

沈阳某污泥堆放场地贮存污泥性质分析

黄殿男,谭杰,李微,赵玉君,傅金祥,于鹏飞,张贺凯

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁沈阳110168)

摘要 目的 探明随着填埋时间的延长贮存污泥物理化学性质变化规律. 方法 通过对沈阳市某污泥堆放场地不同填埋时间的4#、6#、10#三个污泥储坑采样分析,检测污泥含水率、pH值、有机质质量分数、TN、TP和重金属形态及质量分数等指标,并与沈阳市北部污水处理厂新鲜污泥性质对比. 结果 试验结果表明4#、6#和10#贮存污泥的含水率分别为76.01%、75.06%和82.17%;pH值分别为7.89、8.79和8.72;有机质质量分数分别为37.8%、36.4%和42.0%;TN、TP质量分数在1.57%~2.23%和2.28%~3.96%. 重金属中Cu质量分数达0.81‰,超过《城镇污水处理厂污泥处置农用泥质》(CJ/T 309—2009)标准中A级污泥最高含量限值. 结论 随着填埋时间延长,有机质含量降低;重金属残渣态百分含量增多,可交换态百分含量减少.

关键词 贮存污泥;理化性质;有机质;重金属

中图分类号 X708

文献标志码 A

Properties of the Stored Sludge in a Municipal Solid Waste Landfill in Shenyang

HUANG Diannan, TAN Jie, LI Wei, ZHAO Yujun, FU Jinxiang, YU Pengfei, ZHANG Hekai

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The aim of this study is to investigate the changes of physical and chemical properties of sludge in a municipal solid waste landfill in Shenyang. The sludge was sampled in 4 #, 6# and 10# sludge storage pit. The results showed that water content of sludge in 4 #, 6# and 10# were 76.01%, 75.06% and 82.17%, ; pH value 7.89, 8.79 and 8.72, respectively; organic matter contents were 37.8%, 36.4% and 42.0%; TN, TP content of 1.57% ~ 2.23% and 2.28% ~ 3.96%. Heavy metals Cu content of 0.81‰, more than the highest content in "A standard of sludge disposal in urban sewage treatment plant landfill mixed with mud-farm argillaceous" (CJ/T 309—2009). With landfill prolonged, the organic content decreased and residual heavy metal percentage content increased, however, exchangeable percentage content reduced.

收稿日期:2016-03-30

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07202-011);沈阳建筑大学青年基金项目(2015010);辽宁省教育厅科学研究项目(LJZ2016028);辽宁省博士科研启动基金项目(201501069);沈阳建筑大学博士后基金项目(SJZUBSH201625)

作者简介:黄殿男(1983—),女,副教授,博士,主要从事污泥处理处置研究.

Key words: stored sludge; physical and chemical properties; organic matter; heavy metal

近年来,城市污水污泥排放量逐年增加。据统计,到2015年,全国每年湿污泥(含水率80%)产量达3 359万t。《城镇污水处理厂污泥处置混合填埋用泥质》(GB/T 23485—2009)和《城镇污水处理厂污泥处置—农用泥质》(CJ/T 309—2009)标准中明确规定将污泥进行填埋或农用时,含水率必须低于60%^[1-2]。但目前大部分污水厂通过常规机械脱水后,污泥的含水率都在80%左右,远远达不到上述要求^[3-7]。该类污泥通常从污水处理厂排出后直接简易堆置或填埋于自然环境中^[8-11]。而污泥属于生物活性固体,在长期填埋贮存过程中,会发生自然降解过程,其理化性质和污染特征会发生系列改变,增大该类污泥的处理处置难度。

目前国内外针对污泥的研究多集中于污水处理厂内剩余污泥展开,对于受环境扰动的长期贮存污泥性质研究较少。同济大学赵由才和河海大学的张春雷等^[12-14]分别对上海老港填埋场和江苏省某污泥简易填埋场内污泥的物理化学性状变化进行了分析研究。赵由才等将污泥填埋场视为一个大的厌氧生物反应器,采用自制污泥填埋场模拟单元,研究了不同性质污泥在填埋场中稳定化过程,以及填埋过程污泥有机质、粒径、pH、TOC和脱氢酶活性等指标变化,研究发现随着填埋时间的增加,污泥稳定化程度不断提高,植物毒性降低。张春雷等研究发现简易污泥填埋场中主要污染类型为有机污染,填埋污泥的渗透系数为 10^{-8} cm/s,水分排出困难。

上述研究均表明随着填埋时间的增长,污泥各指标均出现不同程度变化,但是对于北方严寒地区填埋场贮存污泥性质的分析少有报道。由于缺乏对此类污泥性质的系统研究,制约了其后续处理处置技术的优选和污染场地施工的合理设计。基于此,笔者以沈阳市某污泥堆放场地贮存近10年的污泥为研

究对象,分析其含水率、pH、有机质质量分数、总氮、总磷等营养元素含量以及重金属形态及含量等指标,并选取沈阳市具有典型性和代表性的沈阳北部污水处理厂机械脱水后新鲜污泥做对比,分析贮存污泥和新鲜污泥各自理化性质,研究随着填埋时间的增长,贮存污泥理化性状及有毒有害物质形态含量变化规律,为其后续合理处理处置和场地修复提供理论参考。

1 污泥堆放场地概括

该污泥堆放场位于沈阳市东陵区祝家镇,2007年5月正式投入使用。运行期间每日接收来自于沈阳市各市政污水处理厂(主要包括北部污水处理厂、仙女河污水处理厂、沈水湾污水处理厂、西部污水处理厂等)排放的污泥。其中包括污水处理厂脱水后80%含水率的污泥和初沉池栅渣等废物。该污泥储坑厂区总占地面积约为31.2 hm²,场区西高东低,南北长约780 m,东西宽约400 m。场内共有11个大小不等的污泥储坑,污泥总量达150万t。

2 试验材料与方法

2.1 污泥样品采集

笔者于2014年9月进行现场取样和调研。依据现场污泥储坑实际情况和样品的代表性,基于填埋时间顺序调研分析,对填埋前期(4#)、中期(6#)和后期(10#)不同填埋时间污泥样品进行采样,所有样品于密封袋中避光保存。样品取回后存放于4℃冰箱内,取回当日测得污泥的含水率和有机质质量分数。同时测定污泥pH值、总氮、总磷、重金属形态和质量分数等指标。污泥样品在避光处自然风干后剔除其中杂质和石块等废物,用研钵磨碎后过筛,放入4℃冰箱冷藏待用。

2.2 主要材料、试剂和仪器

试验用污泥分别取自沈阳某污泥堆放场内4#、6#和10#坑,以及沈阳北部污水处理厂污泥脱水车间。

试验主要试剂:30%双氧水、浓硫酸、硼酸、过硫酸钾、碘化钾、碘化汞和钼酸铵等。

试验主要仪器:BPG-9070A博讯电热鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司);SP-752型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);Sevенеasy S20型精密pH计(瑞士TOLEDO公司);YX-HF马弗炉(上海娥江仪器);HITACHIZ-5000原子吸收光谱仪(日立公司)。

2.3 主要指标和分析方法

污泥pH:取10g污泥样品于小烧杯中,加入25mL去离子水,用玻璃棒剧烈搅动1~2min,静置30min后用pH计测定污泥上清液的pH值。污泥总磷:取污泥样品0.2g,在450℃的马弗炉中高温灼烧3h,剩余的残渣中加入20mL浓度3.5mol/L的HCl,室温震荡16h。所得上清液用磷钼蓝法测定磷质量分数。污泥总氮:采用碱性过硫酸钾-紫外分光光度法。污泥有机质:采用灼烧法。污泥中重金属各形态质量分数测定:采样改进BCR法^[15]提取后用HITACHIZ-5000原子吸收光谱仪测定。污泥细菌总数测定:平皿计数法。为保证实验数据的准确性,所有样品指标平行测定3次,取其平均值。

3 结果与分析

3.1 含水率、pH和有机质质量分数变化

该污泥堆放场污泥和沈阳市北部污水处理厂新鲜污泥的含水率、pH和有机质质量分数的测试结果如图1、图2所示。

3.1.1 污泥中含水率变化

从图1可以看出4#、6#和10#坑污泥含水率分别为76.01%、75.06%和82.17%,沈阳市北部污水处理厂新鲜脱水污泥含水率为81.92%。4#和6#坑污泥含水率小于新鲜污

泥,造成上述现象的原因主要是由于4#和6#坑填埋使用时间较长,长期露天放置,受日照和自然蒸发等气象因素影响,导致贮存污泥含水率降低。而10#坑由于填埋贮存时间较短,受自然气象因素扰动变化较小,且其堆体表面积小于4#和6#坑,不利于其水分蒸发,因此10#坑污泥含水率与沈阳北部污水处理厂新鲜脱水污泥含水率较为相近。

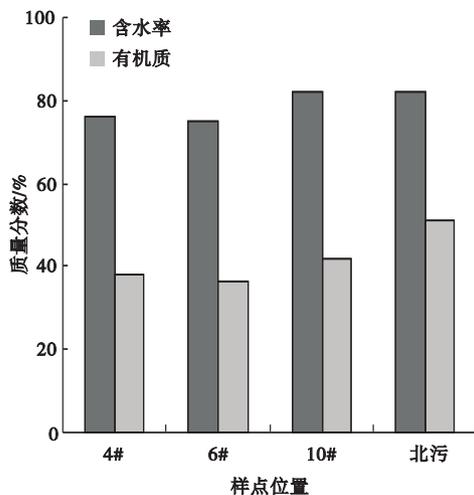


图1 贮存污泥和北污新鲜污泥含水率和有机质质量分数对比图

Fig. 1 Comparison of water content and organic matter content between stored sludge and fresh sludge

3.1.2 污泥中pH变化

试验测得4#、6#和10#坑pH值分别为7.89、8.79和8.72,而沈阳北部污水处理厂新鲜脱水污泥pH值为6.95(见图2)。研究发现,与新鲜脱水污泥相比,长期堆放贮存时间较长的污泥呈弱碱性,原因一方面可能是由于填埋储坑中污泥处于厌氧消化产甲烷阶段,随着产甲烷菌合成甲烷的过程中,污泥中的有机酸不断被消耗,造成污泥pH值升高;另一方面,该储坑在填埋过程中由于地方政府为治理恶臭,人为添加大量漂白粉,而漂白粉中的主要成分次氯酸钙在遇水水解,大量氢氧根离子游离,也是造成填埋坑内污泥呈碱性的重要原因。

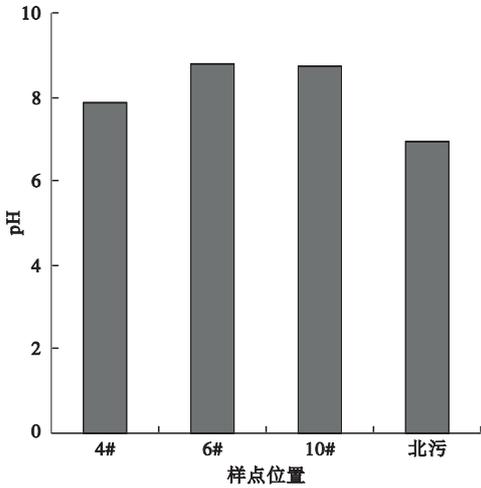


图2 贮存污泥和北污新鲜污泥 pH 对比图

Fig. 2 Comparison of pH between stored sludge and fresh sludge

3.1.3 污泥中有机质质量分数

从图1可以看出,从4#到10#,污泥中有机质质量分数逐渐增大.其中沈阳北部污水处理厂新鲜脱水污泥有机质质量分数最高为50.86%,4#、6#、10#坑污泥中有机质质量分数分别为37.8%、36.4%和42.0%,远低于沈阳市污水处理厂污泥有机质质量分数平均值54.3%^[16].研究结果表明随着填埋时间的增长,污泥自身发生厌氧消化反应,污泥中有机质被分解,质量分数呈降低趋势,且填埋时间越长,有机质分解的越多.

3.2 总氮和总磷质量分数变化

为了进一步研究该类污泥后续资源化利用潜力,对其中营养元素TN、TP质量分数进行了分析.贮存污泥和北污新鲜污泥中TN、TP质量分数如图3所示.试验结果表明三个污泥储坑中污泥TN质量分数在1.57%~2.23%,TP质量分数在2.28%~3.96%.其中填埋场中TN质量分数小于沈阳北部污水处理厂新鲜污泥TN质量分数(4.89%)和我国城市污泥中总氮平均质量分数(2.96%)^[11].研究结果表明随填埋时间的增长,污泥中氮素流失,质量分数逐渐下降.TP质量分数与新鲜污泥中差异并不显著,与全国城市污泥中TP平均质量分数水平相

当^[16].由于填埋初期的初始质量分数较高,所以污泥中TN、TP质量分数仍旧远远高于一般土壤的TN、TP质量分数.因此贮存污泥较高质量分数的N、P有利于作为土壤改良剂或园林绿化用土.

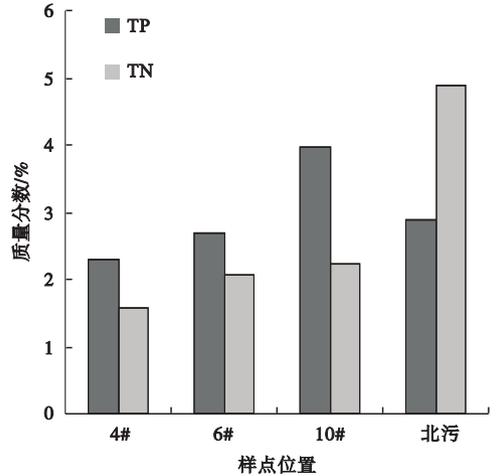


图3 贮存污泥和北污新鲜污泥 TN、TP 质量分数对比图

Fig. 3 Comparison of concentrations of TN and TP between stored sludge and fresh sludge

3.3 重金属形态及质量分数变化

3.3.1 污泥中重金属质量分数变化

对贮存污泥和北污新鲜污泥中重金属(Cu、Zn、Pb、Ni)质量分数进行分析,分析结果如图4所示.

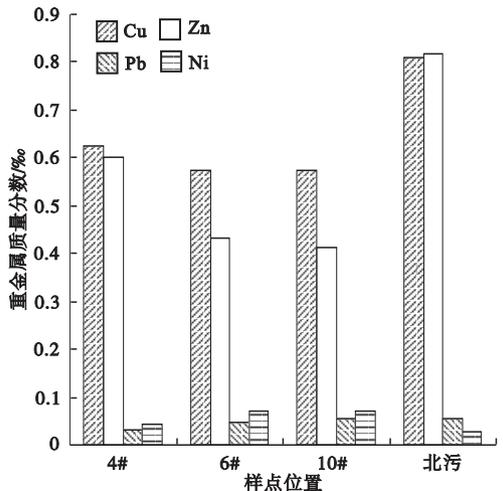


图4 不同采样点污泥中重金属质量分数

Fig. 4 Comparison of concentrations of heavy metals between stored sludge and fresh sludge

从图中可以看出,各样点污泥中 Cu、Zn 质量分数较高.新鲜污泥中 Cu、Zn 质量分数最高,分别达 0.81‰和 0.82‰,其中 Cu 质量分数超过《城镇污水处理厂污泥处置—农污泥质(CJ/T 309—2009)》标准中 A 级污泥最高质量分数限值(0.50‰).贮存污泥中 Cu、Zn 质量分数低于新鲜污泥,其质量分数分别介于 0.57‰~0.62‰,0.41‰~0.60‰.Cu 超标率较高,最高超标 0.25 倍.Pb、Ni 质量分数不超标,且各样点之间质量分数差异不显著.

3.3.2 污泥中重金属形态变化

笔者对贮存污泥和北污新鲜污泥中重金属(Cu、Zn、Pb、Ni)4种形态进行分析,结果如图5所示.对比不同污泥储坑和新鲜污泥

中各重金属形态质量变化可以看出,与新鲜污泥相比,污泥中可交换态比例减小,残渣态比例增多.其中重金属 Pb、Ni 表现尤为明显.北污新鲜污泥中可交换态 Pb 质量占总量的 84.5%,而在堆放场 4#、6#和 10#坑中贮存污泥中未检出.相反,新鲜污泥中残渣态 Pb 质量占总量的 3.7%,而堆放场 4#、6#和 10#坑中贮存污泥中残渣态 Pb 比例分别增至 64.2%、17.3%和 14.3%.Ni 在不同污泥储坑和新鲜污泥中各形态变化也表现为相似趋势,北污新鲜污泥中可交换态 Ni 质量占总量的 57.3%,堆放场 4#、6#和 10#坑中可交换态 Ni 分别降至未检出、24.0%和 20.8%.新鲜污泥中残渣态 Ni 质量占总量的 2.5%,而堆放场 4#、6#和 10#坑中贮存污泥中残渣态

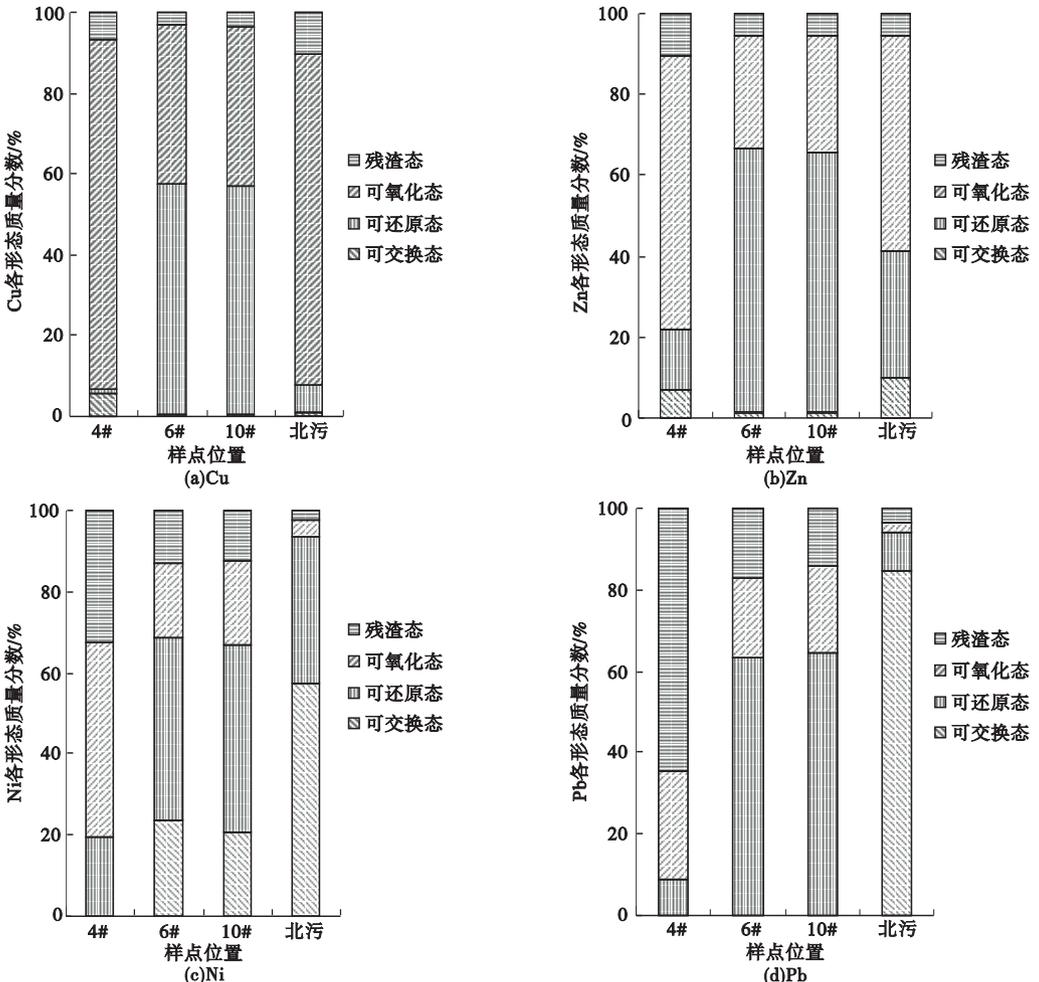


图5 不同采样点污泥中各重金属不同形态质量分数

Fig. 5 Heavy metal speciation in different sampling sites

Ni 质量分数分别增至 32.7%、13.0% 和 12.7%。各样点残渣态 Pb、Ni 占总量质量分数大小表现为 4# > 6# > 10# > 北污。

上述研究结果表明长期久置污泥中重金属各形态质量分数会发生转化。其中可交换态重金属在环境中最活泼,易于迁移转化,具有较强的生物活性,潜在环境风险最高。通过长期贮存,环境中此部分形态存在的重金属质量分数降低。残渣态多是指重金属被包含在原生矿物和次生硅酸盐矿物晶格中的部分,性质十分稳定,对重金属的迁移和生物可利用性贡献不大^[17],表明填埋场中污泥重金属得到了有效固定,迁移性降低,环境风险减小。

3.4 细菌总数变化

笔者对贮存污泥和北污新鲜污泥中细菌总数进行分析测试,测试结果见表 1。从细菌总数检测结果来看,贮存污泥和新鲜污泥中细菌总数并无显著差异,说明长期贮存对污泥细菌总数没有明显的影响。

表 1 不同采样点污泥中细菌总数

Table 1 Comparison of bacteria number between stored sludge and fresh sludge

样点	细菌总数/(个·g ⁻¹)
4#	7.8×10^6
6#	1.9×10^7
10#	6.4×10^7
北污	4.8×10^7

4 结 论

(1) 堆放场中污泥经长期贮存后,pH 升高至 7.89 ~ 8.79,呈弱碱性。有机质质量分数显著降低,最低降至 36.4%,远远小于新鲜污泥中有机质质量分数(50.86%),含水率变化不显著。

(2) 堆放场中污泥总氮质量分数低于新鲜污泥,表明随填埋时间的延长,污泥中氮素较易流失。但污泥中 TN、TP 质量分数仍远远高于一般土壤的 TN、TP 质量分数,表明该类

污泥具有较高的资源化利用潜力。

(3) 堆放场中重金属 Cu 超标,最高超标 0.25 倍。堆放贮存后污泥中重金属总量小于北污新鲜污泥。堆放场中污泥中可交换态降低,残渣态增多。

(4) 堆放场中污泥细菌总数和新鲜污泥没有显著性差异。

参考文献

- [1] 中国国家标准化管理委员会. 城镇污水处理厂污泥处置 - 混合填埋用泥质: GB/T 23485—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
(Standardization Administration of China. Standard of sludge disposal in urban sewage-treatment plant-land fill mixed with mud; GB/T 23485—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009.)
- [2] 中国国家标准化管理委员会. 城镇污水处理厂污泥处置 - 农用泥质: CJ/T 309—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
(Standardization Administration of China. Standard of sludge disposal in urban sewage treatment plant-land fill mixed with mud-Farm argillaceous; CJ/T 309—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009.)
- [3] 邵立明, 顾伟妹, 徐华成, 等. 脱水污泥生物干化及产物农用性质评价[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2379 - 2383.
(SHAO Liming, GU Weimei, XU Huacheng, et al. Bio-drying of dewatered sludge and characteristics analysis of bio-dried products in agricultural application[J]. Journal of agro - environment science, 2011, 30(11): 2379 - 2383.)
- [4] 姜瑞勋, 李爱民, 王伟云. 脱水污泥薄层干燥特性及动力学模型分析[J]. 中国环境科学, 2009, 29(1): 22 - 25.
(JIANG Ruixun, LI Aimin, WANG Weiyun. Thin layer drying characteristics and kinetics model of dewatered sludge[J]. China environmental science, 2009, 29(1): 22 - 25.)
- [5] SAMUEL J R, LINDSAY J S, DAVID R D, et al. Quantification of wastewater sludge dewatering[J]. Water research, 2015, 32: 2 - 13.
- [6] LIANG J L, HUANG S S, DAI Y K, et al. De-water ability of five sewage sludges in Guangzhou conditioned with fenton's reagent/lime and pilot-scale experiments using ultrahigh pressure filtration system[J]. Water research,

- 2015,84:243-254.
- [7] 黄殿男,李薇,王冬,等.碱-电法对污泥脱水性能作用的试验[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2015,31(5):936-943.
(HUANG Diannan, LI Wei, WANG Dong, et al. Experimental study on effects of sludge dewatering by alkali-electrochemical method [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (nature science), 2015, 31(5):936-943.)
- [8] MAHMOUD A, OLIVIER J, VAXELAIRE J, et al. Electro-dewatering of wastewater sludge: Influence of the operating conditions and their interactions effects [J]. Water research, 2011, 45:2795-2810.
- [9] FENG X, DENG J C, LEI H Y, et al. Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning [J]. Bioresource technology, 2009, 100:1074-1081.
- [10] BRISOLARA K F, QI Y. Biosolids and sludge management [J]. Water environment research, 2013, 85:1283-1297.
- [11] BORGMAN O, CHEFETZ B. Combined effects of biosolids application and irrigation with reclaimed wastewater on transport of pharmaceutical compounds in arable soils [J]. Water research, 2013, 47(10):3431-3443.
- [12] 张华,赵由才,黄仁华,等.不同性质污泥在模拟填埋场中的稳定化进程研究[J].环境科学学报,2009,29(10):2103-2109.
(ZHANG Hua, ZHAO Youcai, HUANG Renhua, et al. Biodegradation and stabilization of land filled biological and chemical sludge [J]. Journal of environmental sciences, 2009, 29(10):2103-2109.)
- [13] 朱英,赵由才,李鸿江,等.污泥填埋稳定化过程中的物理、化学性状变化[J].生态环境学报,2009,18(4):1207-1212.
(ZHU Ying, ZHAO Youcai, LI Hongjiang, et al. Transformation on the sludge physical and chemical properties in the landfill stability process [J]. Ecology and environmental sciences, 2009, 18(4):1207-1212.)
- [14] 张春雷,杨玲,AGADZI A K,等.长龄期简易填埋陈污泥基本性质的变化[J].科学技术与工程,2014,14(22):1671-1815.
(ZHANG Chunlei, YANG Ling, AGADZI A K, et al. Basic characteristics of aged sewage sludge in a simple land fill [J]. Science technology and engineering, 2014, 14(22):1671-1815.)
- [15] 林阳,张瑾,刘佳,等.沈阳市污水处理厂污泥处置现状及对策[J].环境保护科学,2009,35(2):60-62.
(LIN Yang, ZHANG Jin, LIU Jia, et al. State and countermeasures of sludge treatment of wastewater treatment plant in Shenyang [J]. Environmental protection science, 2009, 35(2):60-62.)
- [16] 郭广慧,杨军,陈同斌,等.中国城市污泥的有机质和养分含量及其变化趋势[J].中国给水排水,2009,25(13):120-121.
(GUO Guanghui, YANG Jun, CHEN Tongbin, et al. Concentration and variation of organic matter and nutrients in municipal sludge of China [J]. China water & wastewater, 2009, 25(13):120-121.)
- [17] 汪玉娟,吕文英,刘国光,等.沉积物中重金属的形态及生物有效性研究进展[J].安全与环境工程,2009,16(4):28-29.
(WANG Yujuan, Lü Wenying, LIU Guoguang, et al. Progress in research on heavy metal speciation and bioavailability in sediment [J]. Safety and environment engineering, 2009, 16(4):28-29.)