# 亚铁盐对城市污泥中重金属的稳定化作用研究

王旌<sup>12</sup> ,付融冰<sup>1\*</sup> ,罗启仕<sup>1</sup> ,张长波<sup>1</sup> ,许延营<sup>3</sup>

(1.上海市环境科学研究院,上海 200233;2.华东理工大学资源与环境工程学院,上海 200237;3.青岛市城市建设投资 集团,青岛 266071)

摘要:在不同的药剂投加条件下,通过对重金属的浸出系数和形态分布分析,研究了亚铁盐对污泥中重金属的稳定化效果.结 果显示 ,单独投加亚铁盐时会导致污泥 pH 值降低 ,投加 5% 的硫酸亚铁时 ,污泥 pH 值由 6.5 骤降至 4.4 ,污泥中锌和镍的浸 出系数分别达到了 363.3% 和 118.3%. 投加亚铁盐辅助氢氧化钙稳定化污泥,能够将污泥 pH 值维持在偏碱性的范围内,且重 金属的浸出系数显著降低. 当投加 15% 的硫酸亚铁和 7.5% 的氢氧化钙时,锌和镍的浸出系数分别为 11.5% 和 24.1%,污泥 pH值为8.4.单独投加氢氧化钙可以有效地稳定污泥中的重金属,但会显著提高污泥的pH值,不利于污泥的后续资源化.在 相同 pH 值条件下,硫酸亚铁和氢氧化钙同时投加的稳定化效果比单独投加氢氧化钙要好. 重金属的形态分析表明,锌、铜和 铅的稳定态增加,但镍、总铬和镉的不稳定态增加.

关键词 城市污泥 重金属 亚铁盐 稳定化 形态分析

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号 10250-3301(2010)04-1036-05

# Stabilization of Heavy Metals in Sewage Sludge by Using a Ferrous Iron

WANG Jing<sup>1 2</sup>, FU Rong-bing<sup>1</sup>, LUO Qi-shi<sup>1</sup>, ZHANG Chang-bo<sup>1</sup>, XU Yan-ying<sup>3</sup>

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. School of Resource and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Qingdao City Construction Investment Group, Qingdao 266071 ,China )

Abstract The stabilization of heavy metals in sewage sludge using a ferrous iron is investigated through leaching test and fractionation analysis. The results showed that FeSO4 · 7H,O was not helpful to stabilize the heavy metals in the sludge when used individually since it reduced the pH value of sludge. The pH value dropped significantly from 6.5 to 4.4, and leaching coefficients of Zinc (Zn) and Nickel (Ni) raised, respectively, to 363.3% and 118.3% when FeSO<sub>4</sub>·7H,O was added individually at a ratio of 5%. However, it maintained the pH value within a slight alkaline range and the leaching coefficients of heavy metals reduced significantly when combined with Ca(OH), as an auxiliary agent. The pH value of sludge kept to 8.4 and leaching coefficients of Zn and Ni were reduced to 11.5% and 24.1%, for example, when 15% FeSO4·7H,O and 7.5% Ca(OH), were added together into the sludge. Besides, when Ca(OH), was used individually, the pH value of the sludge raised highly although the heavy metals were stabilized effectively. Under same pH value, combined addition of FeSO4.7H,O and Ca(OH), promoted the stabilization of heavy metals had a better effect than individual use of Ca(OH),. The fractionation analysis revealed that the stable species of Zn, Cu and Pb were increased, and the instable species of Ni , Cr and Cd were also raised.

Key words sewage sludge heavy metals ferrous iron stabilization fractionation analysis

城市污泥中含有大量的重金属污染物,这是限 制污泥农用的主要因素,将含有重金属的污泥直接 施用于土壤,会导致土壤中重金属含量增加,对生态 环境和人体健康产生潜在的危害风险[12]. 因此,将 污泥农用之前,必须采取适当的稳定化处理措施,降 低污泥中重金属的沥出性和生物有效性. 为了增加 污泥中重金属的稳定性,可以采用水泥、飞灰[3]和 石灰[4]等对污泥进行稳定化处理,也可以使用热塑 固化法、玻璃化技术、自胶结固化技术等对污泥进行 固化处理[5]. 这些处理方法会显著改变污泥的性质 和形态 影响污泥后续农用.

亚铁盐是一种常用的重金属稳定剂,对污染土 壤和焚烧飞灰中的砷[6~8]、铬[9]、铜、锌[10]和 铅[11,12]等具有较好的稳定化效果.目前,利用亚铁 盐对土壤和飞灰进行稳定化处理已有较多研究报 道[13,14],但是对城市污泥中重金属稳定化研究报道 很少.

本实验利用亚铁盐对上海市某污水处理厂脱水 污泥进行了稳定化处理,研究了单独投加硫酸亚铁 和投加硫酸亚铁辅助氢氧化钙对污泥重金属的稳定 化效果,分析了重金属在稳定化处理前后的形态分 布变化 以期为利用亚铁盐对城市污泥进行稳定化

收稿日期 2009-06-04 :修订日期 2009-09-18

基金项目:上海市自然科学基金项目(07ZR14090)

作者简介:王旌(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为固体废

物处理处置 E-mail :wangjingsean@ sina. com

\* 通讯联系人, E-mail:rongermmfu@163.com

处理提供科学依据.

#### 1 材料与方法

#### 1.1 实验污泥

实验所用污泥取自上海市某污水处理厂,为工业废水和生活污水混合经二级生化处理后产生的脱水污泥.污泥呈黑色,含水率为82%,pH值为7.0.污泥中的锌、铜、镍、总铬、镉等重金属的含量如表1所示.

表 1 实验污泥的重金属含量/mg·kg<sup>-1</sup>

Table 1 Concentration of heavy metals in the

experimental studge/ ing·kg						
项目	锌	铜	镍	总铬	镉	铅
重金属含量	4 223. 0	1 383. 1	2 119. 7	4 639. 3	24. 2	67. 5

#### 1.2 污泥稳定化实验方法

分别取 800 g 污泥置于 5 个 2 L 的烧杯中,进行 3 组稳定化实验,硫酸亚铁投加比例分别为 1%、5%、10%、15% 和 20%,具体添加条件如表 2 所示. 处理后的污泥置于通风处风干,研磨备用. 每组实验均以未处理污泥作为对照.

表 2 污泥稳定化处理条件

Table 2 Experimental conditions for sludge stabilization

实验组号	实验条件
1	单独投加 1%、5%、10%、15%和 20%的硫酸亚铁
2	以质量比 2:1同时投加硫酸亚铁和氢氧化钙
3	单独投加 0.5%、2.5%、5%、7.5%、10% 的氢氧化钙

#### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 重金属浸出毒性测试

采用美国环保署颁布的 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure )方法 $[^{15}]$ 测定污泥中重金属的浸出毒性. 用 pH = 2.88 的醋酸溶液对污泥样品进行浸提 ,固液比(质量体积比 )为1:20 ,在 30  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{min}^{-1}$ 下浸提  $18 \sim 20$  h. 用原子吸收仪(耶拿 ,novAA400 )测定浸提液中重金属的浓度. 重金属浸出毒性以浸出系数表示:

浸出系数 =  $\frac{$ 处理后污泥重金属的浸出浓度  $\times 100\%$  处理前污泥重金属的浸出浓度

### 1.3.2 重金属总量及形态分布

取过 100 目筛的风干污泥 1~g ,采用  $HNO_3$ - $HClO_4$ -HF 体系消解法 $^{[16]}$ 对污泥样品进行消解 ,用以测定污泥中重金属的总量. 取过 100 目的风干污泥 1~g ,采用 Tessier 五步分析方法测定重金属的形

态分布<sup>[17]</sup>. 用原子吸收仪( 耶拿 ,novAA400 )测定处理后的溶液中重金属. 以上测试均包含 3 个平行样 ,结果以算术平均值表示.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 污泥中重金属浸出毒性的变化

污泥浸出液中的铜、镉和铅均未检出 ,总铬和镉的浸出浓度为  $0.12~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.015~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ,而锌和镍的浸出浓度较高 ,最大分别达到  $25.0~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $31.4~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 因此 ,本实验将锌和镍作为重点关注的重金属污染物 ,首先研究了不同条件下污泥中锌和镍浸出特性的变化. 图 1~为不同稳定化处理条件下污泥中锌和镍的浸出毒性以及污泥 pH 值的变化.

## 2.1.1 单独使用亚铁盐时污泥中重金属浸出毒性 变化

单独加入亚铁盐时,随着亚铁盐量的增加,污泥的 pH 值显著降低,从而导致锌和镍的浸出毒性不降反升. 在投加 5% 的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  时,污泥 pH 值由 6.5 骤降至 4.4,污泥中锌和镍的浸出系数分别达到了 363.3% 和 118.3%. 这是由于硫酸亚铁在污泥中被氧化成三价铁,并生成  $H_2SO_4$  而导致的 [18],其反应式如下:

$$Fe^{2+} + H_2O + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O + OH^{-1}$$
  
 $Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^{+1}$ 

但是 随着亚铁盐的用量逐渐增加尤其是投加量超过 5% 时 ,锌和镍的浸出系数又开始降低. 当投加 20% 的 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 时 ,尽管污泥 pH 值达到了 3.8 ,但锌和镍的浸出系数还是分别降到了 197.2% 和 78.3% . 总体上看 ,单独使用亚铁盐对污泥中锌和镍的稳定化处理效果并不理想 ,特别是会导致锌的浸出毒性增加. 由此可见 ,亚铁盐单独使用不利于对污泥中的锌和镍进行稳定化处理.

# 2.1.2 亚铁盐与氢氧化钙联合使用时污泥中重金属浸出毒性变化

以质量比 2:1同时投加  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $Ca(OH)_2$ 时 理论上可以使亚铁盐产生的  $H^+$ 与  $Ca(OH)_2$ 产生的  $OH^-$ 反应完全. 图 1 显示 ,在添加  $Ca(OH)_2$ 后 ,污泥 pH 值维持在  $7 \sim 9$  的偏碱性状态. 污泥中锌和镍的浸出系数明显降低 ,且随着  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加比例的增加而降低. 当投加 15% 的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和 7.5% 的  $Ca(OH)_2$  时 ,锌和镍的浸出系数分别为 11.5% 和 24.1%. 当 投 m 20% 的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和 10% 的

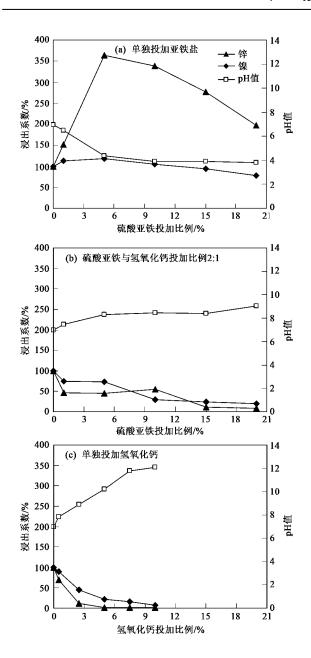


图 1 不同实验条件下重金属浸出系数和污泥 pH 值的变化 Fig. 1 Variation of pH and leaching coefficient of heavy metals under different conditions

 $Ca(OH)_2$ 时,锌和镍的浸出系数分别为 7.7% 和 19.2%.由此可见, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $Ca(OH)_2$ 联合使用,不仅可以有效地保持污泥 pH 值,而且有助于增强污泥中锌和镍的稳定化处理效果.

在 Ca( OH )<sub>2</sub> 存在条件下,亚铁在污泥中被氧化形成铁氧化物,对污泥中的重金属产生吸附和共沉淀作用. 研究表明<sup>[19]</sup> ,重金属离子在硫酸铁氧化物表面的吸附率随 pH 值的升高而增大 ,硫酸铁氧化物对重金属具有较强的专属化学吸附作用 ,某些重金属带相反电荷的污染物可以与其共沉淀于铁氧化

物的表面上<sup>[20]</sup>. Warren 等<sup>[21]</sup>就曾建议在应用亚铁进行土壤修复的过程中,可以适当地投加石灰,中和硫酸亚铁投加时所产生的酸,提高重金属的稳定化效果.

2.1.3 单独投加氢氧化钙时污泥中重金属浸出毒性变化

为了考察亚铁盐与氢氧化钙联合投加时对重金属的 稳定作用,本实验同时研究了单独投加  $Ca(OH)_2$ 对污泥中重金属的稳定效果.以 2:1 的比例同时投加  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $Ca(OH)_2$  时, $Ca(OH)_2$  的添加量占污泥比例为  $0 \sim 10\%$ ,所以本实验也采用该比例单独投加  $Ca(OH)_2$ .

研究结果[见图 1(c)]显示,单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>时,随着Ca(OH)<sub>2</sub>投加量的升高,污泥中锌和镍的浸出系数逐渐降低,而污泥 pH值则随之显著升高.投加 0.5% 的 Ca(OH)<sub>2</sub> 时,锌和镍的浸出系数分别为 69.0% 和 88.9% ,污泥 pH值为 7.8 ;在投加 2.5% 的 Ca(OH)<sub>2</sub> 时,锌和镍的浸出系数分别为 12.1% 和 44.9% ,而污泥 pH值为 8.9 ;当 Ca(OH)<sub>2</sub>投加量超过 5% 时,污泥的 pH值超过了 10 ,甚至更高.在污泥 pH值相同的条件下,单独投加 Ca(OH)<sub>2</sub> 对污泥中重金属的稳定化效果比  $FeSO_4 \cdot 7H,O$  和 Ca(OH), 联合使用时的效果差.

污泥 pH 值过高不利于后续的污泥农用. 因此,单独投加  $Ca(OH)_2$  ,尽管对污泥中重金属具有稳定作用 ,但是影响了污泥农用. 而  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $Ca(OH)_2$ 联合使用 ,能同时稳定重金属和保持污泥 pH 值 ,对污泥后续利用不会产生明显影响.

#### 2.2 污泥中重金属形态分布的变化

重金属在污泥中按五态法可分为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态、硫化物及有机结合态以及残渣态等形态 [22]. 其中 ,离子交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态为不稳定态 ,硫化物及有机结合态和残渣态为稳定态 [23]. 图 2 为同时投加 [23] 图 2 为同时投加 [23] 图 2 为同时投加定化处理后污泥中典型重金属形态分布的变化.

未经稳定化处理的原始污泥,锌和镍的不稳定态比例(质量分数,下同)较高,分别为65.1%和61.4%,这可能是原始污泥中锌和镍浸出系数高的主要原因.铜和铬在污泥中主要以稳定态(包括硫化物及有机结合态以及残渣态)存在,其比例分别达到95.4%和70.5%,它们的离子交换态和碳酸盐结合态均未检出.铅主要以残渣态存在,其比例达到71.4%.镉主要以不稳定态存在,但镉的浸出系数

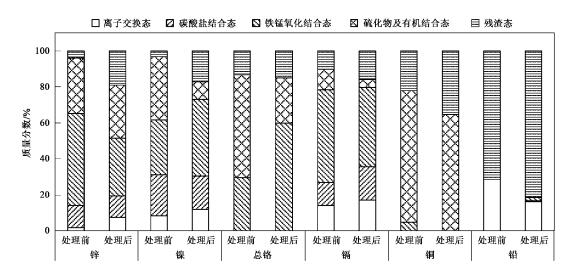


图 2 稳定化处理前后污泥中重金属的形态分布

Fig. 2 Fractionation of heavy metals before and after stabilization of sludge

仍然很小,这可能与实验污泥中镉总量不高有关.这4种重金属的浸出系数都很小或未检出,可见污泥中重金属的浸出系数与其总量和形态分布密切相关[24].

污泥经过稳定化处理后,锌的铁锰氧化结合态减少 18.6%,残渣态增加 15.0%,碳酸盐结合态和硫化物及有机结合态变化很小;镍的离子交换态和铁锰氧化结合态有所增加,碳酸盐结合态和硫化物及有机结合态减少,残渣态增加 14.2%;铬的铁锰氧化结合态增加 30.3%,残渣态增加 1.7%;镉的不稳定态略微增加 1.6%,但残渣态增加 6.0%;铜在经过稳定化处理后,铁锰氧化结合态未检出,全部以稳定态存在于污泥中;铅在处理后出现了铁锰氧化结合态,离子交换态减少 12.1%,残渣态增加 10.0%.总体来看,在经过稳定化处理后,所有重金属的残渣态均有所增加,锌、铜和铅的不稳定态分别减少 13.6%、4.6%和 10.0%,而镍、铬和镉的不稳定态有所增加.

投加 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 Ca( OH )<sub>2</sub> 后,镍的不稳定态有所增加,但是其浸出毒性仍然显著降低.这可能是由于不稳定态的增加主要是因为铁锰氧化态的增加而导致的. 魏俊峰等<sup>[25]</sup>将重金属的五态分级法进一步发展为七态分级法,包括可交换态、碳酸盐结合态、无定型氧化锰结合态、有机态、无定型氧化铁结合态、强体氧化铁结合态、残渣态. 其中,无定型氧化铁结合态是被无定型氧化铁吸附或共沉淀的金属,应部分形态的金属需在强还原条件下才能释放<sup>[26]</sup> 较为稳定. 晶体氧化铁的吸附和共沉淀可

能是镍在处理后不稳定态增加同时其浸出系数显著 降低的原因.

#### 3 结论

- (1)单独使用  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  使污泥的 pH 值降低 ,不利于对污泥中锌和镍进行稳定化处理. 单独使用 Ca(OH)<sub>2</sub> ,尽管对污泥中的锌和镍具有较好的稳定效果 ,但是使污泥 pH 值升高. 而亚铁盐和 Ca(OH)<sub>2</sub> 联合使用 ,能有效地稳定污泥中的锌和镍并保持污泥的 pH 值.
- (2)联合使用  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $Ca(OH)_2$  对污泥进行稳定化处理后 ,所有重金属的残渣态均有所增加 ,锌、铜和铅的稳定态明显增加 ,而镍、铬和镉的稳定态有所降低.
- (3)联合使用  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $Ca(OH)_2$  对污泥进行稳定化处理 ,能同时稳定污泥中的重金属和保持污泥的 pH 值,不影响污泥的后续农用,因而是一种可行的污泥稳定化处理方法.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Oliverira A ,Pampulha M E. Effects of long-term heavy metal contamination on soil microbial characteristics [ J ]. J Biosci Bioeng 2006 **,102**(3):157-164.
- [ 2 ] Yang Y G ,Compbell C D ,Clark L ,et al. Microbial indicators of heavy metal contamination in urban and rural soils [ J ]. Chemosphere 2006 63(11):1942-1952.
- [ 3 ] Dermatas D ,Meng X G. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils [ J ]. Engineering Geology 2003 70(3-4) 377-394.
- [ 4 ] Samaras P ,Papadimitriou C A ,Haritou I ,et al. Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and

- lime [ J ]. J Hazard Mater 2008 ,154( 1-3 ):1052-1059.
- [5] 孙颖. 城市污泥中重金属的稳定化研究[D]. 上海:同济大学 2003.14-20.
- [ 6 ] Hartley W , Edwards R , Lepp N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests [ J ]. Environ Pollut ,2004 , 131(3) 495-504.
- [7] Moore T J ,Rightmire C M ,Vempati R K. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution [J]. Soil and Sediment Contamination ,2000 ,9(4): 375-405.
- [8] Carlson L ,Bigham J M ,Schwertmann U ,et al. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues [J]. Environ Sci Technol , 2002 36(8):1712-1719.
- [9] 韩怀芬,黄玉柱,金漫形. 亚铁盐预还原技术在铬渣固化/稳定化中的应用[J]. 上海环境科学 2002 **21**(8) 466-468.
- [ 10 ] Kumpiene J ,Lagerkvist A ,Maurice C. Stabilization of As , Cr , Cu , Pb and Zn in soil using amendmengts-A review [ J ]. Waste Manage 2008 28 215-225.
- [ 11 ] Sauve S Martinez C E McBride M et al. Adsorption of free lead
   ( Pb<sup>2+</sup> ) by pedogenic oxides , ferrihydrite , and leaf compost
   [ J ]. Soil Sci Soc of Am J 2000 64(2) 595-599.
- [ 12 ] Hu S H. Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration ash using mixed ferrous/ferric sulfate solution [ J ]. J Hazard Mater 2005 ,123(1-3):158-164.
- [ 13 ] Kim J Y ,Davis A P ,Kim K W. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron [ J ]. Environ Sci Technol 2003 37(1):189-195.
- [ 14 ] Warren G P Alloway B J Lepp N W et al. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides [ J ]. Sci Total Environ 2003,

- **311**(1-3):19-33.
- [ 15 ] Chen C L ,Lo S L ,Kuan W H , et al. Stabilization of Cu in acidextracted industrial sludge using a microwave process [ J ]. J Hazard Mater 2005 ,123(1-3) 256-261.
- [16] 孙颖,陈玲,赵建夫,等. 测定城市生活污泥中重金属的酸消解方法研究[J]. 环境污染与防治 2004 **26**(3):170-172.
- [ 17 ] Tessier A , Campbell P G C , Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [ J ]. Anal Chem ,1979 51(7) 844-850.
- [ 18 ] Leupin O X , Hug S J. Oxidation and removal of arsenic( III ) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron [ J ]. Water Res 2005 39(9):1729-1740.
- [19] 栾兆坤 "汤鸿霄. 硫酸铁氧化物的表征及其对重金属吸附作用的研究[J]. 环境科学学报 "1994 "14(2):129-136.
- [ 20 ] Gräfe M Nachtegaal M Sparks D L. Formation of metal-arsenate precipitates at the goethite-water interface [ J ]. Sci Total Environ 2004 38(24) 6561-6570.
- [21] Warren G P , Alloway B J. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil [J]. J Environ Qual 2003 32(3):767-772.
- [22] 李非里,刘丛强,宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述 [J]. 中国环境监测 2005 **21**(4) 21-27.
- [23] 袁华山,刘云国,李欣,等. 氧化亚铁硫杆菌对电动力处理城市污泥中重金属影响研究[J]. 环境工程学报,2007,1(2):112-115.
- [24] 胡忻,陈茂林,吴云海. 城市污水处理厂污泥化学组分与重金属元素形态分布研究[J]. 农业环境科学学报 2005 **24**(2): 387-391.
- [25] 魏俊峰 ,吴大清 ,彭金莲 ,等. 广州城市水体沉积物中重金属 形态分布研究[J]. 土壤与环境 ,1999 **8**(1):10-15.
- [26] 邵孝侯 ,邢光熹 ,侯文华. 连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究及应用[]]. 土壤学进展 ,1994 **22**(3) ;40-46.