



(21) 申请号 201310045661. 1

(22) 申请日 2013. 02. 05

(73) 专利权人 上海市环境科学研究院
地址 200233 上海市徐汇区钦州路 508 号
专利权人 付融冰

(72) 发明人 付融冰 王旌 徐珍

(51) Int. Cl.

C02F 11/00 (2006. 01)

C02F 11/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101712503 A, 2010. 05. 26,

王旌等. 亚铁盐对城市污泥中重金属的稳定
化作用研究. 《环境科学》. 2010, 第 31 卷 (第 4
期),

审查员 尹玮

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

一种对城市污泥同时实现重金属稳定化和深
度脱水的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种对城市污泥同时实现重金属
稳定化和污泥脱水的方法。所述方法包括向城市
污泥中添加一定重量的亚铁盐、石灰、粘土矿物和
/ 或磷灰石。经过该方法处理后的污泥中重金属
的存在形态转化为稳定态, 从而使得重金属污染
物的浸出浓度降低, 可快速有效地实现稳定化封
存。同时, 该法可实现对城市污泥的调理, 显著地
改善了脱水性能, 极大提高了污泥的脱水效率, 降
低了其含水率, 从而方便了其后续处理并降低了
成本, 是一种高效、新颖且能取得良好经济效益
的处理方法。

1. 一种用于城市污泥重金属稳定化和污泥脱水的方法,其特征在于,包括如下步骤:

- (1) 向污泥中投加亚铁盐,并搅拌均匀;
- (2) 向步骤(1)搅拌均匀的污泥中投加氢氧化钙,并搅拌均匀;
- (3) 向步骤(2)搅拌均匀的污泥中投加粘土矿物和磷灰石;

所述粘土矿物为蛭石、高岭石、蒙脱石或伊利石中的任意一种或任意多种以任意比例的组合;

所述粘土矿物的勃氏比表面积为 $2000-10000\text{cm}^2/\text{g}$,粒度为 100-500 目;

所述磷灰石的粒度为 100-500 目;

以重量百分比计,所述粘土矿物的投加量为污泥干重的 1-10%,所述磷灰石的投加量为污泥干重的 1-10%。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述亚铁盐是指二价铁离子的任何可溶性盐或其水合物。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述亚铁盐选自氯化亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚铁、草酸亚铁及这些亚铁盐的水合物中的任一种或多种。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述氢氧化钙通过向污泥中加入生石灰而原位形成。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述磷灰石为黄绿磷灰石、氟磷灰石、氧硅磷灰石、氯磷灰石或锶磷灰石中的任意一种或任意多种以任意比例的组合。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:以重量百分比计,所述亚铁盐的投加量为污泥干重的 5-25%,所述氢氧化钙的投加量为污泥干重的 5-10%。

一种对城市污泥同时实现重金属稳定化和深度脱水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体废物污染的无害化处理方法,特别地涉及一种对城市污泥同时实现重金属稳定化和深度脱水的方法,属于污泥处理和环境保护领域。

背景技术

[0002] 城市污泥是二级污水处理厂生物过程的必然产物,随着我国城镇化进程的加速和污水集中处理率的提高,我国污水厂污泥年产量与日俱增,据统计,截至 2010 年底,我国的污水处理厂年产约 2100 万吨含水 80%污泥,而且今后污泥年产量还会加速增长。

[0003] 污泥的无害化和减量化是污泥处理处置的重要原则,然而,污泥中含有的重金属和大量水分是污泥资源化和减量化的主要的限制和影响因素。

[0004] 重金属的污染危害严重而且持久,含有重金属的污泥施用于土壤之后,会增加土壤中重金属的含量,对人类、动物、植物和土壤生态系统都存在着潜在的严重危害。基于此考虑,在将污泥应用于农林业之前,必须对其进行适当处理,以降低重金属的浸出性及生物有效性,减弱污泥中重金属的不利影响。污泥中重金属的固化技术主要涉及有水泥固化法、石灰固化法、热塑固化法、玻璃化技术、自胶结固化技术等,但这些方法存在如下缺陷:(1)较大程度地改变了污泥的结构,使污泥硬化或增容,限制了后续的资源化利用;(2)部分固化法费用昂贵,操作复杂,难以推广应用。为了克服这些缺陷,人们研发了多种处理污泥中重金属的技术,例如:

[0005] CN1061012A 公开了一种清除污水/污泥中重金属的方法,是将污泥与催化剂氧化剂、再生氧化剂及酸进行混合,形成活性泥浆,然后分离。

[0006] CN1273946A 公开了分解污泥中有害化学物质和重金属的方法,是利用环糊精和天然微生物混合液来进行处理,其中天然微生物在分解消化环糊精的同时,可氧化环糊精所粘附的重金属离子。

[0007] W00109045A 公开了使用化学生物复合方法来净化城市污泥的方法,将污泥与酸性沥滤液混合,以使得污泥的 pH 值足够低并足以溶解大部分重金属,然后施加氧化还原电位以实现固-液分离。

[0008] CN1436734A 公开了一种重金属污泥的结晶处理方法,主要使用电化学氧化还原以及结晶原理,将重金属污泥通过溶提、浓缩、结晶等步骤,实现重金属晶体的回收和利用。

[0009] CN1544366A 公开了一种处理污泥重金属的方法,是采用硫化物和石灰作为固定剂,实现重金属的稳定化,降低了其浸出率。

[0010] CN1631940A 公开了用于重金属污泥的高分子重金属螯合剂,使用该螯合剂可使得污泥中的重金属实现稳定化。

[0011] W02005035149A 公开了一种从污泥中分离重金属的方法,是将包含重金属的污泥供给给反应槽的阴极区中,在还原性气氛和强酸或强碱氛围气体的存在下,使重金属溶出并电解析在阴极表面上。

[0012] CN101265007A 公开了采用电动修复技术去除城市污泥中重金属的方法,其中使用

聚环氧琥珀酸作为络合剂来增强重金属的电迁移能力,对重金属的去除率达到 60%以上。

[0013] CN102701551A 公开了一种工业污泥处理方法,是向污泥中加入非导体分散剂进行调理,然后高温烘烤,粉碎研磨,通过风和静电进行重金属分离。

[0014] CN102408177A 公开了一种用于污泥资源化的生物复合酶,通过该生物酶处理污泥后,经脱水、与腐殖土混合造粒、干化后得到复合土壤,该土壤可将重金属固化。

[0015] CN102503059A 公开了去除污泥中重金属的方法,是利用反复冻融的预处理工艺来强化阴极液回流的电动处理过程,从而提高重金属的去除效率。

[0016] CN102583916A 公开了去除污泥中重金属的方法,包括用柠檬酸和双氧水浸提重金属、微波加热、固液分离、加氢氧化钠沉淀析出重金属,其中的柠檬酸溶液可循环使用。

[0017] 王旌等人(王旌,付融冰,罗启仕,张长波,许延营,“亚铁盐对城市污泥中重金属的稳定化作用研究”,《环境科学》,31 卷第 4 期,

[0018] p. 210-214,2010 年 4 月)中公开了联合使用亚铁盐和氢氧化钙,可实现污泥中重金属的良好稳定化,同时可保持适当的 pH 值。

[0019] 而除重金属外,另一方面,污泥脱水也是污泥处理过程中必须面临并需要解决的一个非常重要的问题,如何降低污泥含水率是污泥减量化处理领域中的关键技术。目前,污水处理厂常用的脱水技术主要是过滤脱水、加压过滤脱水等,脱水后的污泥质量百分比含水率仍维持在 80%左右,体积过大且过于松软,仍不能满足填埋方式对于污泥含水率的标准与要求,需要进一步进行深度脱水处理,这无疑使处理操作变得复杂而且提高了处理成本和周期。因此,如何更有效地降低污泥含水量,也是长期困扰我国污水处理厂的一个重要难题和亟待解决的课题。

[0020] 目前,对于污泥中水分的减量化已开发出了多种降低污泥含水率的方法。

[0021] CN101037287A 公开了一种城镇污水污泥的减量化处理方法,是将脱水的滤饼用 NaOH 溶液稀释,使其中的有机质大量溶出,然后进行离心分离,获得上清液,将浓缩后的污泥经酸中和后采用常规污泥脱水工艺继续脱水,可得到质量百分比含水率为 70%的泥饼。

[0022] CN101037354A 公开了一种利用有机污泥生产液态有机肥的方法,是将含水率为 98%的污泥经超声和 NaOH 联合处理,溶出有机物,离心分离得到浓缩污泥,将浓缩污泥按常规方法调理脱水,得到质量百分比含水率为 70-80%的泥饼。

[0023] CN101265070A 公开了一种污泥固化剂,其包括硫铝酸盐水泥、石膏、石灰和促凝剂,当将其加入到污水中时,能够吸收污泥中的大量水分,降低其含水量。但由于发生了固化,而无法进行后续处理。

[0024] CN101717176A 公开了一种重金属污泥的干化方法,是向污泥中加入发热剂生石灰和重金属离子捕捉剂,利用生石灰与污泥中水发生反应而产生的热量使污泥脱水。

[0025] CN101781074A 公开了一种剩余活性污泥的深度脱水方法,是向剩余活性污泥中加入有机酸母液,调成浆状,送入反应罐,加热反应,然后补加植物碎屑填充剂,待成稠酱状后,烘干干燥得到含水量为 10-20%的干污泥。

[0026] CN101870552A 公开了一种市政污泥稳定化和减量化的处理方法,是将含水率高于 80%的污泥在 60-100℃下与水性聚氨酯反应 2-24 小时,然后高速离心 15-60 分钟,得到脱水污泥。

[0027] CN102153267A 公开了污泥调质脱水的方法,是向污水处理厂一次脱水后的污泥中

加入水,以提高流动性,然后加入透水性高的微细粒子,搅拌均匀后添加高分子絮凝剂,最后板框压滤机压滤,得到脱水滤饼。

[0028] 如上所述,虽然迄今为止,已开发出了上述多种重金属稳定化和降低含水率的有效方法,但这些方法也存在一定程度的不足,如操作繁琐、处理周期长、耗能大、费用高、难以推广等等,尤其是对于重金属稳定化和污泥脱水方面,仍没有同时实现这两个目的且操作简便的技术手段。因此,在目前我国城市污泥产生量日益增多的现实形势下,如何将产量巨大、成分复杂的污泥进行稳定化和减量化处理,是污泥资源化和处理处置的重要前提,也是环境界深为关注的重大难题。

[0029] 基于上述,寻求合适的方法处理污泥中的重金属使其稳定化,同时实现污泥的深度脱水是污泥资源化利用和污泥处理领域的迫切需求。

发明内容

[0030] 考虑到目前现有技术的缺陷与不足,本发明所要解决的技术问题是如何最大程度地对城市污泥中的重金属实现稳定化,同时降低其含水率,实现良好的污泥脱水,从而实现无害化处理和资源的综合利用。

[0031] 为达到上述之目的,申请人在经过大量的深入研究后发现,当向污泥中除加入亚铁盐和氢氧化钙外,额外加入粘土矿物时,或者在加入粘土矿物的基础上进一步加入磷灰石时,均取得了显著的技术效果:更高效、更显著而且同时改善了重金属稳定化和污泥脱水的效果,基于此发现,从而完成了克服上述缺陷的本发明技术方案。

[0032] 具体而言,本发明提供了一种用于城市污泥重金属稳定化和污泥脱水的方法,所述方法包括如下步骤:

[0033] (1) 向城市污泥中投加亚铁盐,搅拌均匀;

[0034] (2) 向步骤(1)搅拌均匀的污泥中投加氢氧化钙,并搅拌均匀;

[0035] (3) 向步骤(2)搅拌均匀的污泥中投加下面(a)、(b)和(c)中的任意一组:

[0036] (a) 粘土矿物,(b) 磷灰石,(c) 粘土矿物和磷灰石。

[0037] 其中,所述步骤(3)中当投加“(c) 粘土矿物和磷灰石”时,粘土矿物与和磷灰石的加入顺序并没有严格的限定,例如可先加入粘土矿物,再加入磷灰石;也可先加入磷灰石,再加入粘土矿物;还可以将欲加入量的粘土矿物和磷灰石混合均匀得到混合物,然后再将该混合物加入到污泥中。

[0038] 通过上述步骤(1)-(3)处理的污泥,可良好地实现重金属的高稳定化和污泥的深度脱水,从而在后续操作中,仅经过简单的压滤操作,便可得到低含水量、适宜于直接填埋处理的污泥。

[0039] 在本发明的上述方法中,亚铁盐可以与污泥中的多种重金属发生各类化学反应,从而使重金属得以稳定化,例如亚铁盐可以与砷形成难溶的砷酸铁或形成铁氧化物产生共沉淀,从而将砷稳定;而六价铬离子除了可被亚铁还原为三价铬离子外,还可通过与含水铁氧化物共沉淀的形式得到稳定;亚铁盐对铜的稳定主要是靠在铁氧化物表面形成阴阳离子而形成吸附作用得以实现的;对于铅和锌,投加亚铁可与污泥中的锰形成铁锰氧化物实现对铅和锌的吸附固定。而氢氧化钙一方面可以提高污泥的pH值,可使污泥中的重金属离子形成氢氧化物而降低其溶解度;另一方面可吸收污泥中的大量水分。而当pH值被氢氧化钙

提高至大于 8 时,亚铁盐易被溶解氧化成三价铁盐,从而具有混凝作用,促进了污泥的进一步脱水。而粘土矿物的加入和 / 或磷灰石的继续加入,则产生了同时继续改善重金属稳定化和污泥脱水的双重协同效果,从而在现有技术的基础上,进一步改善了重金属稳定化和污泥脱水的效果。

[0040] 其中,尤为注意的是,除非另有规定和 / 或说明,自始至终,本发明中的“污泥干重”是指污泥完全脱水后的干燥重量。

[0041] 在本发明的所述方法中,所述亚铁盐是指二价铁离子的任何可溶性盐或其水合物,例如无机亚铁盐或有机亚铁盐,非限定性地,例如可选自氯化亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚铁、草酸亚铁等以及这些亚铁盐的水合物中的任一种或多种,非限定性地可例举七水硫酸亚铁。

[0042] 所述亚铁盐的投加量并没有严格的限定,只要其能够将污泥中的重金属稳定至不再变化为止,优选地,以重量百分比计,所述亚铁盐的投加量为污泥干重的 5-25%,该数值范围包括了其中的任何子区间范围,如 8-22%、11-19%、14-16%,也包括了其中的任何具体数值,如 5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%和 25%。。

[0043] 在本发明的所述方法中,所述氢氧化钙的投加量并没有严格的限定,只要能够将污泥中的重金属稳定至不再变化为止,优选地,以重量百分比计,所述氢氧化钙的投加量为污泥干重的 5-10%,该数值包括了其中的任何具体数值,如 5%、6%、7%、8%、9%和 10%。

[0044] 可选择地,步骤 (1) 中的所述氢氧化钙可通过向污泥中直接加入生石灰而原位形成。

[0045] 在本发明的所述方法中,自始至终,所述粘土矿物是指《土壤学》(林大仪主编,中国林业出版社,P38-39,2002 年 10 月第一版,2006 年 8 月第三次印刷)中所定义的、科学严格意义上的粘土矿物,即蛭石、高岭石、蒙脱石和伊利石,可以使用其中的任意一种或任意多种以任意比例的组合,即为蛭石、高岭石、蒙脱石和伊利石中的任意一种、任意二种按任意比例混合、任意三种按任意比例混合或所有四种按任意比例混合。

[0046] 所述粘土矿物的投加量并没有严格的限定,只要能够将污泥中的重金属稳定以及含水率改善至不再变化为止,优选地,以重量百分比计,所述粘土矿物的投加量为污泥干重的 1-10%,非限定性地,例如可例举 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%和 10%。

[0047] 为了更好地对城市污泥进行处理,可将所述粘土矿物研磨至勃氏比表面积为 2000-10000cm²/g,粒度为 100-500 目。其中,所述勃氏比表面积数值范围包括了其中的任何子区间范围,非限定性地例如 3000-9000cm²/g、4000-8000cm²/g、5000-7000cm²/g,以及包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举例如 2000cm²/g、2500cm²/g、3000cm²/g、3500cm²/g、4000cm²/g、4500cm²/g、5000cm²/g、5500cm²/g、6000cm²/g、6500cm²/g、7000cm²/g、7500cm²/g、8000cm²/g、8500cm²/g、9000cm²/g、9500cm²/g 和 10000cm²/g;所述 100-500 目包括了其中的任何子区间范围,非限定性地例如 150-450 目、200-400 目、250-350 目,以及包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举例如 100 目、125 目、150 目、175 目、200 目、225 目、250 目、275 目、300 目、325 目、350 目、375 目、400 目、425 目、450 目、475 目和 500 目。

[0048] 在本发明的所述方法中,所述磷灰石可为黄绿磷灰石、氟磷灰石、氧硅磷灰石、氯

磷灰石或镧磷灰石等,可以使用其中的任意一种或任意多种的任意比例的组合,例如可为黄绿磷灰石、氟磷灰石、氧硅磷灰石、氯磷灰石或镧磷灰石中的任意一种、任意二种按任意比例混合、任意三种按任意比例混合、任意四种按任意比例混合或任意五种按任意比例混合。

[0049] 所述磷灰石的投加量并没有严格的限定,只要能够将污泥中的重金属稳定以及含水率改善至不再变化为止,优选地,以重量百分比计,所述磷灰石的投加量为污泥干重的1-10%,非限定性地,例如可列举1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%。

[0050] 所述磷灰石的粒度并没有特别地限制,例如可为100-500目,其包括了其中的任何子区间范围,非限定性地例如150-450目、200-400目、250-350目,以及包括了其中的任何具体数值,非限定性地可列举例如100目、125目、150目、175目、200目、225目、250目、275目、300目、325目、350目、375目、400目、425目、450目、475目和500目。

[0051] 在本发明的所述方法中,城市污泥中的所述重金属,是指能够对土壤产生损害、降低其质量和使用价值,并能污染地表水和地下,从而对人身健康和粮食生产造成危害的任何重金属。在本发明中,更具体地是指密度大于 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、且能对生物体产生毒性或过量时产生毒性的金属元素以及类金属元素,如汞、镉、铅、铬、砷、铜、锌、金、银、镍、钴、钒、铈、铊、锰、锡等。

具体实施方式

[0052] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步的详细说明,但应该理解,这些列举性实施方式仅仅用于举例之用,而不应看作是对本发明的实际保护范围构成任何形式的任何限定,更不应视作本发明的保护范围仅局限于此。

[0053] 重金属浸出浓度的测定方法(TCLP法)

[0054] 以原始污泥为对照,采用美国环保署(EPA)颁布的TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)方法(Chen C L, Lo S L, Kuan W H, et al. Stabilization of Cu in acid-extracted industrial sludge using microwave process, J Hazard Mater, 2005, 123(1-3):256-261)对污泥进行浸提测试:用 $\text{pH}=2.88$ 的醋酸溶液对污泥样品进行浸提,固液质量比为1:20,在30r/min的搅拌速度下浸提18-20小时,用原子吸收仪(耶拿, novAA400)测定浸提液中重金属的浓度(mg/L)。

[0055] 重金属形态分布的测定方法(Tessier法)

[0056] 取过100目的风干污泥,采用Tessier五步法测定重金属的形态,分布(参见Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal Chem, 1979, 51(7):844-850)。

[0057] 重金属在污泥中按Tessier五步法可分为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态、硫化物及有机物结合态以及残渣态等。其中,离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态为不稳定态,硫化物及有机物结合态以及残渣态为稳定态。

[0058] 本实施方式中,具体操作步骤如下:

[0059] (1). 向城市污泥中添加亚铁盐,搅拌均匀;

[0060] (2). 向步骤(1)搅拌均匀的污泥中添加氢氧化钙,并搅拌均匀;

[0061] (3) 向步骤(2)搅拌均匀的污泥中投加下面(a)、(b)和(c)中的任意一组:

[0062] (a) 粘土矿物, (b) 磷灰石, (c) 粘土矿物和磷灰石。

[0063] 进行完上述步骤 (3) 后, 将处理过的污泥进行压滤脱水, 并按照上述的测定方法来测量处理后的重金属浸出浓度和评价重金属形态分布, 以及使用常规技术手段来测定其含水率, 例如将压滤后的污泥完全干燥后, 与干燥前的污泥重量进行计算, 从而得到其含水率。通过本发明的具体实施例数据可以表明和 / 或证明, 本发明的方法, 具有以下效果:

[0064] (I) 可实现污泥中重金属的有效稳定: 本发明所述方法可使污泥中的重金属污染物快速有效地稳定化, 通过还原、沉淀、共沉淀等复合协同作用而将重金属长期稳定, 从而显著地降低污泥的重金属浸出率、降低了污染物的毒性和生物有效性、削弱了重金属污染的生态风险和人体健康风险, 是一种快速高效的重金属稳定方法。该方法由于不使用任何形式的固化剂、凝固剂等, 因此不会导致污泥硬化, 污泥基本保持原有结构, 有利于后续的资源化利用。

[0065] (II) 显著提高污泥的脱水率: 本发明的所述方法可以显著地提高污泥脱水率, 以重量百分比计, 可将普通污泥压滤脱水率从 80% 左右提高到 45-60%, 从而可方便、高效地进行后续操作, 实现了显著的减量化。

[0066] (III) 材料经济易得, 操作方便: 本发明所述方法采用的所有材料经济易得、价格低廉; 工艺操作简便、流程简洁, 具有很好的可操作性和实用性。

[0067] 下面结合具体实例对本发明作进一步说明, 但这只是对本发明技术方案如何实施而作出的具体举例, 本发明的保护范围并非仅局限于此。

[0068] 实施例 1: 对脱水污泥中重金属的稳定测定和形态测定

[0069] 取上海市某污水处理厂的污泥, 含水率为 81%, 重金属的含量如下:

种类	锌	铜	镍	总铬	镉
含量(mg·kg ⁻¹)	4563	1358	2234	4789	36.7

[0070] 分别取四份同等重量的上述污泥作为样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4。

[0071] 按照本发明方法中的上述步骤 (1) 和 (2), 以重量百分比计, 向样品 1 中顺次添加为污泥干重 10% 的七水硫酸亚铁和为污泥干重 5% 的石灰 (氢氧化钙)。

[0072] 按照本发明方法中的上述步骤 (1)-(3), 以重量百分比计, 向样品 2 中顺次添加为污泥干重 10% 的七水硫酸亚铁、为污泥干重 5% 的氢氧化钙和为污泥干重 5% 的粘土矿物。

[0073] 按照本发明方法中的上述步骤 (1)-(3), 以重量百分比计, 向样品 3 中顺次添加为污泥干重 10% 的七水硫酸亚铁、为污泥干重 5% 的氢氧化钙和为污泥干重 5% 的氟磷灰石。

[0074] 按照本发明方法中的上述步骤 (1)-(3), 以重量百分比计, 向样品 4 中顺次添加为污泥干重 10% 的七水硫酸亚铁、为污泥干重 5% 的氢氧化钙、为污泥干重 2.5% 的粘土矿物和为污泥干重 2.5% 的氟磷灰石

[0075] 其中所加入的粘土矿物均为具有勃氏比表面积为 5000cm²/g、粒度为 200 目的蛭石, 氟磷灰石的粒度为 200 目。

[0076] 将添加了不同稳定剂的上述四份污泥各自混合均匀, 静置风干 7 天后, 粉碎并过 10 目筛, 以原始污泥作为对照样本, 采用上述 TCLP 方法对污泥进行浸提测试, 并采用上述 Tessier 五步法分析污泥重金属稳定前后的形态分布。对上述四份污泥分别测试 5 次, 取其

平均值（即均值），污泥稳定化处理前后重金属浸出浓度（ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）变化的显示于表 1 中。

[0078] 表 1. 污泥稳定化处理前后重金属浸出浓度（ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的变化（均值）

处理方式	锌	镍	铬	镉	铜
未处理	46.7	28.9	0.04	1.1	0.4
[0079] 样品 1	5.13	6.9	ND	ND	ND
样品 2	ND	4.7	ND	ND	ND
样品 3	ND	2.1	ND	ND	ND
样品 4	ND	ND	ND	ND	ND

[0080] 样品 1 :10%七水硫酸亚铁 +5%石灰；

[0081] 样品 2 :10%七水硫酸亚铁 +5%石灰 +5%蛭石；

[0082] 样品 3 :10%七水硫酸亚铁 +5%石灰 +5%氟磷灰石；

[0083] 样品 4 :10%七水硫酸亚铁 +5%石灰 +2.5%蛭石 +2.5%氟磷灰石；

[0084] ND :未检出。

[0085] 由上表 1 中检测数据可知，未经任何处理的污泥的浸出液中 5 种重金属都能检出；在样品 1 的污泥浸出液中，锌和镍的浸出浓度分别变为原来的 11.0%和 23.9%，其他重金属均未检出。在样品 2 的污泥浸出液中，镍的浸出浓度变为原来的 16.3%，仅为样品 1 的浸出浓度的 68.1%，而其它重金属均未检出。在样品 3 的污泥浸出液中，镍的浸出浓度变为原来的 7.3%，仅为样品 1 的浸出浓度的 30.4%，而其它重金属均未检出。而在样品 4 的污泥浸出液中，包括镍在内的所有重金属均未检出。

[0086] 由此可见，在现有技术的基础上，当进一步加入粘土矿物或磷灰石时，可大幅度改善重金属的稳定化效果，但加入磷灰石时的效果要优于粘土矿物；然而，当同时含有粘土矿物和磷灰石时，在两者加入总量不变的基础上，即便各自的加入量减少至原来的一半，所有的主要重金属仍都得以稳定化，完全未检出，这证明了当同时加入粘土矿物和磷灰石时，两者起到了优异的重金属协同稳定效果，进一步改善了重金属稳定化效果，具有更好的广谱性能。

[0087] 按照上述 Tessier 五步法进行重金属的形态分析，结果显示，与原污泥相比，在样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4 中，重金属存在形态有如下变化：

[0088] 1. 锌的铁锰氧化结合态分别减少 18.5%、21.5%、23.6%和 29.6%，残渣态分别增加 14.8%、16.8%、17.3%和 20.5%，碳酸盐结合态和硫化物及有机物结合态变化都较小；

[0089] 2. 镍的碳酸盐结合态和硫化物及有机结合态略有减少，残渣态分别增加 14.1%、16.7%、17.2%和 22.3%；

[0090] 3. 铬的残渣态分别增加 1.5%、2.3%、3.2%和 8.1%；

[0091] 4. 镉的残渣态分别增加 5.9%、8.1%、8.7%和 10.7%；

[0092] 5. 铜经处理后未检出铁锰氧化结合态，全部以稳定态存在。

[0093] 由此可见，相对于原始污泥或加入亚铁盐与石灰的处理污泥（即样品 1）相比，当进一步加入粘土矿物或磷灰石时，重金属的不稳定态（主要反映在铁锰氧化结合态上）均大幅度降低，而稳定的残渣态也得到了相当幅度的增大，但磷灰石的效果要优于粘土矿物；

但是,当同时加入粘土矿物和磷灰石时,在两者加入总量不变的基础上,即便各自的加入量减少至原来的一半,却更进一步地降低了不稳定态并增大了稳定的残渣态,这证明粘土矿物与磷灰石产生了优异的重金属协同稳定效果。

[0094] 实施例 2-3:对脱水污泥中重金属的稳定测定和形态测定

[0095] 除分别将样品 4 的加入顺序改变为顺次添加为污泥干重 10%的七水硫酸亚铁、为污泥干重 5%的氢氧化钙、为污泥干重 2.5%的氟磷灰石和为污泥干重 2.5%的粘土矿物(对应实施例 2),和改变为顺次添加为污泥干重 10%的七水硫酸亚铁、为污泥干重 5%的氢氧化钙和将为污泥干重 2.5%的粘土矿物与为污泥干重 2.5%的氟磷灰石混合而得到的均匀混合物(对应实施例 3)外,以与实施例 1 的相同方式分别进行了实施例 2 和 3,并进行了重金属浸出测试和形态分布测定。。

[0096] 结果证明,与实施例 1 的数据相比,实施例 2-3 的相应数据仅存在测量误差,证明均有着与实施例 1 相同的对重金属稳定化和稳定存在形态的改善趋势。

[0097] 实施例 4:对脱水污泥中重金属的稳定测定和形态测定

[0098] 除在如下样品中加入占污泥干重的如下百分比的各种组分,以及其中所加入的高岭石具有勃氏比表面积为 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 、粒度为 400 目,氟磷灰石的粒度为 400 目外,以与实施例 1 的相同方式进行了重金属浸出测试和形态分布测定:

[0099] 样品 1 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰;

[0100] 样品 2 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰 +10%高岭石;

[0101] 样品 3 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰 +10%氟磷灰石;

[0102] 样品 4 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰 +5%高岭石 +5%氟磷灰石。

[0103] 稳定性结果示于下表 2 中。

[0104] 表 2. 污泥稳定化处理前后重金属浸出浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的变化(均值)

处理方式	锌	镍	铬	镉	铜
未处理	46.7	28.9	0.04	1.1	0.4
[0105] 样品 1	5.4	6.3	ND	ND	ND
样品 2	ND	5.1	ND	ND	ND
样品 3	ND	1.8	ND	ND	ND
样品 4	ND	ND	ND	ND	ND

[0106] 样品 1 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰;

[0107] 样品 2 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰 +10%高岭石;

[0108] 样品 3 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰 +10%氟磷灰石;

[0109] 样品 4 :15%七水硫酸亚铁 +7.5%石灰 +5%高岭石 +5%氟磷灰石;

[0110] ND:未检出。

[0111] 按照 Tessier 五步法重金属形态分析结果显示,结果显示,与原污泥相比,在样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4 中,重金属存在形态有如下变化

[0112] 1. 锌的铁锰氧化结合态分别减少 18.7%、22.6%、22.9 和 30.7%,残渣态分别增加 17.6%、18.1%和 22.4%,碳酸盐结合态和硫化物及有机物结合态变化都较小;

[0113] 2. 镍的碳酸盐结合态和硫化物及有机结合态略有减少,残渣态分别增加 15.1%、

17.2%、17.8%和 23.7%；

[0114] 3. 铬的残渣态分别增加 1.5%、2.4%、2.9%和 8.8%；

[0115] 4. 镉的残渣态分别增加 5.8%、8.7%、9.1%和 12.2%；

[0116] 5. 铜经处理后未检出铁锰氧化结合态，全部以稳定态存在。

[0117] 由此可见，在经过处理后，样品 2-4 有着与实施例 1 相同的对重金属稳定化和稳定存在形态的改善趋势。

[0118] 实施例 5：对脱水污泥中重金属的稳定测定和形态测定

[0119] 除以氯化亚铁代替七水硫酸亚铁、以重量为 1 : 1 的蒙脱石和伊利石混合物代替蛭石、以氧硅磷灰石代替氟磷灰石，以及其中所加入的蒙脱石和伊利石均具有勃氏比表面积为 8000cm²/g、粒度为 150 目，氧硅磷灰石的粒度为 300 目外，以与实施例 1 的相同方式进行了重金属浸出测试和形态分布测定。

[0120] 稳定性测试结果示于下表 3 中。

[0121] 表 3. 污泥稳定化处理前后重金属浸出浓度 (mg · L⁻¹) 的变化 (均值)

处理方式	锌	镍	铬	镉	铜
未处理	46.7	28.9	0.04	1.1	0.4
[0122] 样品 1	5.1	6.8	ND	ND	ND
样品 2	ND	4.8	ND	ND	ND
样品 3	ND	2.4	ND	ND	ND
样品 4	ND	ND	ND	ND	ND

[0123] 样品 1 :10%氯化亚铁 +5%石灰；

[0124] 样品 2 :10%氯化亚铁 +5%石灰 +5% [1 : 1 的蒙脱石和伊利石]；

[0125] 样品 3 :10%氯化亚铁 +5%石灰 +5%氧硅磷灰石；

[0126] 样品 4 :10%氯化亚铁 +5%石灰 +2.5% [1 : 1 的蒙脱石和伊利石] 石 +2.5%氧硅磷灰石；

[0127] ND :未检出。

[0128] 按照上述 Tessier 五步法进行重金属的形态分析，结果显示，与原始污泥相比，在样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4 中，重金属存在形态有如下变化：

[0129] 1. 锌的铁锰氧化结合态分别减少 18.4%、20.8%、21.2%和 29.9%，残渣态分别增加 14.5%、16.7%、17.2%和 20.9%，碳酸盐结合态和硫化物及有机物结合态变化都较小；

[0130] 2. 镍的碳酸盐结合态和硫化物及有机结合态略有减少，残渣态分别增加 14.1%、16.9%、17.1%和 22.9%；

[0131] 3. 铬的残渣态分别增加 1.6%、2.3%、2.6%和 8.7%；

[0132] 4. 镉的残渣态分别增加 5.5%、8.2%、8.6%和 11.5%；

[0133] 5. 铜经处理后未检出铁锰氧化结合态，全部以稳定态存在。

[0134] 由此可见，在经过处理后，样品 2-4 有着与实施例 1 相同的对重金属稳定化和稳定的存在形态的改善趋势。

[0135] 实施例 6-7：对脱水污泥中重金属的稳定测定和形态测定

[0136] 除将七水硫酸亚铁替换为草酸亚铁外,分别以与实施例 1、实施例 2 的相同方式而实施了实施例 6 和实施例 7,结果证明,与实施例 1 的数据相比,实施例 6-7 的相应数据仅存在测量误差,证明均有着与实施例 1 相同的对重金属稳定化和稳定存在形态的改善趋势。

[0137] **实施例 8:**对脱水污泥中重金属的稳定测定和形态测定

[0138] 除将样品 2 中的 5%蛭石替换为 2%伊利石、将样品 3 中 5%氟磷灰石替换为 2%黄绿磷灰石、将样品 4 中 2.5%蛭石替换为 1%伊利石和将 2.5%氟磷灰石替换为 1%黄绿磷灰石外,以与实施例 1 的相同方式而实施了实施例 8。结果证明,与实施例 1 的数据相比,本实施例 8 的相应数据仅存在测量误差,证明有着与实施例 1 相同的对重金属稳定化和稳定存在形态的改善趋势。

[0139] **实施例 9:**对城市污泥中重金属的稳定和深度脱水

[0140] 取上海某污水处理厂的污泥,其含水率及重金属含量见下表 4 中。

[0141] 分别取四份同等重量的上述污泥分别作为样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4。

[0142] 以重量百分比计,向样品 1 中顺次添加为污泥干重 20%的七水硫酸亚铁、为污泥干重 7%的生石灰(相当于 9.25%的氢氧化钙)。

[0143] 以重量百分比计,向样品 2 中顺次添加为污泥干重 20%的七水硫酸亚铁、为污泥干重 7%的生石灰(相当于 9.25%的氢氧化钙)、为污泥干重 6%的蒙脱石。

[0144] 以重量百分比计,向样品 3 中顺次添加为污泥干重 20%的七水硫酸亚铁、为污泥干重 7%的生石灰(相当于 9.25%的氢氧化钙)、为污泥干重 6%的氯磷灰石。

[0145] 以重量百分比计,向样品 4 中顺次添加为污泥干重 20%的七水硫酸亚铁、为污泥干重 7%的生石灰(相当于 9.25%的氢氧化钙)和将为污泥干重 3%的蒙脱石与为污泥干重 3%的氯磷灰石混合而得到的均匀混合物。

[0146] 其中蒙脱石的勃氏比表面积为 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 、粒度为 200 目;氯磷灰石的粒度为 200 目。

[0147] 将样品 1-3 搅拌均匀后,经过压滤机压滤脱水。另取一份原始污泥也经相同的压滤条件压滤脱水,分别计算脱水前后各自的含水率。

[0148] 将样品 1-3 脱水污泥养护一周后,分别取脱水原始污泥样品和养护后的污泥样品,研磨过 10 目筛,按照 TCLP 法进行重金属浸提测试。分别测试 5 次,取平均值,表 4 为污泥稳定化处理前后重金属浸出浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和脱水后的含水率。

[0149] 表 4. 污泥稳定化处理前后重金属浸出浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的变化(均值)和含水率变化

		锌	镍	铬	镉	铜	含水率
[0150]	原始含量($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3413	1320	2479	213	685	97%
	未处理	30.5	14.7	0.01	0.65	0.16	82%
	样品 1	8.2	5.1	ND	ND	ND	68%
	样品 2	ND	3.6	ND	ND	ND	59%
[0151]	样品 3	ND	4.1	ND	ND	ND	61%
	样品 4	ND	ND	ND	ND	ND	51%

[0152] 样品 1 :20%七水硫酸亚铁 +7%生石灰;

[0153] 样品 2 :20%七水硫酸亚铁 +7%生石灰 +6%蒙脱石 ;

[0154] 样品 3 :20%七水硫酸亚铁 +7%生石灰 +6%氯磷灰石 ;

[0155] 样品 4 :20%七水硫酸亚铁 +7%生石灰 +3%蒙脱石 +3%氯磷灰石 ;

[0156] ND :未检出。

[0157] 由此可见,在现有技术的基础上,当进一步加入粘土矿物或磷灰石时,可大幅度改善重金属的稳定化效果,但加入磷灰石时的效果要优于粘土矿物 ;此外,当同时含有粘土矿物和磷灰石时,在两者加入总量不变的基础上,即便各自的加入量减少至原来的一半,所有的主要重金属仍都得以稳定化,完全未检出,这证明了当同时加入粘土矿物和磷灰石时,两者起到了优异的重金属协同稳定效果,进一步改善了重金属稳定化效果,具有更好的广谱性能。

[0158] 对于含水率而言,不经稳定化处理的原始污泥经压滤后污泥含水率为 82%,而样品 1-4 的污泥经压滤后,污泥含水率分别降低至 68%、59%、61%和 51%,其中样品 4 含水率 < 样品 2 含水率 < 样品 3 含水率,这证明即便是在加入总量不变的前提下,粘土矿物对含水率的降低要优于磷灰石,但当同时加入粘土矿物和磷灰石时,取得了意想不到的显著降低含水率的协同效果。

[0159] 尽管为了举例和描述之目的,而介绍了本发明优选实施方式的上述实施例。但这些实施例并非是详尽的描述,也不能将本发明的范围局限于此。对本领域技术人员来说,可对本发明的上述实施方式做出多种修改和变化,而这些所有的修改和 / 或变化都包括在如下权利要求所限定的本发明的范围内,而并不脱离如权利要求所限定的本发明的范围和精神。