

粉煤灰对污泥堆肥过程和土地施用后交换态重金属 (Cu, Zn, Pb) 的影响

生骏, 陆文静*, 王洪涛

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:以粉煤灰作为污泥的重金属稳定剂, 通过研究污泥堆肥过程及堆肥产物施入土壤后的交换态 Cu、Zn、Pb 含量的变化情况, 全过程分析钝化重金属在好氧堆肥过程中及土地施用后的吸附-解吸动态变化。结果表明, 堆肥过程本身对污泥中 Cu 具有一定活化效应, 而对 Zn、Pb 则产生钝化作用; 粉煤灰对 Zn 和 Pb 的钝化效果较为显著, 与堆肥原料相比降幅分别为 62.47% 和 92.61%, 而 Cu 的含量基本无变化。尽管不同重金属在不同土壤类型中的钝化-活化行为各异, 但总体上土壤中累计施加污泥堆肥产物所导致的重金属富集效应较为明显。

关键词:污泥; 堆肥; 重金属; 交换态; 稳定剂

中图分类号: X705; X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1367-05

Effects of Fly Ash on the Exchangeable Heavy Metals (Cu, Zn, Pb) During Sewage Sludge Composting and Land Utilization

SHENG Jun, LU Wen-jing, WANG Hong-tao

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A series of composting test using fly ash as stabilizing agent were investigated to study the variation of the exchangeable heavy metals during composting and land utilization. A whole procedure of adsorption and desorption of stabilized heavy metals were analyzed. The result shows that the exchangeable Cu increases while the exchangeable Zn and Pb decrease during composting. Fly ash has significant stabilizing effect on Zn and Pb as evidenced by a decline of 62.47% and 92.61% respectively in the trails with flay ash as stabilizing agent. However there is no obvious change with exchangeable Cu. Although there is a big difference on the activities of heavy metals in different soil types tested, it seems to be ineluctable that addition of sewage sludge composting products cause enrichment of heavy metal in soil.

Key words: sewage sludge; composting; heavy metal; exchangeable status; stability materials

随着城市污水处理厂污泥产量的大幅上升, 探索其有效的处理与处置方法已经刻不容缓。污泥经适当处理后土地利用是一种较好的处置方法^[1], 但其中含有的病原菌、寄生虫(卵)及重金属等有害物质也随之进入环境, 引起二次污染。好氧堆肥是一种较为常用的污泥处理方法, 它能有效地稳定污泥性状, 杀灭病原菌和寄生虫(卵), 但无法去除重金属。

国内外学者对污泥土地利用的重金属环境影响问题进行了大量研究。Schenkel 对施用污泥及其堆肥进行了 25 a 的耕地试验, 认为过量超标施用污泥会导致重金属在土壤中的大量积聚^[2]。张桥等人的研究表明, 污泥堆肥产物的施用量对土壤中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 等重金属的增加有明显影响^[3~5]。

在好氧堆肥过程中, 通过在堆肥原料中添加重金属稳定化剂, 能够改变污泥中重金属的形态, 降低堆肥产物重金属毒性。李国学等人比较了不同稳定剂对污泥重金属的钝化效果及成本后, 认为粉煤灰是 1 种较理想的稳定化剂^[6]。它通过吸附作用和提

高原料 pH 值来改变污泥中重金属形态, 从而增加其稳定性。然而, 重金属的毒性与其形态相关, 大量试验证明交换态重金属能有效被作物吸收, 具有较强的生物毒性^[7]。因此, 对堆肥产物土地施用后, 钝化重金属的吸附-解吸动态变化是评价重金属钝化效果的最终和最具说服力的方法。本实验通过添加粉煤灰后, 全过程分析污泥中交换态重金属在好氧堆肥过程中及土地施用后的动态变化, 研究钝化重金属在土地利用过程中的变化, 以期为该技术最终实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 堆肥实验

好氧堆肥实验在有效容积为 80 L 的圆柱型堆肥

收稿日期: 2006-07-10; 修订日期: 2006-08-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z384)

作者简介: 生骏(1981~), 男, 硕士, 主要研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: shengjun99@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: luwenjing@tsinghua.edu.cn

模拟装置中进行.实验的物料为污泥(85%含水率)、花卉秸秆和木花,其湿重配比为 6:2.5:1.5,其中花卉秸秆由玫瑰秆和康乃馨秆以重量比 3:1 组成.堆料各组分的理化性状见表 1.堆肥混合物料的 C/N 为 20,含水率为 67%~71%.

实验用粉煤灰作为污泥中重金属的稳定剂,在堆肥开始阶段添加 10%粉煤灰(干重)后进行为期

60 d的堆肥处理,其中一次发酵阶段为 15 d,采用气泵强制通气的方式,通风速率为 0.4 m³/h;二次发酵阶段为期45 d,采用自然堆放、隔日翻堆方式进行通风.通过定期采样,检测不同堆肥时期的交换态 Cu、Zn、Pb 含量,并与不添加粉煤灰的对照 CK 进行对比,研究稳定剂对污泥堆肥过程中 Cu、Zn、Pb 的钝化效果.

表 1 供试物料的理化性状
Table 1 Some physical and chemical properties of composting materials tested

物料	pH	质量分数/%			全氮	碳氮比	交换态含量/mg•kg ⁻¹		
		含水率	有机质	有机碳			Cu	Pb	Zn
污泥	6.38	86.7	72.2	39.8	4.93	8.1	4.04	7.29	69.26
花卉秸秆	6.3	81.0	91.5	44.5	2.02	22.0	0.326	—	2.27
木花	6.3	11.3	89.3	46.1	0.12	384.2	—	—	3.42
粉煤灰	12.34	—	—	—	—	—	0.51	1.33	0.33
褐潮土	8.26	7.1	3.1	—	0.42	—	0.15	0.06	0.36
砖红壤	4.87	2.6	6.1	—	0.25	—	0.13	1.39	1.36
筛下物	6.12	55.0	58.6	26.4	1.49	17.7	0.60	0.38	25.24

1.2 土地施用试验

本研究选择了分别代表北方和南方土质的褐潮土和砖红壤进行试验,并设计其与不同比例的堆肥产物进行混合,模拟污泥土地利用过程中,持续施用而造成的累积效应.供试土壤包括取自清华园苗圃的褐潮土和云南省昆明市郊区的砖红壤.

添加粉煤灰处理的堆肥产物过筛后(φ 1 cm),将筛下物与供试土壤分别以 0、20%、50%、80%、100%的比例进行混合(筛下物与土壤的干重比),装入直径 19 cm,高 17 cm 的圆形花盆中,每天浇水 100 mL,并将渗滤液回灌花盆中.在平衡 3 个月后,将土壤最终样品风干粉碎,测量交换态 Cu、Zn、Pb 的含量及 pH 值,并与原初混合物进行比较,以探索污泥堆肥产物重金属在不同 pH、不同类型的土壤中的环境影响.试验每个比例重复 3 次.

1.3 样品分析

本实验中,含水率检测用 105℃烘干恒重法;有机质检测采用 600℃灼烧减重法;有机碳、全氮检测采用文献[8]中推荐方法.

交换态重金属样品用 Tessier 连续浸提法制备后^[9],用 IRIS 等离子发射光谱仪(ICP)进行测定.每种样品设 3 个平行样,重金属含量结果用 SPSS 软件进行统计分析.

2 结果与讨论

2.1 污泥交换态 Cu、Zn、Pb 含量在堆肥中的变化

研究显示,堆肥过程对交换态 Cu、Zn、Pb 的含量有不同的影响(见表 2).交换态 Cu 含量随堆肥进程呈逐步增加的趋势,由堆肥前的(干物质中)0.87 mg•kg⁻¹增加到堆肥后的 1.62 mg•kg⁻¹,增加了 86.21%.而 Zn 和 Pb 则呈相反的趋势,分别比堆肥原料降低 50%和 93.82%.这一结果与 Leita 的研究结论相符^[10].实验结果还显示,堆肥对交换态重金属的影响主要发生在一次发酵阶段,即高温期,而堆肥腐熟度对其稳定度没有显著影响.

表 2 CK 堆肥过程中重金属交换态含量变化情况¹⁾/mg•kg⁻¹

Table 2 Change of the exchangeable heavy metals during CK composting/mg•kg ⁻¹			
金属类型	堆肥原料	一次发酵产物	堆肥终产物
Cu	0.87a	1.35b	1.62c
Zn	65.76b	32.88a	32.88a
Pb	6.63b	0.51a	0.41a

1)应用 LSD 法检验处理间差异程度,同一横行内 2 数据间无共同字母者表示差异达到 5%显著水平,下同

研究表明,添加粉煤灰后污泥交换态重金属的含量在其堆肥不同阶段发生显著变化(见表 3).

表 3 添加粉煤灰的堆肥过程中重金属交换态含量变化/mg•kg⁻¹

Table 3 Change of the exchangeable heavy metals during compost adding fly ash/mg•kg⁻¹

金属类型	堆肥原料	加粉煤灰的原料	一次发酵产物	堆肥终产物	筛分后产物
Cu	0.87b	0.47a	1.40c	0.83b	0.60a
Zn	65.76b	21.44a	21.44a	24.68a	25.24a
Pb	6.63d	0.2a	1.49c	0.49b	0.38b

由表 3 可知,添加粉煤灰在未经过堆肥过程的情况下即对 3 种重金属产生效果.3 种重金属的交换态含量分别下降 45.98% (Cu), 67.40% (Zn), 96.98% (Pb).从总体的趋势来看,堆肥过程对于被粉煤灰捕获的交换态 Cu、Pb 有溶出作用,表现为 Cu 和 Pb 在一次发酵阶段后含量有所增加,而对 Zn 的影响不显著.比较堆肥终产物与原料之间交换态重金属含量,其交换态 Zn 下降 62.47%,说明粉煤灰对 Zn 有较明显的钝化效果.Cu 的含量基本不变,但鉴于表 2 所显示的堆肥过程对于交换态 Cu 有富集效应,即经过堆肥过程后增加了 86.21%,因此,本研究认为粉煤灰对可交换态 Cu 的稳定化也具有一定的效果.交换态 Pb 的含量下降了 92.61%,但与前部分未加稳定剂的堆肥处理结果相比,粉煤灰对其钝化效果不明显.

影响交换态重金属的变化机理存在复杂的相互作用关系.堆料 pH 的升高使得交换态重金属向其他形态转化,而 pH 的降低则与之相反.堆肥过程中,不断降解的有机质释放出交换态重金属,而生成的腐殖质又对其有络合效果.堆料的温度、含水率等环境条件对交换态重金属与粉煤灰之间的吸附-解吸有一定影响.几种重金属之间还存在着协同、拮抗、竞争等作用.这些机理在粉煤灰偶联堆肥过程中共同对交换态重金属产生影响,使得不同重金属在同一种处理工艺中的变化情况有所差异.

将粉煤灰处理后的堆肥产物过筛(φ 1 cm),过筛率(干重)为 60%,筛上物为较难降解的花卉秸秆和大块木花.比较筛下物和堆肥终产物的交换态重金属含量可知,Zn 和 Pb 无显著变化,而 Cu 略有减少.

2.2 土地利用对交换态重金属(Cu、Zn、Pb)的影响

人们最终关心的是污泥堆肥施入土地后对环境产生的重金属污染.因此,要从最终意义上判断粉煤灰对污泥交换态重金属的钝化效果,必须研究其在土地利用中的变化.因此,有 2 个问题值得关注:一

是在同一块土地上反复施用污泥是否会造成土壤重金属的积聚和超标;二是粉煤灰通过调节 pH 钝化的重金属在酸性土壤中是否会重新析出.针对这 2 个问题,本研究选择了分别代表北方和南方土质的褐潮土和砖红壤进行试验,并设计其与不同比例的堆肥产物进行混合,模拟污泥土地利用过程中,持续施用而造成的累积效应.

本研究中混合土壤的交换态重金属含量变化受 3 方面影响.①土壤本身交换态重金属随土壤的矿化和腐殖化产生的变化;②堆肥产物重金属的变化;③土壤与堆肥产物互作产生的变化.

实验结果见表 4~6.其中原初值代表土壤和堆肥产物按配比混合后未经任何处理的重金属形态含量.最终值代表经过 3 个月的土壤平衡实验后,土壤样品的重金属形态含量.最终值减去原初值即为实际增量,代表了经过平衡实验后,含有堆肥和土壤相互作用效果的交换态重金属的物理增量(负号代表减少量).将纯土壤(0%)和纯堆肥产物(100%)的实际增量按配比折算后即为理论增量,代表不考虑堆肥与土壤相互作用的物理增量.通过它与实际增量的比较能分析出土壤与堆肥产物相互作用对交换态重金属产生的影响.研究表明,不同重金属在土壤中的表现存在较大的差异.

表 4 不同比例污泥施用土壤中可交换态 Cu 的变化(误差限±0.02)/mg•kg⁻¹

Table 4 Change of the exchangeable Cu in different proportion between sewage sludge and soil/mg•kg⁻¹

土壤类型	数据类型	施肥量/%				
		0	20	50	80	100
褐潮土	原初值	0.154	0.242	0.375	0.508	0.597
	最终值	0.17	0.395	0.473	0.56	0.639
	实际增量	0.016	0.153	0.098	0.052	0.042
	理论增量	0.016	0.021	0.029	0.037	0.042
砖红壤	原初值	0.134	0.226	0.365	0.504	0.597
	最终值	0.074	0.094	0.228	0.428	0.639
	实际增量	-0.060	-0.132	-0.137	-0.076	0.042
	理论增量	-0.060	-0.040	-0.009	0.022	0.042

表 4 表明,堆肥产物(100%施肥量)中的交换态 Cu 在经过 3 个月的平衡期后略有增加,其含量与原初值相比相对增幅为 7%,主要是由于堆肥产物在矿化过程中有机质进一步分解,被有机质络合的部分 Cu 析出造成交换态含量升高.褐潮土(0%施肥

表 5 不同比例污泥施用土壤中可交换态 Zn 的变化
(误差限 ± 0.5)/mg·kg⁻¹

土壤类型		数据类型	施肥量/%				
			0	20	50	80	100
褐潮土		原初值	0.36	5.34	12.80	20.26	25.24
		最终值	0.52	2.52	7.18	8.31	22.96
		实际增量	0.16	-2.82	-5.62	-11.96	-2.28
		理论增量	0.16	-0.33	-1.06	-1.79	-2.28
砖红壤		原初值	1.36	6.13	13.30	20.46	25.24
		最终值	1.88	11.93	5.13	8.79	22.96
		实际增量	0.53	5.80	-8.17	-11.67	-2.28
		理论增量	0.53	-0.03	-0.87	-1.72	-2.28

表 6 不同比例污泥施用土壤中可交换态 Pb 的变化
(误差限 ± 0.03)/mg·kg⁻¹

土壤类型		数据类型	施肥量/%				
			0	20	50	80	100
褐潮土		原初值	0.06	0.13	0.22	0.32	0.38
		最终值	0.04	0.06	0.11	0.20	0.29
		实际增量	-0.02	-0.07	-0.11	-0.12	-0.09
		理论增量	-0.02	-0.04	-0.06	-0.08	-0.09
砖红壤		原初值	1.39	1.19	0.89	0.59	0.38
		最终值	1.30	0.13	0.06	0.06	0.29
		实际增量	-0.09	-1.06	-0.83	-0.52	-0.09
		理论增量	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09

量)中的交换态 Cu 在平衡期间无显著变化,而砖红壤(0%施肥量)中的交换态 Cu 则有所下降,与原初相比降幅为 44.78%。比较施肥量在 20%、50%、80% 时的理论增量和实际增量可知,在褐潮土中其理论增量均显著小于实际增量,而在砖红壤中其理论增量均显著大于实际增量。这说明褐潮土对堆肥产物中交换态 Cu 有一定活化作用,而砖红壤则对其有钝化效果。交换态 Cu 在 2 种土壤中截然不同的行为表明 Cu 的钝化-活化与土壤类型和性质密切相关。研究还显示,无论是褐潮土还是砖红壤,交换态 Cu 的含量会随堆肥物施用量的增加而增加。

表 5 表明,2 种供试土壤(0%施肥量)的交换态 Zn 在经过 3 个月的平衡期后,含量均无显著变化。而堆肥产物(100%施肥量)在平衡期间略有下降,与原初值相比相对降幅为 9.03%。比较施肥量在

20%、50%、80% 时的理论增量和实际增量可知,在褐潮土中理论增量均显著大于实际增量,这说明碱性褐潮土(pH 8.26)对堆肥产物的交换态 Zn 有明显钝化作用。在砖红壤中,污泥施用量为 20% 的情况下,理论增量小于实际增量,这表明在该条件下交换态 Zn 被活化,在污泥施用量为 50% 和 80% 的情况下,理论增量大于实际增量,表明在这 2 种条件下交换态 Zn 被钝化。这是由于随着污泥施用量的增加(20%、50%、80%),混合土壤中的 pH 值发生显著的变化(5.93、6.34、6.68),从而导致了交换态 Zn 在砖红壤中复杂的变化情况。研究结果表明,pH 值对交换态 Zn 的含量变化影响很大。这一结论与 Bo 等人研究酸洗后森林土壤重金属的析出规律所得结论相同^[11]。研究还显示,在褐潮土中,混合土壤的交换态 Zn 随污泥施用量的增加而增加。在砖红壤中,随着污泥施用量的增加,施用量 0~20% 范围内,Zn 逐渐增加,而施用量超过 20% 后,Zn 逐渐减少。值得注意的是,普通堆肥土地利用的比例在 0~20% 之间,因此必须重视砖红壤中 Zn 的累积问题。

由表 6 可知,经过 3 个月后,堆肥产物(100% 施肥量)和砖红壤(0% 施肥量)中的交换态 Pb 略有下降,与原初值相比相对降幅分别为 23.68% (堆肥产物)和 6.47% (砖红壤)。而褐潮土(0% 施肥量)中的交换态 Pb 在平衡期内无显著变化。比较施肥量在 20%、50%、80% 时的理论增量和实际增量可知,在褐潮土中理论增量和实际增量无显著性变化,这表明褐潮土对堆肥产物的交换态 Pb 无影响。而在砖红壤中理论增量均远大于实际增量。这是由于砖红壤中交换态 Pb 的本底值远高于堆肥物,污泥堆肥的加入对交换态 Pb 的钝化作用明显。其主要原因是由于砖红壤中有机质较为贫瘠,而堆肥物的添加,使得混合土壤中的有机质大量增加,可有效吸附砖红壤自身所含有的交换态 Pb。研究还表明,褐潮土中交换态 Pb 的含量随堆肥施用量的增加而增加。而砖红壤中的变化情况正好相反。

3 结论

- (1)堆肥过程对不同重金属交换态的含量有不同的影响。交换态 Cu 在堆肥过程中呈增加趋势,而 Zn 和 Pb 呈减少趋势。这可能是由于不同重金属与非腐殖质和腐殖质之间的亲和力不同造成的。
- (2)在添加粉煤灰的情况下,堆肥过程对 Cu 和 Pb 有溶出作用,而对 Zn 影响不显著。从总体趋势来看,粉煤灰对污泥中的 Cu、Zn、Pb 都有一定钝化

效果.

(3)在土壤的重金属本底值低于堆肥产物的情况下,重金属随污泥堆肥物施用量的增加产生累积效应,因此在施用堆肥前必须确定土壤环境容量和背景值.不同重金属在不同 pH 及类型的土壤中行为不同,具有活化的可能性,应进一步进行研究.

参考文献:

[1] Stabnikova O, Goh W K, Ding H B, *et al.* The use of sewage sludge and horticultural waste to develop artificial soil for plant cultivation in Singapore[J]. *Bioresource Technology*, 2005, **96**: 1073 ~ 1080.

[2] 姚刚. 德国的污泥利用和处置(I) [J]. *城市环境与城市生态*, 2000, **13**(1): 43 ~ 47.

[3] 张桥, 吴启堂, 黄焕忠, 等. 施用污泥堆肥对作物和土壤的影响[J]. *土壤与环境*, 2000, **9**(4): 277 ~ 280.

[4] 王新, 陈涛, 梁仁禄, 等. 污泥土地利用对农作物及土壤的影响研究[J]. *应用生态学报*, 2002, **13**(2): 163 ~ 166.

[5] 马利民, 陈玲, 吕彦, 等. 污泥土地利用对土壤中重金属形态的影响[J]. *生态环境*, 2004, **13**(2): 151 ~ 153.

[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] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. *环境科学*, 1996, **17**(1): 89 ~ 92.

[8] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. (第二版). 北京: 农业出版社, 1998. 66 ~ 68.

[9] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844 ~ 850.

[10] Leita L. Water-soluble fractions of heavy metals during composting of municipal solid waste[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1991, **20**: 73 ~ 78.

[11] Bo H L, Zhao H G, Anne P, *et al.* Soil heavy metal contamination and acid deposition: experimental approach on two forest soils in Hunan, Southern China[J]. *Geoderma*, 2005, (127): 91 ~ 103.