

失活污泥腐殖酸制备及其改良尾矿试验研究

刘倍超¹,王海洋²,于千傲³,杨武^{1*}

(1. 东北师范大学环境学院; 2. 长春黄金研究院有限公司; 3. 吉林省长春生态环境监测中心)

摘要:失活污泥填埋或焚烧处理易产生二次污染,而其含有的腐殖酸可改善土壤理化性质。尾矿土壤改良及植被恢复是尾矿库生态修复的重要措施。研究开展了从失活污泥中提取腐殖酸,并利用腐殖酸进行尾矿土壤改良试验。结果表明:DN未消化提纯失活污泥腐殖酸更适合作为尾矿改良剂。腐殖酸显著增加了尾矿土壤中有机质含量,提高了土壤的肥力;1 g/L失活污泥腐殖酸对植物生长有显著促进效果。该研究为尾矿土壤化利用提供了全新思路和理论基础,具有一定的环境效益和经济效益。

关键词:失活污泥;腐殖酸;土壤改良;生态修复;尾矿土壤化;有机质

中图分类号:TD926.5

文章编号:1001-1277(2025)05-0091-05

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20250517

引言

尾矿是指在采矿和矿石加工过程中产生的废弃物,通常由岩石颗粒、水和提取过程中使用的化学药剂组成,大部分堆存于尾矿库^[1-3]。为最大程度地降低尾矿库失稳风险,除利用卫星图像、地面传感器和人工检查等技术定期监测和监控外,对尾矿库进行生态修复不仅可以防止溃坝、滑坡等灾害的发生,还能够最小化尾矿库对周围环境的影响。污水处理厂失活污泥通常采用压缩脱水后进行填埋或焚烧处理,容易对环境产生二次污染。而失活污泥中腐殖酸对土壤的理化性质具有重要影响,可以降低土壤胶结作用,防止土壤侵蚀和碳、氮流失^[4-10]。研究表明,腐殖酸的活性官能团与土壤中黏土矿物表面的多价阳离子相互作用,形成腐殖多价金属-黏土复合物,有助于提高土壤的稳定性^[11-16]。同时,腐殖酸能够加强植物对养分的吸收,促进根系从土壤溶液中吸收养分,刺激土壤中微生物活性,提高养分的有效性^[17-18]。此外,腐殖酸可以通过与土壤中重金属离子结合降低其流动性或消除其毒性。

本文将污水处理厂的失活污泥作为宝贵资源进行处理与再利用,并研究了失活污泥腐殖酸改良尾矿效果,包括改善土壤有机质及促进植物生长的潜力。试验结果不仅为污泥再利用奠定了坚实的数据与理论基础,而且在基于固废资源的尾矿土壤化利用方法探索中迈出了重要一步。

1 失活污泥腐殖酸制备

1.1 失活污泥

取东南(DN)污水处理厂、富锋(FF)污水处理厂的污泥进行灌装收集,运回实验室后进行微波灭活微生物处理,冷藏保存,并分析其含水率及干基有机质含量^[8]。经测定,失活污泥含水率为86.6%,干基有机质质量分数为69.7%。

1.2 腐殖酸提取

1.2.1 提取方法

1)分别取20 g DN、FF消化与未消化的失活污泥若干份,干燥,以泥液比1:10加入200 mL 0.1 mol/L HCl,加热2 h至沸腾,搅拌均匀,使失活污泥体系呈酸性,待体系稳定后离心分离,下层沉淀备用。

2)将下层沉淀以泥碱比1:10加入200 mL 0.1 mol/L NaOH,加热2 h至沸腾,立即取出,在5 000 r/min转速下离心分离,保留上层液。此过程重复2遍。

3)向上层液中缓慢加入6 mol/L HCl溶液,直至有棕红色固体析出,并持续加入HCl溶液调整至pH值为1~3。摇床静置12 h,沉淀即为腐殖酸(提取物),离心分离并反复用去离子水洗涤下层固体,直至AgNO₃检测不到上层清液中的Cl⁻,收集下层沉淀,冷冻干燥并分析。

1.2.2 腐殖酸元素组成

不同来源失活污泥制备的腐殖酸元素组成分析结果见表1。由表1可知:腐酸含碳为46.84%~55.89%,

收稿日期:2024-12-19;修回日期:2025-02-08

基金项目:吉林省科技厅创新平台(基地)和人才专项中青年科技创新创业卓越人才(团队)项目(20210509043RQ)

作者简介:刘倍超(1995—),男,硕士研究生,研究方向为污泥资源化;E-mail:liuchaole@163.com

*通信作者:杨武(1985—),男,副教授,研究方向为废水资源化及污泥资源化等;E-mail:yangw104@nenu.edu.cn

含氢为 6.26 % ~ 8.11 % , 含氧为 21.02 % ~ 29.05 % 。其中, 消化失活污泥腐殖酸含碳为 46.84 % ~ 48.71 % , 未消化失活污泥腐殖酸含碳为 51.4 % ~ 55.89 % , 后者含碳较高。

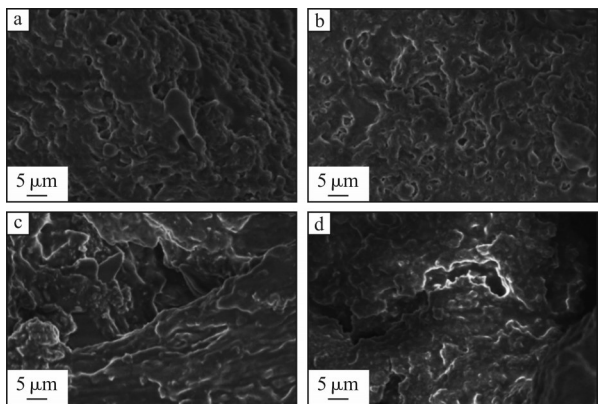
表 1 腐殖酸元素组成分析结果

Table 1 Elemental composition analysis results of humic acid				
w/%	DN-Ds	FF-Ds	DN-Unds	FF-Unds
C	46.84	48.71	51.40	55.89
H	8.11	7.53	7.88	6.26
N	13.82	13.22	14.91	14.05
S	1.61	0.48	1.07	0.68
O	27.19	29.05	22.04	21.02
w(H)/w(C)	0.17	0.15	0.15	0.11
w(O)/w(C)	0.58	0.60	0.43	0.38
w(N)/w(C)	0.30	0.27	0.29	0.25
w(O+N)/w(C)	0.88	0.87	0.72	0.63

注: DN-Ds、FF-Ds、DN-Unds、FF-Unds 分别为 DN 消化失活污泥腐殖酸、FF 消化失活污泥腐殖酸、DN 未消化失活污泥腐殖酸、FF 未消化失活污泥腐殖酸。

1. 2. 3 腐殖酸表征分析

腐殖酸扫描电子显微镜图片见图 1。由图 1 可知: 未消化失活污泥腐殖酸颗粒形状更加规则, 颗粒相对均匀, 颗粒之间的空隙小, 表面相对平滑, 微观裂纹孔隙与颗粒之间连接比较完整(见图 1-a、b)。消化失活污泥腐殖酸中有机质的降解可能造成表面微观结构的改变, 如颗粒表面的微观裂纹、孔隙或颗粒间的连接形式, 导致裂纹较多, 孔隙较大(见图 1-c、d)。这些孔隙可能影响有机物质的渗透和释放, 进而影响腐殖酸的提取。因此, 后续试验选择颗粒相对均匀, 分层情况少, 表面相对平滑的腐殖酸结构。



a—DN-Unds b—FF-Unds c—DN-Ds d—FF-Ds

图 1 腐殖酸扫描电子显微镜图片

Fig. 1 SEM image of humic acid

腐殖酸红外谱图见图 2。由图 2 可知: 消化与未消化失活污泥腐殖酸红外谱图中峰位置大致相似, 仅在峰强度上有所差异。这表明 2 种类型腐殖酸的结构差异主要表现在官能团数量、分布、结合方式或所处化学

环境等方面, 对官能团种类无影响。在 3 425 cm^{-1} 附近的峰由醇、酚中羟基伸缩振动引起; 位于 2 928 cm^{-1} 和 2 857 cm^{-1} 处的峰分别由脂肪的形变振动和拉伸振动引起; 1 634 cm^{-1} 处的峰对应共轭双键和碳共轭双键的伸展振动; 1 542 cm^{-1} 处的峰可能为酰胺 II 带或杂环氮原子的振动吸收; 1 452 cm^{-1} 和 1 381 cm^{-1} 处的峰可能归因于硝基的振动吸收; 1 247 cm^{-1} 处的宽峰表明存在羧基碳氧伸缩和氧氢的形变振动; 1 034 cm^{-1} 处的峰表示存在磺酸基或氨基、酸酐的羧基的弯曲振动。综合来看, 2 种类型的腐殖酸均含有丰富的酚羟基、醇羟基、硝基、芳香族和脂肪族化合物, 符合典型腐殖酸的特性。

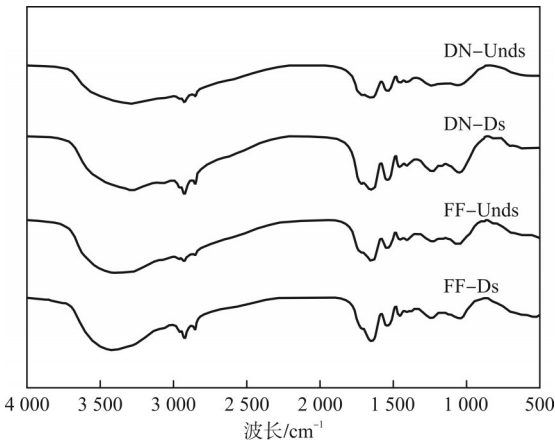


图 2 腐殖酸红外谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of humic acid

但是, 试验发现腐殖酸中存在一些难以去除的杂质和金属离子, 如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等, 这些成分可能会影响土壤的性质和质量, 从而降低腐殖酸的应用价值。因此, 试验进行了腐殖酸的纯化。

1. 3 腐殖酸纯化

1. 3. 1 纯化方法

1) 向腐殖酸中加入一定量 0.1 mol/L KOH 溶液, 并添加一定量的固体 KCl 使得 K^{+} 浓度为 0.3 mol/L, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 1 h, 用离心机高速离心分离去除下层固体悬浮物。向上层液中加入 6 mol/L HCl 溶液, 并搅拌至 $\text{pH}=1.0 \sim 1.5$, 再次析出棕红色絮状物, 摇床 60 $^{\circ}\text{C}$ 静置 12 h, 离心分离沉淀。

2) 向沉淀中加入 20 mL 0.1 mol/L HCl、20 mL 0.3 mol/L HF 混合溶液, 在室温下振荡一定时间。离心分离混合液, 去除上层清液, 取下层沉淀。

3) 向下层沉淀中加入去离子水, 充分振荡后离心分离, 用 0.2 mol/L AgNO_3 溶液检验上层液, 重复检验直至无 Cl^{-} 检出。

1. 3. 2 纯化提取率

分别对消化与未消化失活污泥腐殖酸进行纯化处理, 并与未纯化腐殖酸进行对比, 考察腐殖酸提取

率,结果见表2。

表2 腐殖酸提取率试验结果
Table 2 Test results of humic acid extraction rate

腐殖酸	干燥污泥 质量/g	腐殖酸提取 物质量/g	腐殖酸 提取量/g	杂质 质量/g	提取 率/%
DN 未消化 未提纯	20	4.9	2.9	2	14.5
DN 未消化 提纯	20	5.56	3.43	2.13	17.2
DN 消化 未提纯	20	6.28	1.68	4.6	8.4
DN 消化 提纯	20	6.07	2.87	3.2	14.4
FF 未消化 未提纯	20	6.43	1.98	4.45	9.9
FF 未消化 提纯	20	8.24	3.25	4.99	16.3
FF 消化 未提纯	20	8.3	1.21	7.09	6.1
FF 消化 提纯	20	5.3	2.23	3.07	11.2

腐殖酸提取物主要成分为腐殖酸、有机质、无机质、金属离子及其衍生物,纯化处理可将腐殖酸提取物中的金属离子等衍生物去除。由表2可知:采用DN失活污泥时,未消化未提纯腐殖酸提取量为2.9 g,提取率为14.5%;未消化提纯腐殖酸提取量为3.43 g,提取率为17.2%;消化未提纯腐殖酸提取量为1.68 g,提取率为8.4%;消化提纯腐殖酸提取量为2.87 g,提取率为14.4%。采用FF失活污泥时,未消化未提纯腐殖酸提取量为1.98 g,提取率为9.9%;未消化提纯腐殖酸提取量为3.25 g,提取率为16.3%;消化未提纯腐殖酸提取量为1.21 g,提取率为6.1%;消化提纯腐殖酸提取量为2.23 g,提取率为11.2%。

综合考虑,选择DN未消化提纯腐殖酸作为尾矿改良的试验材料。

2 尾矿改良试验

本研究旨在探究失活污泥腐殖酸对土壤改良及植物生长的影响,并确定最佳投加量。为保证试验条件相同,防止对照组间相互影响,采用实验室独立盆栽方式进行试验。

2.1 试验材料

小白菜种子、生菜种子、甘蓝种子;失活污泥腐殖酸溶液;盐碱土;K₂Cr₂O₇、浓硫酸、邻菲罗啉、FeSO₄标准溶液、二氧化硅、乙酸铵、氨水、K-B指示剂、氨缓冲溶液、EDTA标准溶液、氢氧化钠;小型盆栽容器、测

土仪、培养托盘、pH测试仪、光照设备(植物生长灯)、温度控制设备。

2.2 试验方法

从某金属矿山尾矿库不同位置和深度采集多个尾矿样本进行混合,以降低试验样品误差。配制250 mL质量浓度分别为10 g/L、1 g/L、0.1 g/L的失活污泥腐殖酸溶液各3组,记为A1、A2、A3、B1、B2、B3、C1、C2、C3,将其分别加入0.8 kg混合尾矿中,搅拌均匀,自然晒干后加入小白菜、生菜、甘蓝种子进行盆栽试验。试验在(20±5)℃的常温环境中进行,首次分别加入20 mL水,后模拟该地区降雨量加水,采用全光谱植物补光灯模拟太阳光照,每个星期拍照记录植物长势,共进行28 d。第一组10 g/L、1 g/L、0.1 g/L的250 mL腐殖酸溶液分别记为A1、B1、C1,空白对照组Z1;第二组10 g/L、1 g/L、0.1 g/L的250 mL腐殖酸溶液分别记为A2、B2、C2,空白对照组Z2;第三组10 g/L、1 g/L、0.1 g/L的250 mL腐殖酸溶液分别记为A3、B3、C3,空白对照组Z3。其中,B-A为小白菜A1、A2、A3样品的平均值,S-A为生菜A1、A2、A3样品的平均值,G-A为甘蓝A1、A2、A3样品的平均值,以此类推。通过测量植物的基本物理指标和品质指标反映失活污泥腐殖酸对尾矿土壤的修复效果。

2.3 分析手段

尾矿土壤有机质检测方法:在外加热条件(油浴温度为170℃~180℃,沸腾5 min)下,采用重铬酸钾-硫酸溶液氧化尾矿有机质(碳),剩余的重铬酸钾利用硫酸亚铁滴定,根据重铬酸钾消耗量,计算有机碳含量。本方法只能氧化90%的有机碳,因此将测得的有机碳结果乘以换算系数得到有机质含量。

2.4 试验结果与讨论

2.4.1 失活污泥腐殖酸对尾矿土壤性质的影响

失活污泥腐殖酸对尾矿土壤有机质含量的影响见图3。由图3可知:在未施加腐殖酸情况下,3种作物经28 d生长后,尾矿土壤有机质含量显著降低,降低幅度为35.4%~55.2%,表明作物生长会消耗一定量的有机质。在尾矿中加入失活污泥腐殖酸,3种作物经28 d生长后,施加10 mg/L与1 mg/L失活污泥腐殖酸的尾矿土壤有机质含量较尾矿中有机质含量增加,而施加0.1 mg/L失活污泥腐殖酸的尾矿土壤有机质含量较尾矿无明显差异。这表明加入一定量的失活污泥腐殖酸,可以有效提升土壤有机质含量,为作物生长提供更多可以利用的有机质,促进作物生长。

2.4.2 失活污泥腐殖酸对植物生长的影响

失活污泥腐殖酸对小白菜、生菜、甘蓝幼苗生长的影响见表3~5。

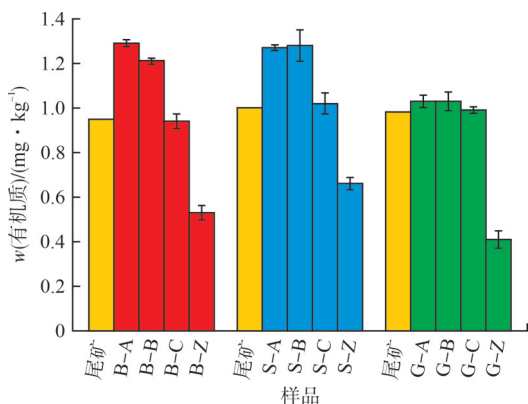


图3 失活污泥腐殖酸对尾矿土壤有机质含量的影响
Fig. 3 Effect of humic acid from inactivated sludge on the organic matter content of tailings soil

由表3~5可知:1 g/L失活污泥腐殖酸在小白菜的种植试验中呈现出最为显著的促进效果;与0.1 g/L失活污泥腐殖酸相比,10 g/L失活污泥腐殖酸中小白菜的生长速度更快,特别是在14~21 d的生长阶段,小白菜的生长速度明显加快,表现为更多的叶片和更高的茎高。而生菜在7~14 d生长速度最快,且在28 d内,1 g/L失活污泥腐殖酸组生菜叶长、茎高均超过10 g/L失活污泥腐殖酸。失活污泥腐殖酸的施加同样可促进甘蓝的生长,1 mg/L失活污泥腐殖酸与甘蓝的茎高、叶片数量、叶片长度等参数呈正相关关系,当污泥腐殖酸浓度为1 mg/L时,腐殖酸浓度对甘蓝生长各参数影响最显著。

表3 失活污泥腐殖酸对小白菜幼苗生长的影响

Table 3 Effect of humic acid from inactivated sludge on the growth of pak choi seedlings

试验编号	平均茎高/cm				平均叶片长度/cm				平均叶片数量				平均pH值			
	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d
B-A	3.1	3.8	6.7	11.2	3.7	3.6	5.7	11.2	2	5	6	7	9.5	9.1	8.8	8.3
B-B	3.3	3.7	7.9	13.1	3.7	3.5	5.4	11.1	2	5	6	7	9.5	9.2	8.6	8.2
B-C	2.3	2.2	5.6	8.7	2.6	3.2	4.1	5.7	2	3	4	6	9.5	9.3	9.0	8.6
B-Z	0.6	1.2	1.4	2.1	0.1	0.3	0.3	0.5	2	2	2	3	9.6	9.5	9.3	9.0

表4 失活污泥腐殖酸对生菜幼苗生长的影响

Table 4 Effect of humic acid from inactivated sludge on the growth of lettuce seedlings

试验编号	平均茎高/cm				平均叶片长度/cm				平均叶片数量				平均pH值			
	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d
S-A	2.5	4.7	7.1	8.4	1.2	2.6	3.2	5.2	3	4	5	5	9.6	9.4	8.9	8.7
S-B	3.3	4.6	7.4	8.6	1.4	3.4	6.6	6.9	3	4	5	5	9.5	9.3	8.7	8.4
S-C	1.5	3.8	4.4	5.8	0.8	1.7	2.7	5.7	2	4	4	5	9.6	9.6	9.0	8.7
S-Z	0.5	1.1	3.2	3.4	0.4	0.9	1.2	1.4	2	2	3	4	9.7	9.7	9.6	9.5

表5 失活污泥腐殖酸对甘蓝幼苗生长的影响

Table 5 Effect of humic acid from inactivated sludge on the growth of cabbage seedlings

试验编号	平均茎高/cm				平均叶片长度/cm				平均叶片数量				平均pH值			
	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d
G-A	1.2	1.9	3.1	4.2	0.6	0.6	1.3	2.2	3	4	5	5	9.6	9.5	9.2	8.5
G-B	1.3	1.9	3.2	4.1	0.5	0.6	1.4	2.3	3	4	5	5	9.5	9.1	8.7	8.3
G-C	0.7	1.6	2.8	4.6	0.5	0.7	1.3	2.1	2	3	4	5	9.6	9.1	8.8	8.3
G-Z	0.4	0.6	1.2	2.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1	2	3	9.7	9.6	9.6	9.5

根据试验结果,1 g/L失活污泥腐殖酸在各试验中均表现出最为显著的促进效果,10 g/L失活污泥腐殖酸也表现出明显的促进效果,0.1 g/L失活污泥腐殖酸的促进效果不明显,这表明可能存在一定的剂量效应。而空白试验组植物基本未明显生长,表明失活污泥腐殖酸能改善土壤结构,增加土壤中的有机质含量,提高土壤的保水保肥能力,促进植物生长。

3 结 论

1)试验表明,失活污泥腐殖酸不仅能增加尾矿有机质含量、改善土壤结构、增强土壤的保水保肥能力,而且还能促进改良尾矿土壤中植物的生长。研究结果为下一步进行扩大试验提供了试验数据和理论支撑。

2)研究将污水处理厂失活污泥作为资源进行合理处理与再利用,不仅可以减少环境污染,同时达到了“以废治废”的目的。

3)综合来看,失活污泥腐殖酸不仅展示了一种“以废治废”的可持续环境管理策略,还为尾矿库的生态修复和环境改善提供了新的思路和有效的方法。通过这种综合治理措施,可以促进尾矿库生态系统的健康和可持续发展,为实现环境保护和资源再利用的双重目标提供了新思路。

[参考文献]

- [1] 方彦霞,张彦翠,王彬,等.某铜尾矿库物料固体废物属性鉴别及环境治理建议[J].甘肃冶金,2020,42(6):105-108.
- [2] 任珩,李沛霖,李金璐.基于黄金尾矿处理与综合利用研究的文献计量分析[J].黄金科学技术,2024,32(5):939-948.
- [3] 王振生,赵岩.土壤改良技术在重金属矿山尾矿库环境治理中的应用探讨[J].科技创新导报,2017,14(9):126,128.
- [4] 叶文玲,陈增,徐晓燕.铜陵铜尾矿库优势植物对重金属富集特征研究[J].环境科学与技术,2015,38(5):11-14,20.
- [5] LIU M Z, JIA Y G, ZHAO J J, et al. Revegetation projects significantly improved ecosystem service values in the agro-pastoral ecotone of northern China in recent 20 years[J]. Science of the Total Environment, 2021, 788: 147756.
- [6] 刘影,迟崇哲,杨小牛,等.基于农业固废资源化利用的土壤改良试验研究[J].黄金,2023,44(10):95-99.
- [7] JIANG X S, GUO Y, LI H X, et al. Ecological evolution during the three-year restoration using rhizosphere soil cover method at a lead-zinc tailing pond in Karst areas[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 853: 158291.
- [8] 杨煜东.典型PPCPs土霉素在活性污泥处理系统中吸附和降解特性研究[D].上海:东华大学,2010.
- [9] 靳文娟.柴河铅锌矿尾矿库土地复垦与环境治理效益估算[D].沈阳:沈阳农业大学,2020.
- [10] 靳文娟,魏忠义.柴河铅锌矿尾矿库复垦治理中不同覆土与植被措施的效益估算[J].中国环境科学,2020,40(6):2577-2587.
- [11] 李同家,张士伟.酸法腐殖酸的研制及应用试验[J].蓄电池,2000(2):33-34,37.
- [12] LIMAMI H, MANSSOURI I, CHERKAOUI K, et al. Recycled wastewater treatment plant sludge as a construction material additive to ecological lightweight earth bricks [J]. Cleaner Engineering and Technology, 2021, 2: 100050.
- [13] 袁红莉,王风芹,李宝珍,等.微生物降解褐煤产生的腐殖酸的生物活性研究[C]//中国土壤学会.《氮素循环与农业和环境》专辑——氮素循环与农业和环境学术讨论会论文集.北京:中国土壤学会,2001:133-138.
- [14] 徐东耀,徐小方,王岩,等.提取褐煤中腐殖酸的新方法[J].煤炭加工与综合利用,2007(2):29-32,58.
- [15] 杨敏,王红斌,宁平,等.云南沼泽土中提取腐殖酸的研究[J].化学世界,2002(7):351-353.
- [16] 迟崇哲,刘影,王超,等.有色金属矿山尾矿土壤化生态修复技术研究进展[J].黄金,2024,45(12):8-12,138.
- [17] 张大勇,杨小牛,刘立波,等.矿山固体废物土壤化改良试验研究[J].黄金,2024,45(6):91-95,108.
- [18] 孙鹏,张淑文,俞浙萍,等.腐殖酸钾对杨梅土壤改良和生长结实的影响[J].浙江农业学报,2024,36(8):1878-1886.

Experimental study on preparation of humic acid from inactivated sludge and its application in improving tailings

Liu Beichao¹, Wang Haiyang², Yu Qian'ao³, Yang Wu¹

(1. School of Environment, Northeast Normal University; 2. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.;

3. Jilin Changchun Ecology and Environment Monitoring Center)

Abstract: Landfilling or incinerating inactivated sludge can cause secondary pollution, while the humic acid it contains can improve the physicochemical properties of soil. Tailings soil improvement and vegetation restoration are important measures for the ecological restoration of tailings ponds. This study explores the extraction of humic acid from inactivated sludge and its application in tailings soil improvement experiments. The results show that humic acid from purified inactivated sludge that has not been digested in the DN wastewater treatment plant is more suitable as a tailings modifier. Humic acid significantly increases the organic matter content in tailings soil, enhancing its fertility; 1 g/L of humic acid from inactivated sludge has a notable promoting effect on plant growth. This research provides a new approach and theoretical foundation for soil-based utilization of tailings, and offers certain environmental and economic benefits.

Keywords: inactivated sludge; humic acid; soil improvement; ecological restoration; soil-based utilization of tailings; organic matter