	V
CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	8.59 ± 0.18	9.07 ± 0.26	9.54 ± 0.21	9.93 ± 0.19	8.68 ± 0.20
有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$72.5\pm2.1\text{d}$	$85.2\pm2.4\text{c}$	$122.5\pm4.2\text{b}$	$168.2\pm6.8\text{a}$	$59.7\pm1.0\text{e}$
速效钾/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$393.12\pm12.6\text{d}$	$553.18\pm68.1\text{c}$	$756.82\pm15.2\text{ab}$	$762.66\pm45.3\text{a}$	$461.48\pm72.6\text{cd}$
速效磷/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$319.33\pm32.4\text{b}$	$306.58\pm18.6\text{c}$	$355.08\pm30.1\text{ab}$	$375.83\pm17.2\text{a}$	$165.23\pm2.29\text{d}$
碱解氮/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$64.62\pm4.46\text{c}$	$68.17\pm5.61\text{bc}$	$73.92\pm4.67\text{b}$	$109.70\pm1.34\text{a}$	$42.95\pm3.56\text{d}$

2.4 人工土壤中全量重金属含量

污泥中含有大量的重金属及病原菌,这是污泥在农用在受到限制的主要因素之一,为了防止农用污泥等城市固体废弃物对土壤、农作物、地面水、地下水的污染,各国都制定了农用废弃物污染物控制标准^[16-18].而且在国外污泥施用前常用石灰等钝化污泥中重金属并杀死病原菌^[19,20].本试验通过不同比例的粉煤灰与污泥配比,研究了各人工土壤中重金属

含量的变化.从表 4 可以看出,污泥中添加一定比例的粉煤灰后,各处理中重金属含量都显著低于污泥.其中铅、铜和铬的含量都随着粉煤灰添加量的增加而显著降低.Cd 受粉煤灰添加比例的影响不大,Zn 的含量以添加尾矿砂的处理 V 中最低.所有处理中除了人工土壤Ⅲ(粉煤灰:污泥 = 1:1)中全 Ni 含量较高,接近于国家农用标准 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 外,其他各处理中全量重金属含量均明显低于国家农用标准.

表 4 粉煤灰钝化污泥人工土壤重金属含量变化/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

项目	处理					国家农用标准
	I	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	V	
全 Cd	2.01 ± 0.13	1.08 ± 0.12	2.60 ± 0.16	2.03 ± 0.14	1.07 ± 0.08	10
全 Pb	74.03 ± 5.18	83.27 ± 6.30	139.47 ± 11.25	178.20 ± 6.36	55.45 ± 2.03	500
全 Ni	56.64 ± 2.95	84.27 ± 5.68	187.67 ± 17.55	88.73 ± 6.01	49.01 ± 1.87	200
全 Cu	87.83 ± 5.92	93.78 ± 2.05	107.25 ± 2.75	123.65 ± 3.31	75.43 ± 6.29	500
全 Zn	91.05 ± 3.32	109.53 ± 4.43	81.94 ± 3.95	140.87 ± 11.30	32.26 ± 1.28	1000
全 Cr	65.16 ± 2.46	86.12 ± 3.09	79.38 ± 2.87	79.01 ± 3.51	19.79 ± 1.42	500

通过以上分析发现,污泥中添加适量的粉煤灰不但降低了配比人工土壤中重金属含量,使其显著低于国家农用标准,而且各配比人工土壤中有机质及速效养分含量也极高,适量的粉煤灰并不影响污泥中养分的有效性.与自然土壤相比,钝化污泥还具有较好的持水和保水性能.这对于解决无土排岩场土源问题及城市固体废弃物的处置具有重要的理论指导意义和实际应用价值.

3 结论

(1)随着污泥配施比例的增加,人工土壤的持水能力在增强,但当污泥与粉煤灰的配比达到 2:1 时,人工土壤的持水能力却出现下降趋势,表现为 V (粉煤灰:污泥:尾矿砂 = 2:1:1) > Ⅲ(粉煤灰:污泥 = 1:1) > Ⅱ(粉煤灰:污泥 = 2:1) > Ⅳ(粉煤灰:污泥 =

1:2) > I (粉煤灰:污泥 = 1:3).
(2)随着粉煤灰在污泥中添加比例的增加,人工土壤 pH 值显著提高,而电导率显著降低,各处理间差异较显著.
(3)粉煤灰钝化污泥各人工土壤中有机质和速效氮、磷、钾的含量都极其丰富,处于高肥力水平.且随着人工土壤中污泥量的增加,养分含量也随之提高,但适量的粉煤灰添加比例有利于污泥中养分的有效化.
(4)粉煤灰钝化污泥人工土壤中除了 Ⅲ (粉煤灰:污泥 = 1:1) 中 Ni 含量较高,为 $187.67\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,接近于国家标准外,其余重金属 Cd、Pb、Cu、Zn、Cr 含量都显著低于国家农用标准,这就使城市污泥、粉煤灰用于无土排岩场生态修复成为可行.

参考文献:

- [1] Li M S. Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **357**: 38-53.
- [2] 范军富, 李忠伟. 露天煤矿排土场土地复垦及其生态学原理 [J]. *辽宁工程技术大学学报*, 2005, **24**(3): 313-315.
- [3] Bradshaw A D. The use of natural processes in reclamation-advantages and difficulties [J]. *Landsc Urban Plan*, 2000, **51**(1): 89-100.
- [4] 代宏文, 周连碧. 尾矿库边坡植被生态稳定技术研究 [J]. *矿冶*, 2002, **11**(增刊): 257-260.
- [5] 莫测辉, 吴启堂, 周友平, 等. 城市污泥对作物种子发芽及幼苗生长影响的初步研究 [J]. *应用生态学报*, 1997, **8**(6): 645-649.
- [6] Kriesel W, McIntosh C S, Miller W P. The potential for beneficial re-use of sewage sludge and coal combustion by-products [J]. *J Environ Manage*, 1994, **42**: 299-315.
- [7] 吴家华, 董云中, 刘宝山. 粉煤灰中有害元素对土壤、粮食影响的初步评价 [J]. *土壤学报*, 1995, **32**(2): 194-201.
- [8] 吕瑶娇, 张季庚, 裴清清, 等. 活性粉煤灰的结构和组成研究 [J]. *中国环境科学*, 1996, **10**(1): 51-56.
- [9] 陈同斌, 高定, 李新波. 城市污泥堆肥对栽培基质保水能力和有效养分的影响 [J]. *生态学报*, 2002, **22**(6): 802-807.
- [10] Martens D A, Frankenberger W T J. Modification of infiltration rates in an organic-amended irrigated soil [J]. *Agron J*, 1992, **84**(4): 707-717.
- [11] 张鼎华, 翟明善, 贾黎明, 等. 沙地土壤种植杨树-刺槐混交林后持水特性变化的研究 [J]. *应用生态学报*, 2002, **13**(8): 971-974.
- [12] 苏德纯, 张福锁, Wong J W C. 粉煤灰钝化污泥对土壤理化性质及玉米重金属累积的影响 [J]. *中国环境科学*, 1997, **17**(4): 322-325.
- [13] Abbott D E, Essington M E, Mullen M D, *et al.* Fly ash and lime-stabilized biosolid mixtures in mine spoil reclamation [J]. *J Environ Qual*, 2001, **30**: 608-616.
- [14] Jackson B P, Miller W P. Soil solution chemistry of a fly ash, poultry litter, and sewage sludge-amended soil [J]. *J Environ Qual*, 2000, **29**: 2430-2436.
- [15] Gibbs P A, Chambers B J, Chaudri A M, *et al.* Initial results from a long-term, multi-site field study of the effects on soil fertility and microbial activity of sludge cakes containing heavy metals [J]. *Soil Use and Management*, 2006, **22**(1): 11-21.
- [16] 廖宗文, 王卫红, 江东荣, 等. 污泥混合基质栽培生菜重金属含量的影响因素研究 [J]. *环境科学*, 1994, **15**(2): 49-52.
- [17] Kabata K A, Pendias K. *Trace Elements in Soils and Plants* [M]. (2nd ed). Boca Raton Florida, USA: CRC Press, 1992. 18-96.
- [18] 孙铁珩, 周启星, 李培军. *污染生态学* [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 1-35.
- [19] 贾玉杰, 安学琴. 粉煤灰综合利用现状及发展建议 [J]. *煤化工*, 2004, (2): 35-37.
- [20] Gibbs P A, Chambers B J, Chaudri A M, *et al.* Initial results from a long-term, multi-site field study of the effects on soil fertility and microbial activity of sludge cakes containing heavy metals [J]. *Soil Use and Management*, 2006, **22**(1): 11-21.