

氧化亚铁硫杆菌对电动力处理城市污泥中重金属影响研究

袁华山¹ 刘云国² 李欣² 叶菲² 陈朝猛^{1,2}

(1. 南华大学建筑工程与资源环境学院, 衡阳 421001;

2. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要 分析了氧化亚铁硫杆菌对污泥中重金属形态及对电动力处理污泥中重金属的去除率影响。氧化亚铁硫杆菌处理后的污泥, pH值降低, 部分重金属从稳定态转化为可溶态。经氧化亚铁硫杆菌预处理后的泥样和未经预处理的泥样, 在同样条件下用电动力处理, 处理结果为: 预处理后 Cd 的去除率从 61.85% 上升到 72.54%, Cu 从 34.26% 上升到 63.51%, Zn 从 65.06% 上升到 71.22%。预处理对 Cu 的影响比 Cd、Zn 大得多。用电动力处理 Cu 超标污泥中重金属时, 将污泥先用氧化亚铁硫杆菌预处理, 可有效地提高其去除效果, 处理后的污泥有利于农用。

关键词 电动力 重金属 氧化亚铁硫杆菌 污泥 预处理

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)02-0112-04

Effect of *thiobacillus ferrooxidans* on treatment of heavy metals in sewage sludge by electrokinetics

Yuan Huashan¹ Liu Yunguo² Li Xin² Ye Fei² Chen Zhaomeng^{1,2}

(1. School of Architectural Engineering, Resources and Environment, Nanhua University, Hengyang 421001;

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

Abstract The influence of *thiobacillus ferrooxidans* on the speciation of heavy metals in the sewage and the removal efficiencies of heavy metals from sewage sludge by electrokinetics were analyzed. The pH value of the sludge sample pretreated by *thiobacillus ferrooxidans* was reduced. Because of this, the heavy metals of the sewage sludge were transformed from stable state to labile state. The samples pretreated by *thiobacillus ferrooxidans* and unpretreated were electroremediated under the same conditions, the results were that the removal efficiencies of Cd raised from 61.85% to 72.54%, Cu from 34.26% to 63.51%, and Zn from 65.06% to 71.22%, after pretreatment. The effect of pretreatment by *thiobacillus ferrooxidans* on Cu was much greater than that on Cd or Zn. The sewage sludge pretreated by *thiobacillus ferrooxidans* could effectively enhance the removal efficiency of Cu. The electroremediated sludge which was pretreated by *thiobacillus ferrooxidans* was favorable to land utilization.

Key words electrokinetics; heavy metals; *thiobacillus ferrooxidans*; sewage sludge; pretreatment

近年来,我国由污水处理过程产生的污泥量迅速增长,其中含有大量的重金属,不及时处理将造成严重的二次污染和资源浪费。目前我国对其处理主要采用化学浸提法,即用强酸将不溶性金属溶出,但这具有很大的局限性:耗酸量很大、成本高、管理复杂,难以全面推广使用^[1],因此开发新型的处理方法是当前的迫切需要。

电动力修复技术是国外近十几年迅速发展起来的一项土壤修复技术。修复的主要机理是重金属污染物在电场的作用下,通过离子迁移和电渗定向迁移出土壤,从而达到修复的目的。电动力修复可分为2个过程:不同形态的重金属污染物转换为可溶态,进入液相系统;重金属在电场的作用下,通过离

子迁移和电渗定向迁移出土壤。其基本方法是在水饱和土壤中插入电极并通以直流电,土壤中的污染物如重金属、放射性元素和有害有机物在电场的作用下向阴阳两极迁移,从而达到去除土壤中有害物质的目的^[2,3]。近十多年来,国际上对电动力修复技术研究主要分为基本原理研究、影响因素研究、改进技术研究和应用研究等4个方面。国外的大部分

基金项目:教育部博士点基金资助项目(20050532009);湖南省自然科学基金资助项目(04JJ3013)

收稿日期:2006-04-05; **修订日期:**2006-11-24

作者简介:袁华山(1972~),男,讲师,硕士,研究方向:环境污染综合整治技术。E-mail:huashanyuan@yahoo.com.cn

研究都是以人工合成的理想土壤为样品进行试验,在城市污泥的处理方面国内外的研究报道较少,相对于土壤的修复,污泥的含水率高,流动性好,可操作性强。

笔者分析了污泥中的重金属的形态及 Cd、Cu 和 Zn 在电动力作用下的去除率,认为电动力对污泥中的重金属处理是可行的^[4]。本研究探讨在氧化亚铁硫杆菌作用下,污泥中重金属形态的变化及电动力对污泥中的 Cd、Cu 和 Zn 的去除效果。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

污泥样品取自长沙市某污水处理厂的脱水污泥。其 pH 值为 6.7, Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 和 Ni 的含量分别为 7.56、455.66、675.88、166.55、1396.89 和 76.3 mg/kg。参照《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84),重金属 Cu 和 Zn 的含量超过碱性土壤(pH ≥ 6.5)控制标准, Cd 的含量超过酸性土壤(pH < 6.5)控制标准。因此,本试验主要监测 Cd、Cu 和 Zn 的去除率。

1.2 试验泥样的处理

取污泥 6 L,加蒸馏水使其饱和,污泥的 pH 值为 6.7,将饱和污泥均分为二。一部分分析其重金属的形态并投入电解槽进行试验,试验结果记为 S1。另一部分添加氧化亚铁硫杆菌的能量物质:Fe-SO₄·7H₂O(10 g/L 污泥)、元素硫(5 g/L 污泥)。曝气培养 5 d,测得其 pH 值为 2.7,分析其重金属形态并投入电解槽进行试验,试验结果记为 S2。

2 重金属形态分析

2.1 污泥中重金属赋存的形态

随着对污泥中重金属研究的深入,人们逐渐认识到,污泥中重金属对环境危害的大小,更大程度上取决于其形态分布。重金属的不同形态表现出不同的生物毒性和环境行为。Tessier 等^[5]认为可用化学试剂分步提取法来研究重金属形态,分为以下 5 种:可交换的离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态和残渣态。研究表明,前 3 种形态稳定性差,容易被植物吸收利用;后 2 种形态稳定性强,不易释放到环境中^[6,7]。

2.2 形态分析试验

重金属提取步骤如下:

(1)可交换的离子态:称取一定量污泥干样,加入 10 mol/L MgCl₂, (22 ± 3) °C 下振荡 1 h, 5000 r/min 离心 30 min, 取上清液分析;

(2)碳酸盐结合态:残留泥样经水洗后加入

1 mol/L NaAc(pH 5.0) 10 mL, 室温振荡 6 h, 5000 r/min 离心 30 min, 取上清液分析;

(3)铁锰氧化物结合态:残留泥样水洗后加入 10 mL 0.04 mol/L NH₂OH·HCl, 96 °C 下保持 6 h, 间歇振荡数次, 5000 r/min 离心 30 min, 取上清液分析;

(4)硫化物及有机结合态:残留泥样水洗后加入 10 mL 0.02 mol/L HNO₃ 和 5 mL 30% H₂O₂ (pH 2.0), 85 °C 下保持 4 h, 间歇振荡数次, 再加入 2 mL 3.2 mol/L NH₄Ac, 振荡 30 min, 5000 r/min 离心 30 min, 取上清液分析;

(5)残渣态:残留泥样加入 10 mL 浓 HNO₃, 电热板加热至近干, 共进行 4 次, 用 1:1HNO₃, 温热溶解, 慢速过滤, 对滤液进行分析;

(6)重金属总量:称取一定量污泥干样, 加入 HF: HClO₄: HNO₃ = 4: 2: 15 溶液 10 mL, 振荡 30 min, 5000 r/min 离心 30 min, 取上清液分析。

分析仪为 Agilent 3510 原子吸收分光光度计。

2.3 形态分析试验结论

图 1 为污泥样品中 Cd、Cu 和 Zn 的形态分布图。Cu 主要以稳定态存在, 即主要以硫化物及有机结合态和残渣态的形态存在。Cd 和 Zn 主要以不稳定态的形态存在。在氧化亚铁硫杆菌的作用下, pH 值下降, 部分稳定态重金属向不稳定态转化, 3 种重金属 S2 的不稳定态的含量均比 S1 高。

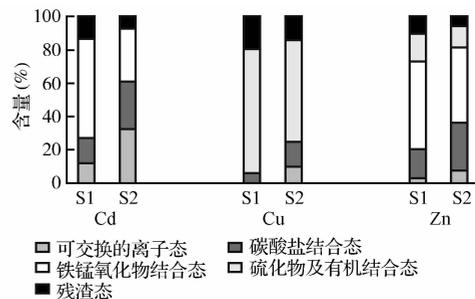


图 1 污泥样品中重金属形态分布

Fig. 1 Speciation of heavy metals in sewage sludge samples

3 电动力对污泥中重金属处理

3.1 试验装置及过程

试验装置如图 2 所示。电解槽和污泥区尺寸 ($L \times W \times H$) 分别为: 0.4 m × 0.2 m × 0.2 m; 0.12 m × 0.2 m × 0.1 m。将污泥按与阳极的距离(0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.1 m)分为 5 个截面, 分别用 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 和 5[#] 表示。控制电流密度为 2 A/m², 通电 5 d, 对不同截面污泥的 Cd、Cu 和 Zn 的含量(mg/kg) 进行监测。

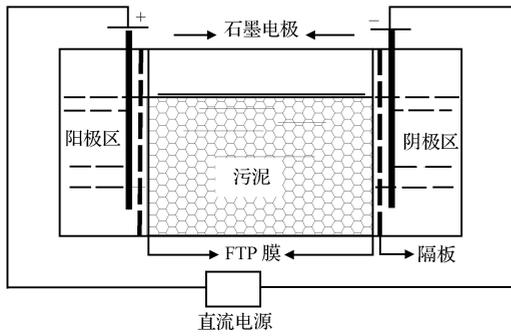


图2 试验装置示意图

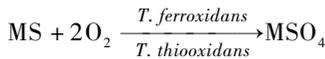
Fig. 2 Schematic diagram of test apparatus

3.2 结果与讨论

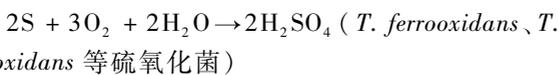
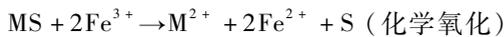
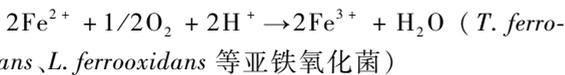
3.2.1 氧化亚铁硫杆菌对污泥中重金属的作用机理

氧化亚铁硫杆菌溶出污泥中重金属有2种作用机理^[8,9]:

(1)直接机理:细菌通过其分泌的胞外多聚物直接吸附在污泥中金属硫化物(MS)表面,通过细胞内特有的氧化酶系统直接氧化金属硫化物,生成可溶性的硫酸盐。

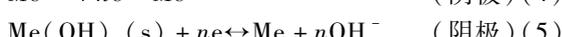
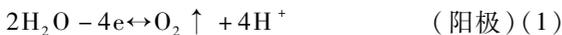


(2)间接机理:氧化亚铁硫杆菌的代谢产物与金属硫化物发生氧化-还原作用。硫酸高铁被还原成硫酸亚铁并生成元素硫,金属以硫酸盐形式溶解出来,而亚铁又被细菌氧化成高铁,元素硫被细菌氧化生成硫酸,构成一个氧化-还原的循环系统,污泥pH下降到2.0左右,促进污泥中重金属的溶出,其反应如下:



3.2.2 电解反应

电解反应发生在两极,在污泥处理过程中,两极的主要反应如下所示(注:Me指金属原子):



由反应(1)可知,随着修复过程的进行,阳极将产生大量的H⁺,并导致阳极液的pH值降低,形成一个酸区。H⁺在电场力的作用下,向阴极迁移,促使酸区也向阴极迁移。H⁺在迁移的过程中,解吸土壤吸附的重金属离子,并且溶解土壤中重金属氧化

物、氢氧化物和碳酸盐等沉淀,重金属污染物转化为离子态(具有电荷)后,在电场力的作用下,也向阴极迁移。同时阳极产生的O₂有利于氧化亚铁硫杆菌的生长。

与此相反,阴极在直流电的作用下,产生大量的OH⁻,形成一个碱区。和酸区一样,碱区在电场力的作用下向阳极迁移。OH⁻在迁移过程中,与土壤中的金属阳离子发生沉淀反应,从而影响重金属污染物的去除效率。但是由于在相同条件下,H⁺的迁移速率高于OH⁻的迁移速率,所以正常的实验显示重金属浓度在离阳极相对距离为0.7~0.9处出现一个突跃。

3.2.3 讨论

污泥截面pH值自阳极到阴极不断增加,在3[#]截面到4[#]截面间形成突跃。pH值变化主要是在电动力的作用下,阳极产生一个向阴极移动的酸区,阴极产生一个向阳极移动的碱区,而H⁺和OH⁻的淌度不同,最终酸、碱区在4[#]污泥截面附近相遇,在此处形成pH值的突跃。在氧化亚铁硫杆菌的作用下,S2各截面的pH值均比S1小,如图3所示。Cd、Cu和Zn的去除率如图4~图6。

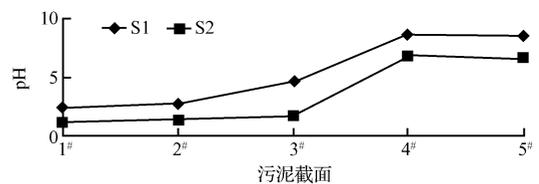


图3 各污泥截面的pH变化图

Fig. 3 pH value in different sections of sludge bed

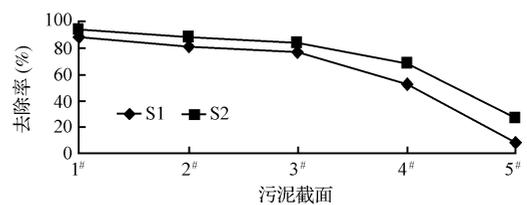


图4 各污泥截面的Cd去除率

Fig. 4 Removal rate of Cd in different sections of sludge bed

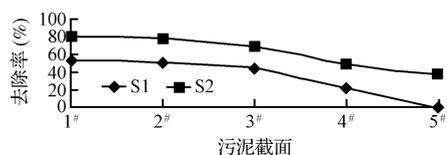


图5 各污泥截面的Cu去除率

Fig. 5 Removal rate of Cu in different sections of sludge bed

由图3~图6可知,pH值与Cd、Cu和Zn的去除率负相关,即pH值大的截面去除率小,反之则

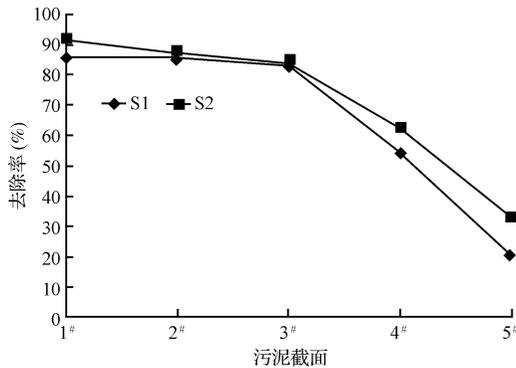


图6 各污泥截面的Zn去除率

Fig. 6 Removal rate of Zn in different sections of sludge bed

大。这是因为pH值较大的截面,重金属一般以稳定态(硫化物及有机结合态和残渣态)存在,外加的电场对其影响较小,所以去除率低。而pH值小的截面,重金属主要以不稳定态(可交换的离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态)存在,其去除率高。

在氧化亚铁硫杆菌的作用下,污泥的pH值降低(偏酸性),污泥中部分稳定态重金属向不稳定态转化,污泥中的 H^+ 可以溶解污泥中的重金属沉淀(氢氧化物和碳酸盐等),同时可以和污泥吸附的重金属离子发生交换吸附,增加污泥中的重金属的离子浓度和离子价位,提高电力对污泥中重金属的处理效率。根据各截面去除率,用加权平均法计算得Cd、Cu和Zn的总去除率与剩余浓度列于表1。在硫杆菌的作用下,电力对Cd的去除率从61.85%上升到72.54%,Cu从34.26%上升到63.51%,Zn从65.06%上升到71.22%。可见,电力对Cu的去除率比Cd和Zn要低很多;氧化亚铁硫杆菌对Cu去除率的影响比对Cd、Zn的要大得多。原因是Cd、Cu和Zn在污泥中存在的形态有明显的差异,Cu主要以稳定态(硫化物及有机结合态和残渣态)存在,pH值对其影响较大。而Cd和Zn主要以不稳定态存在,在pH值较大时也保持较高的去除率。

表1 Cd、Cu、Zn的总去除率与剩余浓度
Table 1 Total removal rates and surplus concentrations of Cd, Cu and Zn

污泥截面	总去除率(%)			剩余浓度(mg/kg)		
	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
S1	61.85	34.26	65.06	2.88	444.30	488.07
S2	72.54	63.51	71.22	2.07	246.64	402.09

4 结论

(1) 污泥中的重金属经氧化亚铁硫杆菌处理后,pH值降低,污泥中不稳定态重金属的含量增加,电力对重金属的去除率提高。

(2) 氧化亚铁硫杆菌对Cu的去除率的影响比Cd、Zn要大得多。在处理Cu超标污泥时,用氧化亚铁硫杆菌预处理后,污泥中重金属在电力作用下去除效果明显提高。

(3) 在氧化亚铁硫杆菌的作用下,电力对污泥中的重金属的去除效果比酸^[10]的作用要强,其主要原因是氧化亚铁硫杆菌对污泥的持续作用的结果,同时电解所产生的 O_2 对硫杆菌的生长具有促进作用。

(4) 氧化亚铁硫杆菌在加入能量物质后,增长较快,造成污泥pH值降低,电力去除率升高。随着污泥中能量物质的不断消耗,氧化亚铁硫杆菌的作用愈小,污泥的pH值上升,污泥中的重金属部分不稳定态势必向稳定态转化,不容易被植物吸收利用^[6,7],因此,氧化亚铁硫杆菌预处理后的污泥在电力处理有利于农用。

参考文献

- [1] 周顺柱,周立祥,黄焕忠.生物淋滤技术在去除污泥重金属的应用.生态学报,2002,22(1):125~133
- [2] Yalcin B. Acar, Akram N. Alshawabkeh. Principles of electrokinetics remediation. Environ. Sci. Technol., 1993, 27(13): 2638~2647
- [3] Probstein R. E., Hicks R. E. Removal of contaminants from soils by electric fields. Sci., 1993, 260:498~503
- [4] 袁华山,刘云国,李欣.电力修复技术去除城市污泥中的重金属的研究.中国给水排水,2006,22(3):101~104
- [5] Tessier A. W., et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 1979, 51(7):844~850
- [6] 宋菲,郭玉文,刘效义.镉、锌、铅复合污染对菠菜的影响.农业环境保护,1996,15(1):9~14
- [7] 张维碟,林琦,陈英旭.不同Cu形态在土壤植物系统中的可利用性及其活性诱导.环境科学学报,2003,23(3):376~381
- [8] Bosecker K. Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiol. Rev., 1997, 20:591~604
- [9] Tyagi R. D., Tran F. T. Bacterial leaching of metal from digested sewage sludge by indigenous iron-oxidizing. Environ. Pollut., 1993, 82:9~12
- [10] 袁华山,刘云国,李欣,等.酸化污泥中重金属在电力作用下的去除率研究.环境卫生工程,2006,14(2):5~8