

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017091404

钟振宇, 王祥, 陈灿, 等. 硝酸辅助超声作用强化污泥中 Cd 和 As 的沥出[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1351-1361.

ZHONG Zhenyu, WANG Xiang, CHEN Can, et al. Enhanced cadmium and arsenic leaching from sludge by ultrasound assisted by nitric acid[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1351-1361.

硝酸辅助超声作用强化污泥中 Cd 和 As 的沥出*

钟振宇^{1**} 王 祥^{1,2} 陈 灿¹ 李小明²

(1. 湖南省环境保护科学研究院, 长沙, 410042; 2. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙, 410082)

摘 要 利用硝酸辅助超声强化污泥中 Cd、As 沥出实现污泥的农. 研究结果表明, 在 $1.6 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$ 超声 30 min 条件下, 污泥中 Cd 的溶出率高达 53.72%; 在 $1.2 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$ 超声 30 min 条件下, 污泥中 As 的溶出率高达 58.63%, 污泥中镉和砷的含量由 $6.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $91.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别降低至 $4.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $54.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸辅助下, 污泥中 Cd 和 As 的含量进一步降至 $4.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $48.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 完全满足我国农用污泥中污染物控制标准要求 ($\text{Cd} \leq 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{As} \leq 75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 硝酸辅助低频超声处理后, 污泥中交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态镉和砷含量明显下降, 有机物结合态和残渣态镉和砷含量显著升高. 结果表明, 硝酸辅助低频超声可以使污泥中镉和砷高效沥出, 实现污泥安全农.

关键词 污泥, 镉, 砷, 形态.

Enhanced cadmium and arsenic leaching from sludge by ultrasound assisted by nitric acid

ZHONG Zhenyu^{1**} WANG Xiang^{1,2} CHEN Can¹ LI Xiaoming²

(1. Huan Research Academy of Environment Science, Changsha, 410042, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China)

Abstract: Ultrasound assisted by nitric acid was applied to enhance the leaching of Cd and As from sludge to realize the agricultural use of sludge. Results demonstrated that the highest dissolution rates of Cd and As from sludge reached 53.72% and 58.63% respectively under the conditions of $1.6 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}/30 \text{ min}$ and $1.2 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}/30 \text{ min}$. Meanwhile, the contents of Cd and As in dry sludge were reduced from $6.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $91.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $4.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $54.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. With the assistance of nitric acid ($0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), the contents of Cd and As in dry sludge were further reduced to $4.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $48.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, which fully met the control standards for pollutants in agricultural sludge in China ($\text{Cd} \leq 5 \text{ mg/kg}$, $\text{As} \leq 75 \text{ mg/kg}$). Meanwhile, the contents of exchangeable, bound to carbonates and bound to Fe/Mn oxides for Cd and As declined significantly, while the organic bound and residue bound were increased. The above results show that the ultrasound assisted by nitric acid can efficiently leach Cd and As from sludge and realize a safe use of sludge in agriculture.

Keywords: sludge, cadmium, arsenic, speciation.

2017 年 9 月 14 日收稿 (Received: September 14, 2017).

* 湖南省科技厅重点项目 (2015CK3007) 资助.

Supported by the Key Project of Hunan Provincial Science and Technology Department (2015CK3007).

** 通讯联系人, Tel: 13507436319, E-mail: 527865578@qq.com

Corresponding author, Tel: 13507436319, E-mail: 527865578@qq.com

随着我国污水处理能力的逐年提高,污泥产生量也随之攀升^[1].目前我国城市污水处理厂每年产生污泥量约为 20 万吨,以湿污泥计为 380 万—550 万吨^[2].剩余污泥不仅会污染土壤和水体,破坏食物链,威胁生态的平衡^[3],而且会累积污染物^[4-5],其安全处置是目前面临的一个主要环境问题^[6].剩余污泥常见的处置方法有填埋、焚烧和土地利用^[7].焚烧和填埋会产生明显的环境问题^[8].污泥中含有丰富氮、磷和有机质等^[9],土地利用是污泥处置最合理的方法.然而,污泥中重金属问题制约着污泥的利用^[6,10].目前污泥中重金属去除的方法主要包括:化学萃取^[11]、热处理^[12]、生物处理^[13]以及离子交换^[14].其中化学萃取因其萃取效率高和萃取时间短而备受关注.然而化学萃取普遍需要投加大量的酸化剂来酸化污泥降低污泥 pH 值,在处理后期又要投加碱液来中和淋出液中的酸和酸化污泥,所以这种方法存在着处理成本相对较高的缺点.然而将其与其它的污泥重金属移除技术联合使用,则既可发挥化学方法高效快速的优势,又可以减少其用量.

超声处理具有反应条件温和、无污染、易操作、成本低等优势,近些年来已被运用到污泥重金属的去除.污泥的重金属很容易受环境条件的影响,比如 pH、氧化还原电位、温度等^[15-16].超声作用通过改变污泥的理化特性,从而改变重金属在固-液两相之间的分配和形态间的变化.有关超声去除污泥中重金属的研究主要集中在以下两个方面:超声辅助化学药剂去除污泥中的重金属^[17-18];单独超声对污泥中重金属溶出的影响^[19].邓金川等^[20]研究表明,超声能加强有机酸对重金属的去除率;陈汉龙等^[21]利用超声去除农用污泥中的重金属,发现当超声时间为 30 min 时,Cu、Zn、Ni、Pb 的总的析出率分别为 52.7%、44.7%、23.6%、71%;万甜^[22]通过静态实验的方法研究了 SBR 工艺中活性污泥在超声波溶胞过程中重金属的变化特性,分析了污泥中 8 种典型重金属(As、Zn、Ni、Cd、Cr、Cu、Pb 和 Hg)的污泥固-液两相的再分配,结果表明,超声溶胞作用能有效破坏污泥絮体,释放重金属.上述研究结果表明,超声处理或辅助处理可以有效促进污泥中重金属的浸出,但未曾有研究用硝酸联合超声使污泥中同时超标的 Cd 和 As 的含量降低到一个可以安全利用的水平,并分析污泥中 Cd 和 As 处理前后形态的变化.

本研究通过在低频(21 KHz)超声条件下,研究不同超声条件以及硝酸辅助超声对污泥中 Cd、As 含量的变化,并通过对溶出率和元素形态进行分析解释其对污泥中 Cd 和 As 的去除原理,同时进行一定的经济性分析,以期污泥安全农用提供科学依据和技术支持.

1 材料与方 法 (Materials and methods)

1.1 实验污泥

实验所用的污泥取自湖南省湘潭市其污水处理厂的回流污泥泵房.污泥在实验室重力自然沉降 24 h 后贮藏在 4 ℃ 的冰箱待用.

1.2 实验设计

1.2.1 超声功率密度对污泥中 Cd 和 As 沥出特性的影响

分次量取 500 mL 的污泥置于超声波细胞粉碎仪中进行实验.实验过程中超声探头处于污泥液面 1 cm 处左右,设定仪器连续超声时间 1 s 然后停止 1 s,如此反复.Zhang 等^[23]研究表明,连续超声 15 min 污泥的破解效果最好,因此本实验设定总超声时间为 30 min;龙腾锐等^[24]研究发现,21kHz 是污泥破碎的最佳超声频率,因此超声频率设定为 21KHz.超声功率密度设置如下梯度:0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.4 W·mL⁻¹.超声后泥水混合液在转速为 4000 r·min⁻¹下离心 30 min,取上清液测定 Cd、As 以及总有机碳浓度,取沉淀部分分析污泥的总固体悬浮物浓度、Cd 和 As 的含量及形态分布;计算出超声过程中 Cd、As 的溶出率以及固相物质的溶解率.超声过程中 Cd、As 溶出率和固相污泥的溶解率的计算如下:

S_i : 某种重金属溶出率,表示超声波溶胞过程中污泥重金属的溶出程度

$$S_i(\%) = (C_1 - C_0) \times V / M_i \times 100\% \tag{1}$$

式中, M_i 为污泥中某种重金属的总质量(mg); C_0 为未处理污泥混合液上清液中某种重金属的浓度(mg·L⁻¹); C_1 为超声波溶胞过程中污泥混合液上清液中某种重金属的浓度(mg·L⁻¹); V 为污泥的体积(L).

S_{TS} : 固相物质溶解率,表示污泥总固体物质在超声溶胞过程中的减少量;

$$S_{TS}(\%) = (TSS_0 - TSS) / TSS_0 \times 100\%$$

(2)

式中,TSS₀为未处理污泥总固体悬浮物浓度(mg·L⁻¹);TSS 为经过超声溶胞破解后的污泥总固体悬浮物浓度(mg·L⁻¹).

1.2.2 超声时间对污泥中 Cd 和 As 沥出特性的影响

分次定量量取 500 mL 的污泥置于超声波细胞粉碎仪中进行实验.实验过程中超声探头处于污泥液面 1 cm 处左右,设定仪器连续超声时间 1 s 然后停止 1 s,如此反复.根据前面的研究,选取最适宜的超声功率密度,总超声时间设定如下时间梯度:5、10、15、20、30、45 min,其它的实验步骤和测试项目与 1.2.1 节一致.

1.2.3 硝酸辅助超声沥出污泥中 Cd 和 As

本实验是在固定超声条件(最优的超声功率密度和超声时间)下,通过改变硝酸的浓度来研究硝酸辅助超声去除污泥中的重金属.硝酸的浓度设定如下浓度梯度:0、0.005、0.02、0.04、0.06、0.10、0.20 mol·L⁻¹.处理后的泥水混合液在转速为 4000 r·min⁻¹下离心 30 min,然后将污泥在鼓风干燥箱中低温干燥,最后将干污泥磨碎过筛测定 Cd、As 的含量及形态分布.

1.3 分析方法

含水率、有机物、总悬浮颗粒物、总有机碳采用城市污水处理厂污泥检测方法^[25]所规定的方法测定,pH 用 pHs-3C 测定.干污泥中 Cd 测定采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄四酸电热板消解,总 As 采用水浴消解^[26],然后用 ICP-OES(Optima5300)测定.污泥的速效氮采用碱解扩散法测定;速效磷采用钼锑抗比色法测定;速效钾采用 NH₄OAc 浸提-火焰光度法测定.上清液中 Cd、As 用 ICP-MS(NexION300Q)测定.污泥形貌分析采用扫描电子显微镜(Quanta 250 FEG)分析.

1.4 重金属形态分析

重金属的形态用 Terrier 连续提取法^[27]提取.F1(可交换态):称取污泥样品 1g 加入离心管中,再加入 10 mL 浓度为 1.0 mol·mL⁻¹的 MgCl₂(pH=7.0),室温下震荡 1h(220 r·min⁻¹),离心分离;F2(碳酸盐结合态):可交换态提取后的残渣,再加入 10mL 浓度为 1.0mol·mL⁻¹ NaOAc(用 HOAc 调 pH 5.0),室温下震荡 5 h(220 r·min⁻¹),离心分离;F3(铁锰氧化物结合态):碳酸盐结合态提取后的残渣,加入 20 mL 浓度为 0.04 mol·mL⁻¹盐酸羟胺溶液,96±3 ℃水浴提取 6h,间歇搅拌,离心分离;F4(有机结合态):铁锰化合物结合态提取后的残渣,先加入 3 mL 浓度为 0.02 mol·mL⁻¹ HNO₃和 5 mL 浓度为 30% H₂O₂,85 ℃水浴提取 2h;再加入 5 mL 浓度为 30% H₂O₂,85 ℃水浴提取 3 h;F5(残渣态):有机结合态提取后的残渣,取出用 HF-HNO₃-HClO₄消解,离心分离.

2 结果和讨论(Results and discussion)

2.1 污泥的基本性质

污泥的基本性质见表 1,污泥中各金属的含量见表 2.由表 2 可知,Cd 和 As 超出了我国农用污泥中污染物控制标准^[28],因此本实验只考虑 Cd 和 As.用 Terrier 五步连续萃取法,分析了污泥中各种形态的 Cd 和 As,它们的含量如图 1 所示.

表 1 污泥的基本性质
Table 1 Basic properties of sewage sludge

pH	含水率 Water ratio /%	总固体悬浮物浓度 Total solids suspended concentration/ (mg·L ⁻¹)	有机物 Organic matter/%
6.35	98.14	20 500	34.52

从图 1 可知,Cd 和 As 主要以可交换态和碳酸盐结合态存在于污泥中,分别占 Cd 和 As 总量的 61.35%和 63.71%.Riffaldi^[29]和涂剑成^[17]的研究表明泥污中 Cd 主要以交换态和碳酸盐结合态存在,与本研究结果一致.

2.2 超声功率密度对污泥中 Cd 和 As 沥出的影响

由图 2(a) 可知,超声可以使污泥中 Cd 和 As 浸出.超声空化作用破坏污泥自身的结构组成以及残留的细胞壁释放一些胞内物质,可以明显改变混合液体中的溶解态和颗粒态物质的特性,因而解吸了附着在污泥颗粒表面的结合态重金属离子而成为游离态,提高了重金属的移除率.

表 2 污泥中重金属的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Contents of heavy metals in sewage sludge

	Cr	Cu	Pb	Cd	As	Ni	Zn	Hg
原污泥 Raw sludge	115.23	190.45	83.99	6.80	91.13	41.46	289.96	1.18
农用污泥标准 Agricultural sludge standard $\text{pH}<6.5$	600	250	300	5	75	100	500	5
农用污泥标准 Agricultural sludge standard $\text{pH}\geq 6.5$	1 000	500	1 000	20	75	200	1 000	15

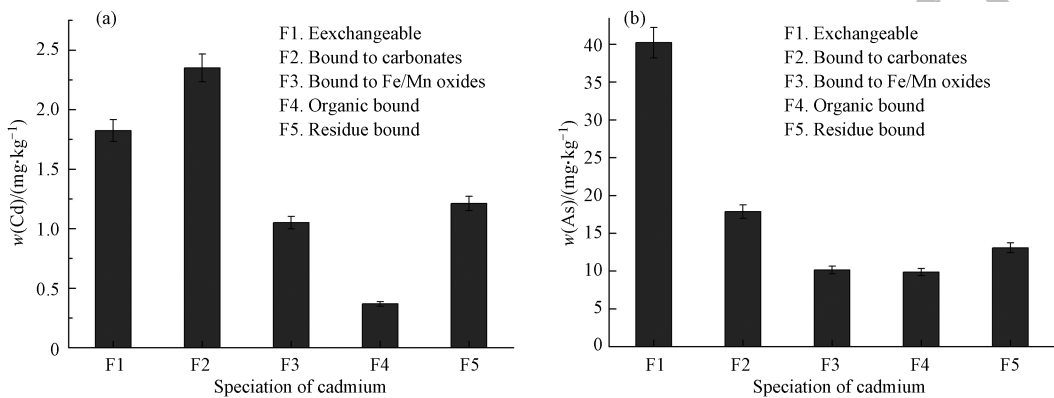


图 1 干污泥中镉和砷赋存形态分布 (a. 镉, b. 砷)
Fig.1 Chemical fractions of cadmium and arsenic in dry sewage sludge(a. Cd, b. As)

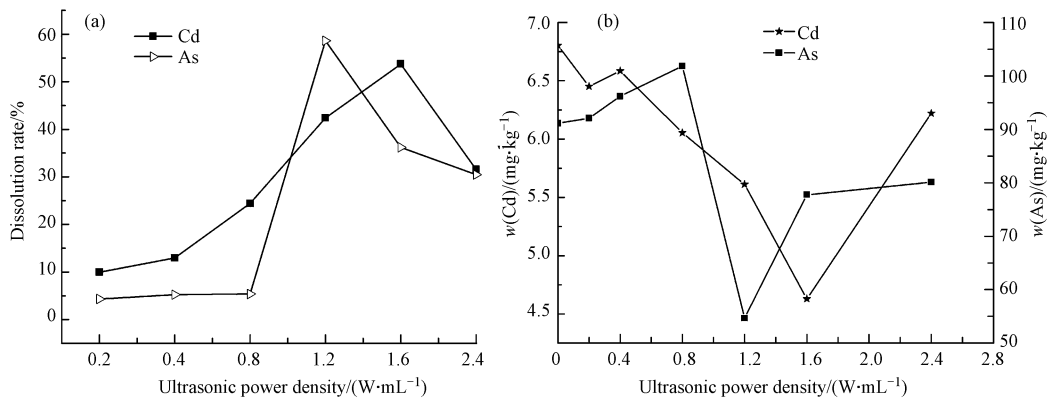


图 2 超声功率密度对污泥镉和砷浸出的影响
(a. 溶出率, b. 重金属浓度)
Fig.2 Effect of ultrasonic power density on removal of cadmium and arsenic from sewage sludge
(a. Dissolution, b. Contents of heavy meetals)

污泥中 Cd、As 的溶出率随超声功率密度的增大呈现先增后减的趋势.超声功率密度在 0.2—1.6 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 变化时, Cd 的溶出率逐渐升高, 在 1.6 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 达到最大, 其值为 53.72%. 当超声功率密度超过 1.6 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$, Cd 的溶出率不升反而下降, 在 2.4 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时其溶出率为 31.55%. As 的溶出率在超声功率密度为 0.2—0.8 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时很小, 5% 左右; 当超声功率密度超过 0.8 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 后, 其溶出率急剧地升高, 在 1.2 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 达到顶峰, 溶出率为 58.63%. 超声功率密度超过 1.2 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 后, As 的溶出率又逐渐地降低. 根据 Tessier 连续提取法, 可以将重金属分为 5 种形态, 前 2 种形态 (F1、F2) 为不稳定态, 而后 3 种

(F3、F4、F5)为稳定态^[30].不稳定态的金属与污泥间的结合力不够牢固,在超声过程中由于 pH, 氧化还原电位等化学环境的变化,不稳定态的重金属容易溶出.由图 1 可知,污泥中 Cd 和 As 不稳定态的比例很高,这就解释了 Cd 和 As 的高溶出率.但由实验可知,超声时间为 30min,超声功率密度只有达到某一值时 Cd、As 才大量溶出,这个值称作为“超声功率阈”.低于其阈值,金属的溶出率很小.不同的金属其超声功率阈不同,对 Cd 来说,其阈值是 0.4—0.8 W·mL⁻¹,对于 As 来说,其阈值是 0.8 W·mL⁻¹.这与不同重金属自身在污泥中的绝对含量以及各种形态分布有关.Cd 和 As 在低超声功率密度下溶出率低的原因是:一部分重金属与污泥表面结合,它们间存在着范德化瓦斯力的约束,低的超声功率密度,空穴效应产生的空气泡少,空气泡在形成与破裂的过程产生剪切力小,只能将少量的重金属释放到液相.增大超声功率密度空穴效应增强,不仅可以使污泥表面的重金属脱落,同时絮凝体破碎使细胞内物质大量释放(由表 3 中 TOC 的浓度变化看出),该过程伴随着重金属的释放.另外,胞内物质中所释放的其它大分子类物质也可能成为游离态重金属的再次吸附的重要结合因子,也从某种程度上提高了重金属的溶出率.相关研究表明^[31-32],当超声功率密度达到一定值时,声波膨胀相中的空气泡会增大过快,导致在声波压缩相中的空气泡来不及破裂,液体的空穴效应减弱,故超声功率密度达到一定的值后,Cd 和 As 的溶出率随超声功率密度的升高而下降.

表 3 超声功率密度对污泥固-液两相的影响
Table 3 Effect of ultrasonic power density on solid-liquid phase of sludge

超声功率密度 Ultrasonic power density/ (W·mL ⁻¹)	污泥总固体悬浮物浓度 Total solids suspended concentration/ (mg·L ⁻¹)	固相物质溶解率 Solubility of solid phase material/%	总有机碳 Total organic carbon/ (mg·L ⁻¹)
0.2	18 624	9.15	542
0.4	17 827	13.04	685
0.8	17 659	13.86	762
1.2	15 892	22.48	1 700
1.6	15 672	23.55	2 080
2.4	15 658	23.62	2 140

由图 2(b)可知,干污泥中 Cd 的含量随着超声功率密度的增加呈现先降后升的趋势;而 As 则先升高然后降低最后又升高.干污泥中的 Cd 和 As 含量在它们各自最大溶出率的超声条件下达到最低.在超声功率密度为 0.2 W·mL⁻¹时,干污泥中 Cd、As 含量出现相反的变化趋势:Cd 含量下降,As 含量升高.超声过程中不仅重金属释放到液相,而且伴随着污泥絮凝体破碎.超声功率密度为 0.2 W·mL⁻¹时,由表 3 可知,固相物质溶解率为 9.15%,大于 As 的溶出率(4.32%)小于 Cd 的溶出率(9.94%),万甜^[22]研究表明,当污泥固相物质溶解率大于其金属溶出率时,污泥中该重金属含量升高.因此干污泥中 Cd 的含量下降而 As 的含量升高.随着超声功率密度的增大,固相物质溶解率增大(由表 3 可知),而 Cd 和 As 的溶出率并没有明显的增大,因此 Cd 和 As 在污泥中的含量增大.当超声功率密度超过 0.8 W·mL⁻¹,污泥中的 Cd 和 As 的溶出率急剧地升高,即使固相物质溶解率也增大,但溶出率较大,故出现干污泥中的 Cd 和 As 含量逐渐降低.干污泥中 Cd 和 As 的含量分别在超声功率密度为 1.6 W·mL⁻¹、1.2 W·mL⁻¹时降到最低,其值分别为 4.63 mg·kg⁻¹和 54.66 mg·kg⁻¹.当超声功率密度增大到一定值时,固相物质溶解率基本不变(由表 3 可知,在 23%左右),而 Cd 和 As 的溶出率降低,且固相物质溶解率大,这就使得污泥中的 Cd 和 As 含量升高,但仍小于原污泥的含量.

2.3 超声时间对污泥中 Cd 和 As 沥出的影响

由 2.2 可知,超声功率密度 1.6 W·mL⁻¹、1.2 W·mL⁻¹分别是 Cd、As 浸出的最优条件,但无论是在 1.6 W·mL⁻¹还是 1.2 W·mL⁻¹条件下都无法使干污泥中 Cd 和 As 的含量同时降低到污泥农用标准以下.相比较于 1.6 W·mL⁻¹,1.2 W·mL⁻¹条件下 Cd 和 As 的总含量下降更多,且能量输入更少,因此选择 1.2 W·mL⁻¹的超声功率密度进行实验.

由图 3(a)可知,Cd、As 的溶出率随超声时间的延长呈增加的趋势.超声时间越长,能量输入越多,破坏污泥与重金属结合的能力也越强,释放的重金属离子也就越多.超声时间短,超声过程中形成的空气

泡来不及完全破裂,而延长超声时间不会出现这种情况,可使更多的重金属溶出.超声过程中干污泥中 Cd、As 含量有明显的降低,这主要是超声过程中 Cd、As 大量溶出的结果.

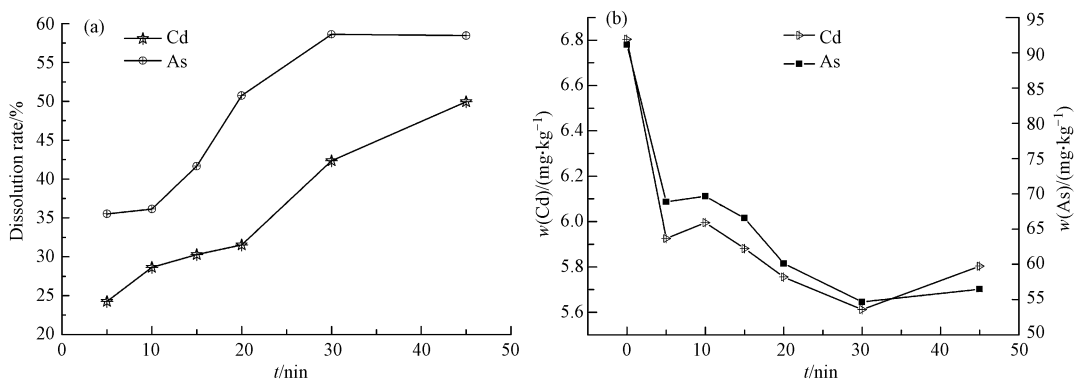


图3 超声时间对污泥中镉和砷浸出的影响
(a. 溶出率, b. 重金属含量)

Fig.3 Effect of ultrasonic duration on the removal of cadmium and arsenic from sludge
(a.Dissolution, b. Contents of heavy metals)

超声时间在 5—20 min 变化时,Cd 的溶出率随时间的延长缓慢地上升(溶出率由 24.25% 上升到 31.53%);超过 20 min 后,Cd 的溶出率迅速升高,超声时间为 45 min 时 Cd 的溶出率达到最大 (49.95%).与污泥表面结合的 Cd,需要一定的能量才能使它们之间的键断裂,短时间的超声输入的能量有限,故 Cd 的溶出率也就不高.当超声时间超过 20 min 时,Cd 的溶出率迅速增加.由表 4 的 TOC 含量变化来看,当超声时间超过 20 min,污泥絮凝体急剧破裂,释放大量的胞内物质,使 TOC 的含量迅速升高,胞内物质溶出的过程也伴随着重金属的溶出,同时附着在污泥表面的重金属也大量释放到液相,故重金属的溶出率升高.由图 3(a)可知,超声时间在 5—10 min 变化时,虽然 As 的溶出率上升不明显,但其溶出率在超声 5 min 时已达到 35.53%,这可能是因为可交换态 As 含量比较高(高达44.12%).可交换态的 As 在环境中的活动性比较大,超声的过程污泥的理化性质发生改变,导致其在污泥固-液两相的重新分配;超声时间超过 10 min,As 的溶出率几乎呈线性增加,在超声 30 min 时 As 的溶出率达到最大 (58.63%);继续延长超声时间,As 的溶出率基本保持不变.随着超声时间的延长,超声过程中产生的空气泡越来越多,形成强大的作用力将污泥撕裂,从而释放更多的 As.当超声时间越长,污泥中细颗粒的比例越高,细小的颗粒又重新聚集成更大、结合更紧密的团块,这使得污泥的破碎难度加大.由图 4 超声前后污泥的电镜扫描图可知,超声后污泥表面细小颗粒聚集成更加紧密的团状.超声时间在 5—45 min 变化时,污泥总固体的浓度由 19221 mg·L⁻¹下降到 15672 mg·L⁻¹,Cd 的溶出率达到阈值而 As 没有达到,这可能是溶出的 Cd 与溶胞产生的有机物形成络合物重新吸附在土壤的表面,溶出和吸附达到平衡,而 As 与有机物形成的络合物由于空间位阻和表面电荷等因素不可能被固相表面吸附,从而被滞留在溶解相^[33-35].

表 4 超声时间对污泥固-液两相的影响

Table 4 Effect of ultrasonic duration on solid-liquid phase of sludge

超声时间 Ultrasonic power density/ (W·mL ⁻¹)	污泥总固体悬浮物浓度 Total solids suspended concentration/ (mg·L ⁻¹)	固相物质溶解率 Solubility of solid phase material/%	总有机碳 Total organic carbon/ (mg·L ⁻¹)
5	19221	6.24	386
10	18323	10.62	624
20	18202	11.24	706
30	15892	22.48	1700
45	15672	23.55	2080

由图 3(b)可知,超声时间为 5 min 时,干污泥中 Cd 和 As 的含量与原污泥相比有大幅度的下降,这是因为超声使污泥表面的 Cd 和 As 释放到液相,污泥中 Cd 和 As 的溶出率远大于固相物质的溶解率(24.25%、35.53%vs6.24%).超声过程中,重金属的释放与吸附是同时进行的,随着超声时间的延长,絮凝体大部分被破坏,重金属的释放速率大于污泥对其吸附速率,此外,由于污泥中有机物溶出率较高,部分释放到液相中的重金属会与带负电的有机物基团结合,故表现为重金属溶出率增大,污泥固相中重金属的含量降低;进一步延长超声时间,污泥絮凝体被破坏,其粒径大小降低,形成比表面积较大的良好的吸附材料^[36],释放的重金属一部分与液相中的有机物结合,一部分与污泥絮凝体结合,释放速率与污泥的吸附速率达到平衡,表现为溶出率稳定,而污泥中重金属的含量增大.

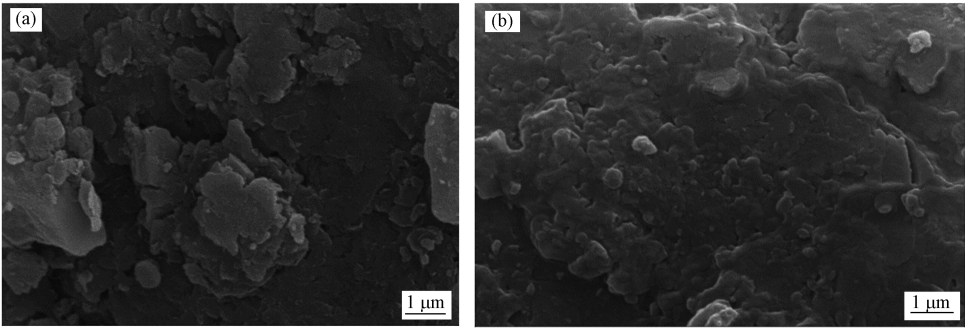


图 4 超声前后污泥的电镜扫描图
(a. 超声前,b. 超声后)

Fig.4 Scanning electron microscopy imnges of sludge before and after ultrasound
(a. Before ultrasonic treatment, b. After ultrasonic treatment)

2.4 硝酸辅助超声沥出污泥中 Cd 和 As

根据前面的研究可知,在最优的超声条件下,干污泥中 Cd 未降到污泥农用的标准,因此通过添加硝酸来辅助超声增强超声沥出污泥中 Cd 和 As 的效果.

由表 5 可知,硝酸单独作用于污泥时,随着硝酸浓度升高,干污泥中 Cd、As 含量逐渐地降低.Cd 的含量由 6.80 mg·kg⁻¹降低到 5.68 mg·kg⁻¹;As 的含量由 91.13 mg·kg⁻¹降低到86.42 mg·kg⁻¹.硝酸能破坏污泥的絮凝体以及细胞壁,使细胞内以及污泥表面的 Cd 和 As 释放到液相,从而使干污泥中 Cd 和 As 含量下降.单独使用硝酸,干污泥中 Cd、As 含量均高于污泥农用标准,所以仅用硝酸去除污泥中 Cd、As 也是行不通.

表 5 不同浓度硝酸单独以及辅助超声对污泥中镉和砷含量的影响

Table 5 Effects of ultrasound assisted by nitric acid with different concentrations on the mass fractions of cadmium and arsenic in sludge

硝酸浓度 Nitric acid concentration/ (mol·L ⁻¹)	原污泥 Raw sludge		硝酸辅助超声 Ultrasound assisted by nitric acid	
	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	As/ (mg·kg ⁻¹)	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	As/ (mg·kg ⁻¹)
0	6.80	91.13	5.61	54.66
0.005	6.68	90.75	5.44	54.02
0.02	6.44	89.54	5.16	52.64
0.04	6.06	88.24	4.25	48.16
0.06	5.82	87.65	4.02	47.38
0.10	5.75	86.85	3.96	45.52
0.20	5.68	86.42	3.84	45.25

采用不同浓度的硝酸辅助超声,超声条件为:1.2 W·mL⁻¹,超声时间 30 min,干污泥中 Cd、As 质量浓度都有明显下降.在硝酸浓度为 0.04 mol·L⁻¹时,干污泥中 Cd、As 含量均达到了污泥的农用标准,Cd 的含量为 4.25 mg·kg⁻¹,As 的含量为 48.16 mg·kg⁻¹.硝酸浓度低于 0.04 mol·L⁻¹时,干污泥中的 Cd 不能达

到农用标准,当硝酸浓度超过 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,虽然干污泥中 Cd、As 含量都有下降,但成本增加,且污泥的 pH 较低,影响了污泥的利用,因此硝酸浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 最适宜.在 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸、超声功率 $1.2\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、超声时间 30min 作用下,干污泥中 Cd、As 的含量分别下降了 $2.55、42.97\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;单独硝酸作用,干污泥中 Cd、As 下降 $0.74、2.89\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;单独超声作用,干污泥中 Cd、As 下降 $1.19、36.47\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.超声在该过程中占主导作用,硝酸起辅助作用,硝酸辅助超声作用的效果强于硝酸和超声单独作用的加和.由表 5 可知,硝酸酸化过程中,更高的硝酸浓度,污泥中重金属含量更低,重金属的溶出更高,这是由于硝酸酸化降低了污泥的 pH 值,提高了重金属的溶解率,Veecken^[37] 和 Marchioretto 等^[38] 也得出同样的结论.此外,高浓度的硝酸也能使污泥絮凝体结构和细胞壁解体,从而释放出附着在絮凝体表面以及细胞内的重金属,进而提高重金属的溶解.超声过程中,由于空化效应瞬间产生大量的空化气泡,它们在破裂过程中产生巨大的剪切力,致使污泥破裂.许多研究已经证明低频超声波能使污泥絮凝体结构和细胞壁分解,并使胞内物质释放到液体^[39-40],这改变了重金属在固-液两相之间的分配,使更多的重金属释放到液相,从而提高重金属的溶解能力.酸化和超声两个过程空间上是并存,时间上是继起,两者发生了良好的协同作用.

2.5 超声及硝酸辅助超声对干污泥中 Cd 和 As 赋存形态的影响

污泥中重金属的危害不仅与其绝对含量有关,还与其形态分布有关.交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态为不稳定形态,活动性大,易被植物利用,故其危害性大.有机物结合态和残渣态在环境中以稳定的形式存在,对植物的利用性较小,故其危害性较小.

超声功率为 $1.2\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、超声时间为 30 min,干污泥中 Cd、As 相对百分含量如图 5(a) 所示.由前面实验可知,Cd、As 含量由 $6.80、91.13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降为 $5.61、54.66\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.经转换,Cd 和 As 的各个形态的含量在超声的过程中发生了改变,Cd 的 F1、F2、F3 的含量均下降,F4、F5 的含量升高.F1、F2、F3 分别由 $1.82、2.35、1.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.50、1.12、0.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,F4、F5 分别由 $0.37、1.21\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升到 $1.52、2.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.As 各形态的变化趋势和 Cd 相同.F1、F2、F3 分别由 $40.21、17.85、10.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低到 $2.54、6.36、7.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,F4、F5 分别由 $9.85、13.07\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 升高到 $15.45、23.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.干污泥中大部分有效态(F1、F2、F3)的 Cd、As 被去除;有机结合态的 Cd、As 有大幅度的增加,这可能是由于超声过程释放出来的 Cd 和 As 和有机物重新结合形成有机结合态;残渣态的 Cd、As 绝对含量的增加可能是其它形态的 Cd、As 在超声过程中转化成残渣态.超声的过程中,污泥的粘度、氧化还原电位、pH 的改变以及温度的升高,都可能导致 Cd、As 的其它形态转化为残渣态.由图 5(b) 可知, $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸辅助超声,改变了 Cd、As 在干污泥中的相对百分含量.相比未处理的污泥,硝酸辅助超声使干污泥中 Cd 的 F1 全部浸出,经转换,F2、F3 含量降低,F4、F5 含量升高.F2、F3 由 $2.35、1.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低为 $0.57、0.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而 F4、F5 由 $0.37、1.21\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 升高到 $1.48、2.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.干污泥中 As 的 F1 和 F2 全部去除,F3 下降,F4 和 F5 含量增加.F3 由 $10.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低为 $7.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,F4、F5 分别由 $9.85、13.07\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 升高到 $15.40、25.59\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

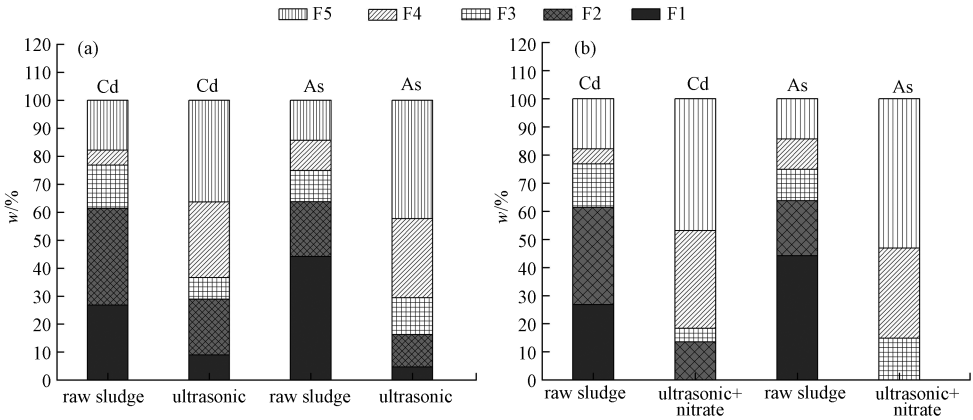


图 5 超声及硝酸辅助超声对干污泥中镉和砷形态分布的影响
(a. 超声, b. 硝酸+超声)

Fig.5 Distribution of cadmium and arsenic in dry sludge under ultrasound and ultrasound assisted by nitric acid
(a. ultrasonic, b. ultrasonic+nitrate)

硝酸辅助超声干污泥中 Cd、As 形态变化和单独超声变化相似,其原理一样.硝酸的加入,起到了酸化的作用使可交换态的 Cd、As 活化,除此之外酸会与污泥表面结合的金属竞争结合位点使重金属更容易释放到液相.

2.6 硝酸辅助超声对干污泥理化性质的影响

硝酸和超声都可以改变污泥的理化性质,硝酸和超声联合会使污泥发生较为复杂的污泥的理化性质变化.对干污泥的理化性质主要考虑了 Cd 和 As 含量、pH、有机物、速效氮、速效磷、速效钾.表 6 显示了硝酸辅助超声对干污泥的理化性质的改变.在 Cd、As 浓度降低的同时,污泥中速效氮的含量有轻微的升高,速效磷、速效钾、有机物含量以及 pH 均下降.尽管污泥处理后由于少量硝酸加入,其 pH 值有所降低,但从表 6 结果中表明,其 pH 值仍旧在 5 以上,并不影响污泥的农用.干污泥中速效氮含量升高是因为硝酸的加入,补充了氮源.超声的空穴效应使污泥破碎,将污泥细胞内的有机、无机物质释放到液相,除此硝酸能破化污泥的絮凝体和细胞壁.因此硝酸辅助超声使大量的有机物溶出,导致干污泥中的有机物含量降低.超声使污泥中的磷和钾释放,同时硝酸还能活性磷和钾,故污泥中的速效磷和速效钾含量也会相应地降低.总而言之,硝酸辅助超声,大大降低了干污泥中 Cd、As 的含量,污泥的理化性质也发生了改变.污泥中速效氮含量升高,其它的营养有部分的流失,但含量仍然较高,不影响其继续使用.

表 6 硝酸辅助超声对干污泥理化性质的影响
Table 6 Physical and chemical properties of dry sludge before and after leaching

指标	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	As/ (mg·kg ⁻¹)	pH	速效氮 Available-N/ (mg·kg ⁻¹)	速效磷 Available-P/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾 Available-K/ (mg·kg ⁻¹)	有机物 Organic content/%
原污泥	6.80	91.13	6.35	1 440	780	45 320	34.52
硝酸辅助超声	4.25	48.16	5.14	1 760	650	42 140	25.12

2.7 硝酸辅助超声去除污泥中 Cd 和 As 经济性评价

剩余污泥常见的处置方法有填埋、焚烧和土地利用.土地利用经济性是最好^[41].本研究处理后的污泥 pH 值为 5.14,Cd 和 As 含量完全符合农用污泥中污染物控制标准($pH \leq 6.5$),故不需要再加碱处理,可以直接投入使用,不仅解决了污泥的处置,还可以节省一定肥料的使用(污泥中含有丰富的氮、磷和钾),非常复合我国的国情,是一种非常经济的方法,对未来污泥农用有较好的参考价值和应用意义.需要说明的是,硝酸辅助超声后,上清液呈酸性需要加碱中和,可以用比较廉价的碱石灰.本研究硝酸起辅助作用,其用量很少($0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),而中和这些硝酸碱石灰的使用量只需 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则 1 L 含水率为 98.14%的污泥,碱石灰的使用量仅为 1.48 g.综上考虑,利用硝酸辅助超声去除污泥中 Cd 和 As 经济性是可行的.

3 结论(Conclusion)

- (1)硝酸辅助超声可以使可有效态 Cd 和 As 的含量降低,提高污泥的稳定性.在 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸作用下,超声功率 $1.2\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、超声时间 30 min,污泥中 Cd 的 F1 全部溶出,F2、F3 由 $2.35、1.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低为 $0.57、0.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;污泥中 As 的 F1 和 F2 全部去除,F3 由 $10.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低为 $7.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- (2)硝酸辅助超声可以有效的去除污泥中 Cd 和 As 的含量.在 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸作用下,超声功率 $1.2\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、超声时间 30 min 使干污泥中 Cd、As 含量由 $6.80、91.13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别降至 $4.25、48.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,满足污泥农用的标准.
- (3)超声能使污泥中 Cd 和 As 有效溶出.Cd 的最佳溶出条件为超声功率 $1.6\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、超声时间 30 min;As 的最佳溶出条件为超声功率 $1.2\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、超声时间 30 min.在最佳溶出条件下 Cd、As 的溶出率分别为 53.72%、58.63%,此时干污泥中 Cd、As 的含量分别为 $4.61、54.66\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,单纯超声作用不能同时使污泥中 Cd 和 As 含量都降低到污泥农用的标准.

参考文献(References)

[1] 2015 年中国环境状况公报[R].北京:环境保护部,2016.

- China environment bulletin 2015[R], Beijing: Ministry of Environmental Protection, 2016(in Chinese).
- [2] 杨士林.城市污水处理厂污泥处置技术及利用[J]. 山东工业技术,2016,12:28-28.
YANG S L. Disposal technology and utilization of sludge in municipal wastewater treatment plant[J], Shandong Industrial Technology, 2016, 12:28-28(in Chinese).
- [3] WEN Y M, WANG Q P, TANG C, et al. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* —A comparative study[J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(6):900-908.
- [4] 梁丽娜, 黄雅曦, 杨合法, 等.污泥农用对土壤和作物重金属累积及作物产量的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(6):81-86.
LIANG L N, HUANG Y X, YANG H F, et al. Effects of farmland application of sewage sludge on crop yields and heavy metal accumulation in soil and crop[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(6):81-86(in Chinese).
- [5] 魏长河.化工废水处理污泥中有机污染物累积与分布特征[D].邯郸:河北工程大学,2015.
DAI C H. The accumulation and distribution characteristics of organic pollutants in sludge during chemical industrial wastewater treatment [D].Hebei: Hebei University of Engineering, 2015(in Chinese).
- [6] ZHANG W, YANG L, WANG A H, et al. Advance of sludge producing, hazards and disposal methods[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2014, 369-377.
- [7] ZHENG G D, CHEN T B, GAO D, et al. Dynamic of lead speciation in sewage sludge composting[J]. Water Science and Technology, 2004, 50(9):75-82.
- [8] 杨柯敏, 张春燕, 张燕, 等.城市污泥处理处置方式及现状分析[J]. 中国资源综合利用,2012,30(12):28-31.
YANG K M, ZHANG C Y, ZHANG Y, et al. The way of municipal sludge treatment and disposal and its status analysis of domestic and foreign sludge treatment and disposal[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2012, 30(12):28-31(in Chinese).
- [9] 师雄.城市污泥处置方法概述[J]. 河北联合大学学报(自然科学版),2008,30(1):128-132.
SHI X. Mehedsot terat municipapl sludge[J]. Journal of Hebei Polytechnic University(natural science edition), 2008, 30(1):128-132(in Chinese).
- [10] LEI L, XU Z R, ZHANG C, et al. Quantitative evaluation of heavy metals in solid residues from sub- and super-critical water gasification of sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2012, 121(7):169-175.
- [11] LO K S L, CHEN Y H. Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges[J]. Science of the Total Environment, 1990, 90:99-116.
- [12] ZORPAS A A, VLYSSIDES A G, ZORPAS G A, et al. Impact of thermal treatment on metal in sewage sludge from the Psittalias wastewater treatment plant, Athens, Greece[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 82(3):291-298.
- [13] CHEN Y X, HUA Y M, ZHANG S H, et al. Transformation of heavy metal forms during sewage sludge bioleaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123(1):196-202.
- [14] DABROWSKI A, HUBICKI Z, PODKOSCIELNY P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method[J]. Chemosphere, 2004, 56(2):91-106.
- [15] SAUVE S, HENDERSHOT W, ALLEN H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated Soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(7):1125-1131.
- [16] MASOOD F, MALIK A. Biosorption of metal ions from aqueous solution and tannery effluent by *Bacillus* sp. FM1[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/hazardous Substances and Environmental Engineering, 2001, 46(14):1667-1674.
- [17] 涂剑成.污水厂污泥中重金属脱除技术及污泥特性变化的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
TU J C. Removal of heavy metals for agriculture application of dewatered sludge from wastewater treatment plant and the characteristics for sludge[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011(in Chinese).
- [18] 董艳丽, 高立娣, 谷信晨.超声辅助生物表面活性剂去除污泥中的重金属[J]. 化工时刊,2015,29(7):14-17.
DONG Y L, DAO L D, GU X C. Removal of heavy metals from sludge by ultrasound assisted biosurfactant leaching[J]. Chemical Industry Times, 2015, 29(7):14-17(in Chinese).
- [19] 张嵩涛.污水处理厂污泥中重金属 Cu 去除技术研究[D].天津:南开大学,2013.
ZHANG S T. Research on removal technology of heavy metal Cu in sludge in the sewage treatment plant[D]. Tianjin: Nankai University: 2013(in Chinese).
- [20] 邓金川, 杜建军.超声波协同有机酸去除城市污泥中的重金属[J]. 仲恺农业工程学院学报,2008,21(4):1-6.
DENG J C, DU J J. Heavy metal removal from sewage sludge by extraction with organic acids and ultrasonication[J]. Journal of Zhongkai University of agriculture and technology, 2008, 21(4):1-6(in Chinese).
- [21] 陈汉龙, 严媛媛.超声波去除农用污泥中重金属的试验研究[J]. 四川环境,2002,31(3):1-4.
CHEN H L, YAN Y Y. Study on removing heavy metals in farming sludge using ultrasonic[J]. Sichuan Environment, 2002, 31(3):1-4(in Chinese).
- [22] 万甜.超声溶胞污泥回流-SBR 工艺典型重金属再分配及累积的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
WAN T. Study on redistribution and accumulation of typical heavy metals during SBR process based on recirculated ultrasonic lysis sludge[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014(in Chinese).

- [23] ZHANG G, ZHANG P, YANG J, et al. Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(3):515-519.
- [24] 龙腾锐, 李金印, 龙向宇, 等. 超声波提取活性污泥胞外聚合物的研究[J]. *环境化学*, 2008, 27(3):310-313.
LONG T R, LI J Y, LONG X Y, et al. Extracting extracellular polymer substances from the activated sludge using ultrasonic[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3):310-313(in Chinese).
- [25] 中华人民共和国建设部. 中华人民共和国城镇建设行业标准: CJ/T 221-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Ministry of Construction of the People's Republic of China. People's Republic of China urban construction industry standards: CJ/T 221-2005[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005(in Chinese).
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法: GB/T 22105.2-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Administration Committee. Soil quality-analysis of total mercury, arsenic and lead contents-atomic fluorescence spectrometry: GB/T 22105.2-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
- [27] TESSIER A, CAMPBELL G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [28] 中华人民共和国城乡建设环境保护部. 农用污泥中污染物控制标准 GB 4284-1984[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984.
Ministry of Environmental Protection of People's Republic of China Urban and Rural Construction. Control standards for pollutants in sludges from agricultural use GB 4284-1984[S]. Beijing: Standards press of china, 1984(in Chinese).
- [29] RIFFALDI R, LEVIMINZI R, SAVIOZZI A, et al. Sorption and release of cadmium by some sewage sludges[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983, 12(2):253-256.
- [30] ZORPAS A A, INGLEZAKIS V J, LOIZIDOU M. Heavy metals fractionation before, during and after composting of sewage sludge with natural zeolite[J]. *Waste Management*, 2008, 28(11):2054-2060.
- [31] WANG F, LU S, JI M. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(4):334-338.
- [32] DEWIL R, BAEYENS J, GOUTVRIND R. The use of ultrasonics in the treatment of waste activated sludge[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, 14(1):105-113.
- [33] KO I, KIM J Y, KIM K W. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2004, 234(1):43-50.
- [34] JONGE L W D, KJAERGAARD C, Moldrup P. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils[J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3(2):321-325.
- [35] KO I, DAVIS A P, KIM J Y, et al. Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1):53-60.
- [36] LAURENT J, CASELLAS M, DAGOT C. Heavy metals biosorption on disintegrated activated sludge: Description of a new equilibrium model[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 164(1):63-69.
- [37] VEEKEN A H M, HAMELERS H V M. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(1):129-136.
- [38] MARCHIORETTO M M, BRUNING H, LOAN N T P, et al. Heavy metals extraction from anaerobically digested sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(10):1-8.
- [39] FENG X, LEI H, DENG J, et al. Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1):187-194.
- [40] CHU C P, CHANG B V, LIAO G S, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J]. *Water Research*, 2001, 35(4):1038-1046.
- [41] 甘海军. 浙江省城市污泥的处置对策与资源化利用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
GAN H J. Study on disposal countermeasures and resource utilization of municipal sludge in Zhejiang[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006 (in Chinese).