

给水处理中含砷污泥的浸出毒性和初步处置研究

李晓波 吴水波 胡保安 顾平¹

天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072

摘要:目的 研究混凝微滤工艺处理高砷饮用水所产生的铁盐和铝盐含砷污泥的浸出毒性,以及含砷污泥的处置与利用方法。方法 采用中国国家标准方法和 USEPA 的 TCLP 方法检验了含砷污泥的浸出毒性,并采用水泥固化的方法对含砷污泥的处置进行了初步研究。将铁盐含砷污泥添加到路用基材中,探讨其废物利用的可能性。结果 铁盐和铝盐含砷污泥 TCLP 方法浸出液中砷的浓度分别为 118 μ g/L 和 420 μ g/L,高于国家标准方法的 9.5 μ g/L 和 11.8 μ g/L,但两种方法测定的浸出毒性均低于危险废物浸出毒性的国家标准。普通硅酸盐水泥固化体的 TCLP 浸出液中砷浓度仅为污泥的 10% 左右,固化体的无侧限抗压强度分别为 3.25MPa 和 0.76MPa,可以满足堆放要求。掺入少量铁盐含砷污泥的路用基材强度提高 12% 左右。结论 给水处理中含砷污泥不属于具有浸出毒性的危险废物,水泥固化是处置含砷污泥的有效方法,将少量铁盐含砷污泥添加到路用基材中使含砷污泥得到了有效利用,又避免了可能出现的环境污染问题。

关键词:含砷污泥 浸出毒性 水泥固化 抗压强度 给水卫生

中图分类号:123.5

文献标识码:A

Study on the leaching toxicity and disposal method of arsenic-bearing sludge

LI Xiaobo, WU Shuibao, HU Baoan, GU Ping

School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: **Objective** To study the leaching toxicity of the ferric salt and aluminum salt containing arsenic-bearing sludge came from the high arsenic drinking water treated by coagulation/microfiltration process and its disposal method. **Methods** The Chinese standard method and TCLP method issued by USEPA were used to test the leaching toxicity of arsenic-bearing sludge and its Portland cement solidification tests were conducted. Minor ferric salt containing arsenic-bearing sludge was added into road-application concretes for its utilization. **Results** The arsenic concentrations in TCLP leaching solutions of ferric salt and aluminum sludge were 118 μ g/L and 420 μ g/L, respectively, which were higher than 9.5 μ g/L and 11.8 μ g/L of the Chinese standard method. However, all of them were less than identification standard for hazardous wastes of China. When arsenic-bearing sludge was solidified with cement, its leaching toxicity reduced about 90%. The unconfined compression strengths of solidification products were 3.25MPa and 0.76MPa which could meet the requirement for the landfill and sludge reclamation. The compression strengths of road-application concretes were upgraded about 12% when minor parts of ferric salt arsenic-bearing sludge was added. **Conclusion** Ferric salt and aluminum salt arsenic-bearing sludge do not belong to the hazardous waste with leaching toxicity. Cement solidification is an efficient method for the disposal of arsenic-bearing sludge. The mix of arsenic-bearing sludge with road-application concretes could provide a method for the efficient utilization of arsenic-bearing sludge. At the same time, the possible environmental problems should be avoided.

Key words: arsenic-bearing sludge, leaching toxicity, cement solidification, compression strength

混凝微滤工艺是去除高砷饮用水中砷的有效手段之一^[1~5]。在用混凝微滤工艺处理高砷饮用水的过程中,产生了高浓度的含砷污泥。由于砷的毒性极大^[6],这些污泥中砷的含量又非常高,因此,如果不妥善处理,极有可能对环境造成二次污染,重新危害人体健康^[7]。

本文以混凝微滤工艺处理高砷饮用水试验^[8]中所产生的含砷污泥为研究对象,脱水烘干后,采用中国国家标准固体废物浸出毒性浸出方法⁴/水平振荡法(GB5086.2-1997)和美国固体废物毒性浸出实验 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 方法^[9],评价了给水处理中产生的含砷污泥的浸出毒性,并对含砷污泥水泥固化的初步处置方法进行了研究。

基金项目:教育部天南大合作项目“水与废水的创新技术研究”

作者简介:李晓波,男,博士研究生

¹ 通讯作者

1 材料与方法

1.1 试验材料

含砷污泥:试验所用污泥是混凝微滤膜反应器处理自来水和砷酸钠配制的模拟高砷饮用水所产生的,混凝剂分别为 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,相应的污泥分别称为铁盐含砷污泥和铝盐含砷污泥。铁盐含砷污泥是处理 2094L 模拟高砷饮水后产生的,铝盐含砷污泥是处理 1992L 模拟高砷水产生的。模拟高砷饮用水中砷的浓度为 $100\mu\text{g/L}$,据地表水环境质量标准 GB3838-2002,该浓度值是饮用水水源水砷浓度的极限值,因此,

本文所研究的污泥中砷的含量是混凝微滤工艺处理高砷饮用水所产生的污泥中砷含量的最大值。取适量两种污泥于恒温 105℃ 烘干至恒重,用 X 射线能谱仪测定干污泥的主要化学成分见表 1。
固化材料:普通硅酸盐水泥(425[#]);普通建筑用河沙(烘干后过 100 目筛备用)。所用化学药剂均为分析纯。

表 1 含砷污泥中元素含量

Table 1 Content of elements in arsenic-bearing sludge										%
污泥	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	As
铁盐含砷污泥	8.18	51.38	— ⁽¹⁾	0.33	2.29	—	3.20	32.89	0.65	1.08
铝盐含砷污泥	5.27	60.19	0.34	29.01	2.02	0.67	0.79	1.66	—	0.05

注:(1)未检出。

1.2 试验方法

1.2.1 浸出毒性试验方法 干污泥及固化体的浸出毒性:按照固体废物毒性浸出中国国家标准方法(后文中简称“GB 浸出毒性”),取 5g 干污泥或固化体于 200ml 聚乙烯瓶中,加入 50ml 去离子水(液固质量比为 10:1),盖紧瓶盖后固定于恒温摇床上,25℃ 下振荡 8h,取下后用 0.45 μm 微孔滤膜抽滤,收集全部滤液即浸出液,测定浸出液中的砷和铁或铝。

干污泥及固化体的 TCLP 浸出毒性:采用美国 EPA SW-846(TCLP)毒性浸出实验方法^[9](后文中简称“TCLP 浸出毒性”),考虑到酸雨环境,采用 TCLP 实验方法更接近实际情况,这样也可以在更严格的条件下检验干污泥的浸出毒性及固化体的固化效果。浸提剂选择 pH 值为 (4.93 ± 0.05) 的醋酸/醋酸钠缓冲溶液(量取 5.7ml 的冰醋酸,加入 500ml 去离子水中,再加入 64.3ml 浓度为 1.0mol/L 的 NaOH,用去离子水稀释到 1L)。称取 5g 干污泥或固化体放入 200ml 聚乙烯瓶中,加入 100ml 的浸取剂(液固质量比为 20:1),盖紧瓶盖后固定在恒温摇床上,25℃ 下振荡 $(18 \pm 2)\text{h}$,取下后用 0.45 μm 微孔滤膜抽滤,收集全部滤液即为浸出液,测定浸出液中的砷和铁或铝。

1.2.2 含砷污泥的水泥固化 将烘干至恒重后的干污泥磨细至 100 目左右,然后再与其它物料混合制作固化块。为了消除其它来源的金属对测试结果的影响,固化处理用水为去离子水。按水泥:干污泥:河砂质量比为 2:1:2 的配比进行混合,再加适量去离子水搅拌均匀,注入固化容器中压制成型,空气中养护 1 天后脱模,置于 SHBY-90B 型混凝土标准养护箱中养护 28d。按前述方法测定其浸出毒性和抗压强度。

1.2.3 含砷污泥的初步利用 为了检验铁盐含砷污泥掺入路用基材使用的可能性,将不同数量的烘干后的铁盐含砷污泥与水泥(225g)、砂(425g)、去离子水(112.5g)混合、搅拌均匀,注入容积为 100mm×100mm×100mm 的固化容器中压制成型,空气中养护 1 天后脱模,置于标准养护箱中养护 28 天。按前述方法测定其浸出毒性和抗压强度。

1.3 检测方法

1.3.1 砷、铁和铝的检测 总砷:原子荧光法,北京海光 AFS-230E 原子荧光光度计;铁:原子吸收分光光度法,日立 180-80 偏振塞曼原子吸收光谱仪;铝:ICP-AES 法,美国 ICAP-9000(N+M)等离子体发射光谱仪;pH:直读法,Sartorius pp-15 精密

pH 计。

1.3.2 无侧限抗压强度的检测 将固化块置于测压仪上,逐渐增大压力,固化块出现裂纹时的瞬时压力即为固化块被压裂的压力。抗压强度 $R = P/A$,其中为固化块压裂时的瞬间压力(N);为固化块与测压仪的接触面积(m^2)^[10]。所用测压仪为无锡建筑材料仪器机械厂生产的 NYL-2000D 型压力试验机。

2 结果与讨论

2.1 含砷污泥的毒性

2.1.1 含砷污泥的 GB 浸出毒性 铁盐含砷污泥的浸出液中砷的浓度为 $9.5\mu\text{g/L}$,铁的浓度为 0.15mg/L ;铝盐含砷污泥浸出液中砷的浓度为 $11.8\mu\text{g/L}$,铝的浓度为 3.5mg/L 。两种污泥的浸出液中砷的浓度均大大低于限值 1.5mg/L ,按照中国危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别 GB5085.3-1996 的规定,混凝微滤高砷饮用水处理工艺所产生的含砷污泥不属于具有浸出毒性的危险废物。因此,可以认为,混凝微滤除砷工艺不会产生危险性废物,是安全的。

2.1.2 含砷污泥的 TCLP 浸出毒性 考虑到我国部分地区可能出现的酸雨环境,采用美国 EPA SW-846(TCLP)毒性浸出试验方法更接近酸雨环境时的实际情况。铁盐含砷污泥在酸性条件下的 TCLP 浸出液中砷的浓度为 $118\mu\text{g/L}$,铁的浓度为 0.28mg/L ;铝盐含砷污泥砷的 TCLP 浸出浓度为 $420\mu\text{g/L}$,铝的浸出浓度为 56.1mg/L 。两种浸出液中砷的浓度也均小于限值 1.5mg/L 。因此,即使在酸雨环境中,两种含砷污泥也是安全的,不会对环境造成危害,说明混凝微滤除砷工艺也可用于可能出现酸雨的地区的饮用水除砷。

从上述结果可以看出,含砷污泥的浸出毒性与混凝剂的种类有关。铁盐含砷污泥中砷的含量远高于铝盐含砷污泥,但浸出毒性却小于后者。对比两种毒性浸出方法的试验结果,可以发现,TCLP 方法浸出液中砷的浓度更高,说明浸出液的 pH 值对砷的浸出有较大影响。同时,铝盐含砷污泥浸出液中砷浓度的增长幅度大于铁盐含砷污泥,反映出硫酸铝混凝对砷的固定能力小于铁盐,铝盐含砷污泥中砷的浸出也更容易受到浸出液 pH 值的影响。因此,考虑到固体废物的处置等因素,应优先选用铁盐混凝微滤工艺。

2.2 含砷污泥的水泥固化效果

铁盐和铝盐混凝微滤工艺处理高砷饮用水所产生的含砷污泥虽然不具有急性浸出毒性,然而,由于砷的毒性极大,为了消除人们对含砷污泥的恐惧心理及极端条件下出现砷浸出的可能性,对含砷污泥进行固化处理是必要的。我国高砷饮用水分布区多数为偏僻、落后地区^[11~13],考虑到固化材料的易得性和廉价性,固化剂选用普通硅酸盐水泥。

2.2.1 水泥固化体的浸出毒性 按前述实验方法对含砷污泥进行固化处理,水泥固化体的 CB 浸出毒性及 TCLP 浸出毒性实验结果见表 1。为了便于比较固化效果,含砷污泥的毒性浸出实验结果也同时列入表中。

由表 2 可知,含砷污泥水泥固化后,固化体的 CB 浸出毒性略有降低,但幅度不大,而 TCLP 浸出毒性大大下降,仅为固化前的 10.2 % 和 9.5 %,水泥固化的效果非常明显。TCLP 浸出毒性的下降幅度远远大于浸出毒性,说明 TCLP 方法能够更好地反映水泥固化的处理效果,试验方法更加合理。此外,上述结果也表明,尤其是对于可能出现酸性环境的地区,含砷污泥的水泥固化更是十分必要的,可以大大减少砷的泄漏。从两种污泥的固化效果来看,铝盐污泥的固化效果更为明显,再次反映出铝盐与砷结合的牢固程度不如铁盐,铝盐含砷污泥的水泥固化的必要性更大。

铝盐含砷污泥水泥固化体的 TCLP 浸出液中铝的浓度为 14.6mg/L,仅为固化前的 26.0 %。表明水泥固化在固定砷的同时,也大大减少了铝的浸出,降低了铝对环境的危害。

表 2 水泥固化体及干污泥的浸出毒性
Table 2 Leaching toxicity of the untreated and cement treated sludge

砷的浓度来源	μg/L			
	铁盐含砷污泥	铁盐固化体	铝盐污泥	铝盐固化体
CB 浸出液	9.5	8.7	11.8	9.1
TCLP 浸出液中	118	12	420	40

2.2.2 水泥固化体的抗压强度 含砷污泥水泥固化后最终形成的固化块,不论是堆存或是再利用,都应具有足够的强度。工程中,固化污泥能否达到填埋或资源化利用的标准可通过其无侧限抗压强度来反映^[14]。根据赵乐军等的研究结果,当污泥进行混合填埋时其抗剪强度要达到 25kPa,即无侧限抗压强度要达到 50 kPa^[15]。测定结果表明,铁盐含砷污泥固化体的无侧限抗压强度为 3.25MPa,铝盐为 0.76MPa,均远大于 50kPa,完全可以满足填埋要求。

2.3 铁盐含砷污泥的路用性能

含砷污泥不属于危险性废物,可以考虑废物利用,以减少堆放或填埋量。按前述实验方法,将不同比例的铁盐含砷污泥掺入路用基材,所形成的固化体的浸出毒性及抗压强度与含砷污泥的掺入量有关。

2.3.1 含砷路用基材的浸出毒性 由表 3 可以看出,含砷污泥的掺入比例对路用基材固化体的 CB 浸出毒性和 TCLP 浸出毒性影响不大,两种毒性的最大值不超过 10μg/L,这与含砷污泥的掺入量较少有关。即使掺入量最大的 4 号固化体,其掺入的污泥质量也仅为总质量的 0.45 %,仅有的少量砷被牢牢固定在固化体内,很少能渗出。浸出毒性试验结果表明,掺入了含砷污泥的路用基材十分安全,作为市政道路的附属设施材料作用时,不会带来负面影响。

2.3.2 含砷路用基材的抗压强度 由四块固化体的抗压强度变化情况可以看出,当含砷污泥掺入量较少时,路用基材的强度有所升高,比没有掺入含砷污泥的基材的强度增大 12 % 左右,这可能与含砷污泥中铁的含量很大有关,其详细机理有待深入研究。当含砷污泥的掺入量过大时,固化体的抗压强度反而有所降低,4 号固化体的抗压强度比没有掺入含砷污泥的 1 号固化体下降了 15 % 左右。

表 3 含砷路用基材的浸出毒性及抗压强度
Table 3 Leaching toxicity and compressive strength of arsenic-bearing road-application concretes

固化体编号	掺入污泥质量(g)	CB 浸出液中砷的浓度(μg/L)	TCLP 浸出液中砷的浓度(μg/L)	抗压强度(MPa)
1	0	—	—	43.7
2	0.88	0	0	49.3
3	1.76	6.4	7.6	49.0
4	3.52	7.5	8.3	37.0

抗压强度试验结果证明,掺入少量铁盐含砷污泥的路用基材的强度较高,28d 强度最高可达 49.3MPa,应用于修筑道路基层强度大,可减少路面总厚度约 10 %,其力学性能完全满足市政道路建设的要求。

3 结论

按照 GB5085.3-1996 的规定,混凝微滤除砷工艺所产生的铁盐和铝盐含砷污泥不属于具有浸出毒性的危险废物,其 TCLP 方法浸出液中砷浓度更高。

铝盐与砷结合的牢固程度不如铁盐,铝盐含砷污泥的浸出毒性高于铁盐含砷污泥,水泥固化是减少含砷污泥浸出毒性的有效方法,固化体 TCLP 浸出液中砷的浓度仅为污泥的 10 % 左右,固化体的强度可以满足堆放要求。

掺入少量铁盐含砷污泥可使路用基材强度提高约 10 %,其力学性能完全满足市政道路建设的要求,可作为市政道路附属设施材料使用,使含砷污泥得到了有效利用,避免了含砷有毒废物的排放。

参考文献

1 GHUREY G, CLIFFORD D, TRIPP A. Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater[J]. J American Water Works Association, 2004, 96(4) :143-152.

2 CHWIRKA J D, COLVIN C, COMEZ J D, et al. Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process [J]. J American Water Works Association, 2004, 96(3) :106-114.

3 李晓波,胡保安,顾平. 压力驱动膜技术在饮用水除砷中的应用[J]. 卫生研究, 2007, 36(3) :395-398.

4 WLCKRAMASINGHE S R, BINBING H, ZIMBRON J, et al. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwater from the United States and Bangladesh [J]. Desalination, 2004, 169 (3) :231-244.

5 BRANDHUBER P, AMY G. Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water[J]. Desalination, 1998, 117(1-3) :1-10.

6 CHEN Y C, GUO Y L, SU H J, et al. Arsenic methylation and skin cancer risk in southwestern taiwan[J]. J Occupied Environmental Med, 2003, 45(3) :241-248.

软骨保护剂对 Hartley 豚鼠软骨组织和血清蛋白多糖的影响

肖萍 董妙珠¹ 洪新宇¹ 王宁¹ 孙宇立¹ 仲伟鉴¹ 周志俊²

复旦大学公共卫生学院 教育部公共卫生安全重点实验室,上海 200032

摘要:目的 观察软骨保护剂氨基葡萄糖(GS)和硫酸软骨素(CS)对原发性骨关节炎(OA)模型雌性 Hartley 豚鼠膝关节软骨组织结构、组织成分以及血清中蛋白多糖含量的影响。方法 120 只 2 月龄雌性 Hartley 豚鼠,随机分为三个试验组和一个空白对照组。三个试验组分别为:1g/kg bw GS 组,0.5g/kg bw CS 组,GS 1g/kg bw + CS 0.5g/kg bw 联合使用组和蒸馏水对照组。自由饮水给予受试物,连续 5 个月。分别于给药前,给药 1 个月、2 个月、3 个月、4 个月和 5 个月后,每组各取 5 只动物膝关节进行组织病理学(HE 染色)和组织化学(PAS、Alcian Blue、和 Mallory 染色)检查以及血清蛋白多糖含量的检测。结果 病理及组化检查:对照组在实验开始 1 个月后软骨组织病理积分即不断增高;GS 组在给药三个月后才开始上升;CS 组在给药的 5 个月中病理积分增高缓慢,仅第 4 个月上升较明显。联合使用组在给药的 5 个月中病理积分一直没有增高,并且给药 5 个月后的病理积分显著低于同组给药前期的积分。血清蛋白多糖含量:给药 4 个月后,GS 组,CS 组和联合使用组血清中蛋白多糖含量下降减少,与各自同期对照组相比差异均有显著性($P < 0.05$)。结论 氨基葡萄糖和硫酸软骨素对豚鼠原发性软骨组织退化的发生、发展,以及血清蛋白多糖含量的下降均有延缓及抑制作用。并且以两者的联合作用最强,显现出一定的修复作用。

关键词:氨基葡萄糖 硫酸软骨素 Hartley 豚鼠 软骨组织 蛋白多糖

中图分类号:R681 Q53

文献标识码:A

Effect of cartilage protective agents on histopathological, histochemical features of articular cartilage and serum level of aggrecan in Hartley guinea pigs

XIAO Ping, DONG Miao-zhu, HONG Xinyu, WANG Ning, et al.

School of Public Health, Fudan University, Key Lab. of Public Health Safety, Ministry of Education, Shanghai 200032, China

Abstract: **Objective** To observe the effect of glucosamine (GS) and chondroitin sulfate (CS) on histopathological, histochemical features of articular cartilage and on the aggrecan serum level in Hartley guinea pigs: a kind of primary OA animal model. **Methods** 120 female Hartley guinea pigs aged 2 months were randomly divided into 3 test groups and a

- 7 APLEYARD S J, ANGELONI J, WATKINS R. Arsenic-rich groundwater in an urban area experiencing drought and increasing population density, Perth, Australia [J]. Applied Geochem, 2006, 21 (1): 83-97.
- 8 李晓波, 吴水波, 顾平. 铁盐和铝盐混凝微滤工艺除 As(V) 的比较研究[J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2198-2202.
- 9 USEPA. Method 1311 SW-846 test methods for evaluating solid waste: physical/chemical methods [M]. Washington DC: Governmental Printing Office, 1986.
- 10 冯吉利, 屈撑国, 麻妙锋. 水泥基材固化含油污泥的析出性能[J]. 能源环境保护, 2005, 19(1): 40-42.
- 11 ZHU C S, BAI G L, LIU X L, et al. Screening high-fluoride and high-arsenic drinking waters and surveying endemic fluorosis and arsenism in Shanxi province in western China [J]. Water Res, 2006, 40 (16): 3015-3022.
- 12 金银龙, 梁超轲, 何公理 等. 中国地方性砷中毒分布调查(总报告)[J]. 卫生研究, 2003, 32(6): 519-540.
- 13 张德利, 王正辉, 张向东. 山西省砷中毒重点病区饮水含砷量及病情调查[J]. 中国地方病学杂志, 2006, 25(1): 67-69.
- 14 李磊, 朱伟, 林城. 骨架构建法进行污泥固化处理的试验研究[J]. 中国给水排水, 2005, 21(6): 41-43.
- 15 赵乐军, 戴树桂, 辜显华. 污泥填埋技术应用进展[J]. 中国给水排水, 2004, 20(4): 27-30.

作者简介:肖萍,女,博士研究生,副主任医师,研究方向:化学物安全性及生物效应评价,现工作单位:上海市疾病预防控制中心毒理室, E-mail: pxiao@scdc.sh.cn

1 上海市疾病预防控制中心

2 通讯作者

收稿日期:2007-06-20