

## 摘 要

我国多数城市污水厂的剩余污泥中的 Cu、Zn 等重金属元素含量普遍超过《农用污泥中污染物控制标准》GB 4284-84 的相关标准,因此,采取有效的措施对城市污泥中高浓度重金属的生物毒性和含量加以控制显得十分迫切和必要。针对这一课题,不少学者提出一些新颖的城市污泥中重金属剔除技术和方法,其中生物沥滤技术被众多学者誉为城市污泥的绿色洁净化技术。本文以桂林市城市污水污泥为研究对象,采用 SBR 反应器作为生物沥滤运行装置,从生物沥滤运行参数优选、生物沥滤过程中污泥中重金属迁移及各化学形态释放特征和沥滤后污泥潜在生态危害评价等几个方面对工程中应用生物沥滤技术这一课题进行了系统的研究。

1) 本文对桂林城市污水污泥成分进行详细分析,得出桂林城市污泥有机质和总养分分别为 426g/kg 和 99.1g/kg,具有较高的农用价值。污泥中 Cu、Zn、Cd 含量超过我国污泥农用的相关标准,是研究生物沥滤去除的主要对象。研究采用 Tessier 连续提取法对污泥中重金属化学形态进行了分析,污泥中 Cu、Pb、Ni、Cr 主要以稳定性较好的硫化物及有机结合态 (Organ) 和残渣态 (Resd) 形式存在, Zn 和 Cd 以不稳定态形式存在为主,污泥中各重金属的潜在生物有效性强弱为:  $Cd > Zn > Ni > Pb > Cu > Cr$ 。

2) 文中采用氧化亚铁硫杆菌为主要沥滤微生物,以二沉池出泥(剩余污泥)作为沥滤对象进行生物沥滤的各影响因素研究,确定了最佳运行条件为:底物投加量 10g/L、温度 25℃、曝气强度 0.4L/(min·L)、接种量为 30%。并对氧化亚铁硫杆菌沥滤体系的适宜运行周期和多批次运行的稳定性进行了分析,表明氧化亚铁硫杆菌沥滤体系的最佳运行周期为 2 天,经多批次运行检验,污泥的酸化和重金属去除效果较好且运行稳定。

3) 文中对沥滤过程中污泥中重金属的含量和化学形态进行了分析,结果表明经过生物沥滤处理后,污泥中主要高浓度重金属 Cu、Zn 和 Cd 的残余浓度均符合《农用污泥中污染物控制标准》GB 4284-84 的相关标准,沥滤后污泥中 Cu、Zn 和 Cd 均能以化学性质较稳定的 Organ 态和 Resd 态形式存在,并对 Cu、Zn、Cd 的各化学形态在沥滤体系中的释放能力进行分析研究。

4) 文中采用了当前较为先进的 Hakanson 指数法对沥滤前后污泥中重金属的潜在生物毒性进行了定性和定量的评价,结果表明氧化亚铁硫杆菌对 Cu、Cd、Ni 具有较强的脱毒作用。沥滤前污泥中 Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Ni 的潜在生态危害性强弱为:  $Cd > Cu > Zn > Ni > Pb > Cr$ , 沥滤后污泥中各重金属的潜在生物危害性强弱为:  $Cd > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr$ 。沥滤后污泥中重金属的综合潜在生态危害指数为 84.75,属轻微生态危害水平。

关键词: 城市污泥; 重金属; 生物沥滤; 氧化亚铁硫杆菌

## ABSTRACT

The contents of Cu and Zn of sewage sludge were exceed the relevant limits of the Control standards for pollutants in sludges from agricultural use(GB4284-84) in most cities of China .So it was an important and urgent mission for us to take effective measures to control the concentration and biotoxicity of the high content heavy metals. Most researches have been carried out most the problem, and many new technologies on removing heavy metals from municipal sludge were exploited. Among which the bioleaching was praised as a green sludge cleaning technology and become the research focus on heavy metal pollution control.

The sewage sludge from Guilin sewage treatment plant was taken and studied. The research aims are to effectively remove the poisonous heavy metals and reduce the biological toxicity. By using of *Thiobacillus ferrooxidans* as the main microbe in bioleaching, one systematic research about the engineering applying was conducted from the four aspects: the selection of bioleaching reactor, the optimization of bioleaching parameters and the potential toxicity assessment of treated sludge.

The analysis of sludge components showed higher agricultural value for Guilin sewage sludge, and the contents of organic matter and total Nutrition were 426g/kg and 99.1g/kg. Respectively, Cu, Zn, Cd existed in Guilin sewage sludge were selected as the main removal objects in this study due to the contents of those elements exceeding the agricultural standard. The Tessier method was adopted to continually extract various chemical speciations for sludge heavy metals. The results showed that most Cu, Pb, Ni, Cr in sludge existed in their forms of sulfide, organic combination and residual, and the majority of Zn, Cd were bound to the unstable forms, as exchangeable, carbonates and Fe-Mn oxides. The heavy metal stability was decided as  $Cd > Zn > Ni > Pb > Cu > Cr$ .

The surplus sludge was the treatment object in this study. The major effect factors of *Thiobacillus ferrooxidans* was researched. The bioleaching optimum operation parameters for *Thiobacillus ferrooxidans* are as follows: substrate dosage, 10g/L; temperature, 20~30℃; aeration rate, 0.4L/(min·L); inoculation volume, 30%. The further study on optimum operation period and stability of bioleaching under the optimum treatment condition indicated that the proper operation periods were 2 days for *Thiobacillus ferrooxidans*.

The characteristics of transfer and release of different speciations were discussed by the analysis of the content of Cu, Zn, Cd in fresh sewage sludge and treated sludge. The result

showed that the residual contents of Cu, Zn, Cd all are accord with control standard for pollutants in sludges from agricultural use(GB4248-84). The organic combination and residual were the major speciations of Cu, Zn and Cd in bioleached sludge. The Hakanson index method were used to assess the potential biological toxicity of fresh sludge and bioleached sludge. The assessment results showed that *Thiobacillus ferrooxidans* has played a significant detoxification role for Cu, Cd, Ni. The potential biological toxicities of main heavy metals were in the following order:  $Cd > Cu > Zn > Ni > Pb > Cr$ , the synthetic potential biological risk index was 84.75, at the level of minor ecological risk.

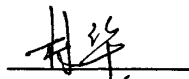
**Keywords:** sewage sludge, heavy metal, bioleaching, *Thiobacillus ferrooxidans*

## 研究生学位论文独创性声明和版权使用授权书

### 独创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。对论文的完成提供过帮助的有关人员已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者（签字）：



签字日期：

2009.6.10

### 学位论文版权使用授权书

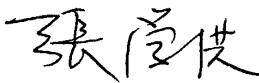
本学位论文作者完全了解(学校)有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的印刷本和电子版本，允许论文被查阅和借阅。本人授权(学校)可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：



签字日期：2009年6月10日

导师签字：



签字日期：2009年6月11日

## 第1章 前言

### 1.1 我国城市污泥的处理、处置现状

目前,我国所建的城市污水处理厂,大都是采用活性污泥二级生化处理工艺。活性污泥法处理污水的必然结果就是产生大量的剩余污泥,以含水率 97%计算,其体积占处理污水量的 0.3%~0.5% (或为污水处理量 10~20g/kg),若深度处理产泥量还将增加 50%~100%<sup>[1]</sup>。按照我国国民经济和城市人口增长速度预测,2010 年我国城市污水排放总量较 2004 年增长 10%,将达  $464 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,污水处理率达 60%,届时我国每年将产生  $0.125 \times 10^8 \sim 0.21 \times 10^8 \text{ t}$  湿污泥(含水率 80%)<sup>[2]</sup>。此外,2006 年建设部又根据《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》提出,到 2010 年,所有设市的城市,污水处理率不低于 70%<sup>[3]</sup>。可以预见,随着我国城镇污水处理厂的相继建成,城市污水处理量将大大提高,同时也会产生大量的污泥,要妥善处理这些污泥,需要大量基建投资和高昂的运行费用。传统的污泥处理费用约占污水处理厂总运行费用的 20%~50%,投资占污水处理厂总投资的 30%~40%<sup>[4]</sup>。根据我国目前的经济状况,把巨大的资金用于污泥处理工程建设及运行维护具有较大的困难。在我国现有的污水处理设施中,有污泥稳定处理设施的还不到 25%,处理工艺和配套设备完善的不到 10%<sup>[5]</sup>。由于经济和技术原因,已建成的污泥处理设施正常运行的也很少,大部分污水处理厂将未做任何处理的污泥外运,随意弃置,简单填埋或直接农用,给生态环境带来了隐患。据报道<sup>[6]</sup>,2007 年我国污水厂污泥约 70%弃置,20%填埋,不足 10%的污泥通过堆肥等形式利用。尽管国家花费了大量人力、物力、财力治理了污水,但污水处理的伴生产品污泥却得不到充分有效的处置,可能会造成二次污染,大大削弱了污水处理厂的净化功能。因此寻求妥善、经济地处理或利用污泥的技术具有深远意义。

### 1.2 污泥的最终处置技术

#### 1.2.1 传统的污泥处置技术

在我国多数中小城市污水处理厂,污泥通常经过简单的机械脱水处理后即进入污泥后期处置,传统的污泥处置方法有卫生填埋、焚烧、海洋处理和土地利用,这些处置方式在不同时期确实发挥了一定的作用,但随着环境标准的更加严格化,其固有的缺点就明显暴露出来,使其应用受到诸多限制。

### (1) 卫生填埋

污泥卫生填埋已发展成为一项成熟的污泥处置技术。该法操作相对简单,投资费用少,处理容量大、见效快等特点,适应性强,称为许多城市污泥处置的首选技术。污泥填埋分为单独填埋和混合填埋,欧洲脱水污泥与城市垃圾混合填埋比较多,而美国多数采用单独填埋<sup>[7]</sup>。但该方法对污泥的土力学性质要求较高,且需要大面积的填埋场地和大量的运输费用,地基也需要作防渗处理,若处理不好将会对地下水源造成较大的污染,因此在大多数国家诸如美国、英国、日本等填埋污泥的比例在逐年减少。此外,污泥的高含水率大大增加了填埋场渗滤液处理量,由于污泥细小,经常堵塞渗滤液收集系统和排水管,加重了垃圾坝的承载负荷,给填埋场安全和管理带来极大困难。因此,我国的许多城市的垃圾填埋场已开始拒绝接纳高含水率的城市污泥进场填埋。综合以上,多方面因素都限制了污泥的卫生填埋技术的今后发展,使其不会成为污泥最终处置的主流方向。

### (2) 污泥焚烧

污泥焚烧技术是利用污泥有机成分高、具有一定热值等特点来处置污泥。污泥焚烧后的残渣无菌、无臭,体积大大减少,减容率可达到 95%~99%左右,使运输和最后处置大为简化<sup>[8]</sup>。但这种处置方式的弊端在于,污泥必须保证在比较低的含水率,而城市污泥即使经脱水后含水率仍然比较高,为 75%~80%左右。这样的污泥在进行焚烧处理时,要维持燃烧温度在 750℃~850℃以上,需要加入大量的燃料辅助燃烧,因此其处理成本较高,是其他工艺的 2~4 倍<sup>[9]</sup>。此外,污泥中有机污染物在高温焚烧过程中,容易产生大量二恶英,同时污泥中的重金属也会随着烟尘飞灰等扩散到空气中,对环境造成二次污染。因此,污泥焚烧使用较多的是日本和欧盟等发达国家。在我国部分经济发达城市(上海、绍兴、常州等)也有采用,但总体而言我国是发展中国家,经济发展水平相对落后,污泥焚烧技术在全国范围内难以全面推广。

### (3) 远洋投海

污泥远洋投海是利用海洋巨大的稀释与自净作用来处置污泥。对于靠近海岸的大型污水处理厂,将其液态污泥排海是一种方便的污泥处置方法。但因其可能会污染海洋、危害海洋生态系,对海洋生态系统和人类食物链已构成威胁,已受到强烈反对。美国 1991 年已禁止向海洋倾倒污泥,欧共体也规定从 1999 年开始禁止在海洋中处置污泥<sup>[10]</sup>。目前,污泥投海处置已经在世界范围内受到了限制。

### (4) 土地利用

污泥的土地利用很早就得到了应用,具有投资少、处理费用低等优点,且充分利用了 N、P 和 K 等植物性营养成分。该法主要应用于农田、菜地、果园、草地、市政绿化、育苗基质及严重扰动的土地修复与重建等<sup>[11]</sup>。但污泥土地利用应注意方法,防止污泥中

有机物、病原菌及高浓度重金属对受施土壤造成二次污染,目前,主要通过污泥消化、堆肥等方法提高污泥土地利用的安全性,而对污泥中重金属的总量控制技术的研究也逐渐成为热点。随着污泥可填埋的范围日益减少,而焚烧法处理费用高昂,投海被禁止,多种形式的污泥资源化农用越来越受到人们的重视。李艳霞等人<sup>[12]</sup>对我国29个城市污泥组成的统计分析发现,中国城市污泥(不包括工业污泥)的有机质平均含量达到384g/kg,全氮、全磷和全钾分别为27、14.3和7g/kg,高于国家堆肥需要的养分标准,是很好的有机肥源,可以作为资源加以回收利用。因此,污泥处理处置的总体思路以无害化为主导、在坚持“安全、环保”的原则下实现污泥的土地利用。

### 1.2.2 污泥的综合利用新技术

由于对污泥的片面认识,长期以来人们仅将污泥视为一种毫无利用价值的废弃物加以处置。在传统的污泥处置方法中仅土地利用将污泥作为一种资源。随着分析技术的进步,污泥的各项物理化学性质被充分认识,由此,污泥处置技术开始转变为以污泥安全处置为最终目的的多元化污泥综合利用技术。

#### (1) 建材利用

污泥中除有机物之外还含有很多的无机物,主要是硅、铝、铁、钙等,这与许多建筑材料常用的原料成分相近。污泥制建材主要应用于制砖、生产水泥、替代沥青细骨料、制轻质陶粒、制生化纤维板、制熔融材料等方面<sup>[13,14]</sup>。

#### (2) 能源利用

城市污泥中含有大量的有机物,脱水污泥发热量很高,可以作为能源加以利用。能源利用最直接的方法有两种:一是在脱水污泥中加入添加剂制成合成燃料用于工业和生活锅炉;二是改进焚烧炉的设计和操作,直接利用污泥焚烧的能量来发电。此外还可以通过热解制油技术<sup>[15]</sup>将污泥中的脂类和蛋白质转变成碳氢化合物,最终产物为油、碳、非冷凝气体(NGC)和反应水,可用来做燃料。

#### (3) 环境保护利用

污泥的环保利用主要用在一下几个方面<sup>[16,17]</sup>:污泥改性制得的活性炭吸附剂对COD及某些重金属离子有很高的去除率,不仅常用于水处理中吸附去除重金属离子、有机污染物和染料水脱色,还可用于有害气体的处理,且处理效果都十分显著;用活性污泥制得的可降解塑料无毒无害,给解决白色污染带来了希望;氯代化合物毒性强且降解非常困难,不少研究表明污泥对氯代化合物的降解有一定的作用。

### （4）污泥蛋白质利用

污泥中含有 28.7%~40.9%粗蛋白,其中 70%的粗蛋白以氨基酸形式存在,以蛋氨酸、胱氨酸、苏氨酸和缬氨酸为主,几乎包含了所有家畜饲料所需的氨基酸,且各种氨基酸之间相对平衡,因此可以作为饲料蛋白加以利用<sup>[18]</sup>。另外,李亚东等<sup>[19]</sup>利用剩余活性污泥制成蛋白质灭火剂,经测试其灭火特性均达到相关行业标准。

### 1.2.3 污泥的土地利用技术概况

随着污泥可填埋的范围日益减少,而焚烧法处理费用高昂,投海也被禁止,综合利用技术多数还处于研究阶段,实际应用很少,污泥土地利用也成为污泥处置一个主要的发展方向。土地利用,就是把经过热干化或生物堆肥、化学稳定化处理的污泥施用于土地。目前常用的污泥土地资源化利用途径有农田施用、林地施用、受损土壤的改良和修复等<sup>[20]</sup>。

#### （1）农田施用

污泥中含有大量的有机营养成分和微量元素,施用于农田后会提高土地的氮、磷、钾等的浓度,增加土地的肥效,从而促进作物的生长。而且污泥也不像化肥会使土壤板结,因此施用污泥既可肥田,又有利于土壤质量的改良,并减低了农业生产的成本。张学洪等人<sup>[21]</sup>利用桂林城市污水处理厂污泥经好氧发酵,与粉煤灰、无机肥料等原料混合制成有机复合肥,对水稻生长进行肥效试验,结果表明,该污泥有机复合肥对水稻的增产效果显著,肥效与 N、P、K 三元复合肥相当。

#### （2）林地施用

污泥除可用于农田外,还被使用在森林、土地的施用上。一方面污泥中的营养成分和微量元素可促进树木生长;另一方面由于污泥林地施用不进入食物链,不会对人类健康造成危害。一般林场、森林等地区均非人口密集地区,所以污泥施用较为安全。为避免施用污泥后可能对地下水产生的污染,可以采用分少量多次投加的策略。林地、荒山等面积都较大,相对环境容量也较大,可吸纳大量的污泥,林木本身也可利用污泥中氮、磷等加速生长。

#### （3）受损土壤的修复与改良

污泥中的有机质可以改善土壤的物理性质,因此污泥除了做肥料使用外还可以用作土壤改良剂。较常见的受损土壤有采矿残留矿场、取土后的凹坑、垃圾填埋场、地表严重破坏地区等。这类土地一般已失去土壤的正常特性,无法直接进行种植。施入污泥可以增加土壤养分,改良土壤特性,改善土壤结构,促进土壤熟化。这样在促进地表植物的生长的同时避开了食物链,对人类生活潜在威胁较小,既处置了污泥,又恢复了生态环境,是一种很好的利用途径。

### 1.3 我国污泥处置适用技术分析

由于我国长期以来追求高产,大量使用化肥,已造成土壤沙化、板结、肥力下降,尤其是在我国干旱地区,土壤中的有机质含量较低。污泥中含有丰富的有机质和多种植物性养分,可以弥补长期使用无机化肥给土壤带来的缺陷。在控制其他限制因子的前提下,适量的推动我国污泥土地利用具有积极意义。此外,污泥土地利用还具有消纳范围广阔、操作简单、处理费用低等优点。我国是一个发展中的国家,又是一个农业大国,广阔的土地资源是发展污泥土地利用的天然优势,无论从肥效利用因素还是从经济因素出发,相对其它污泥处置方式而言,城市污泥的土地利用是更符合我国国情的处置方法。

但污泥的土地利用存在一定的风险,重金属是限制污泥土地利用的主要因素之一<sup>[22,23]</sup>。依据《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284-84),我国大多数污水处理厂污泥中都有一种或一种以上的重金属含量超标<sup>[24,25]</sup>。长期施用一些重金属含量较高的污泥,会使重金属元素在土壤中发生积累,造成环境污染,危害动植物,并有可能经过作物的吸收和富集,通过食物链与生物链的传递对人类产生毒害作用,要控制污泥农用时重金属的毒副作用,除了系统研究农用污泥的特征、控制污泥施用条件、限制污泥的施用总量外,更应该从根本上对污泥中的重金属的毒性和总量加以控制<sup>[26]</sup>。

### 1.4 城市污泥重金属控制技术现状

当前我国污泥处理和处置的主要目的在于污泥减容、杀灭细菌和寄生虫卵和降解有机物,污泥中重金属一直都没有作为主要的关注对象。从技术上看,污泥的减量化、稳定化和杀灭污泥病菌及寄生虫卵都可以通过污泥消化和高温堆肥等技术加以实现,但对污泥中重金属污染缺乏有效的控制。纵观近年来污泥重金属污染控制技术的发展,从其处理目标的差异,大致可将现有的重金属污染控制技术分为两大类:以控制污泥中重金属生物活性为主的稳定化技术和以污泥中重金属总量控制为主的总量削减技术。

#### 1.4.1 污泥中重金属的稳定化技术

污泥重金属的稳定化是目前解决污泥重金属污染的主要措施,其目的是降低污泥重金属的生物有效性或活性,使污泥资源化利用后重金属不易发生迁移和被植物吸收利用,从而减少对人类健康和环境的危害。污泥中重金属稳定化措施主要有堆肥、碱性稳定和热稳定等。

污泥中重金属的生物有效性与其化学形态密切相关,通称可按Tessier法或BCR法分析,重金属形态可分为水溶可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机及硫化物结合态和残渣态或分为酸可提取态、可还原态、可氧化态和残余态<sup>[27,28]</sup>。其中水溶可交换态和碳酸盐结合态或酸可提取态容易被植物直接吸收或易受外界环境影响发生溶出,因此,污泥中以离子态形式存在的或以易于酸化溶出的不稳定形态存在的部分是稳定化处理的主要对象。

### 1.4.1.1 堆肥固定

堆肥工艺是目前普遍采用污泥中重金属稳定化处理技术,也是进行污泥资源化利用主要手段,在国内被广泛采用。其主要是在污泥堆肥过程中添加适宜的调理剂或钝化剂,如石灰,粉煤灰等,将污泥中重金属由不稳定态形式转变为稳定态形式,降低其生物毒性,实现污泥重金属的稳定化处理<sup>[29-35]</sup>。

### 1.4.1.2 碱性稳定

污泥的碱性稳定技术是由石灰稳定发展而来,它直接向污泥中加入一定的碱性化学物质,使混合物的 pH 值超过 12。处理过程中的高温、高 pH 值和适宜湿度等多种因素的协同作用使污泥达到稳定、消毒、除臭和干燥的目的。碱性稳定除了可杀死 99%病原菌外,在重金属固化,降低重金属生物有效性方面也有突出优势<sup>[36]</sup>。Logan 等人<sup>[37]</sup>(1997)连续三年进行田间试验,研究施用碱性生物固体后,植物对金属吸收并不显著,长期的农艺施用对食物链并不构成威胁。但 Dinel 等人(2000)<sup>[38]</sup>发现,土壤用碱性生物固体改良后,虽然重金属的浸提态和交换态含量降低,但重金属的潜在可浸提态和交换态却升高。自然条件下,潜在可浸提态和交换态的重金属能转变为易浸提态和易交换态,从而易于被植物的根系吸收利用或释放到土壤环境中。

### 1.4.1.3 热化学处理

城市污泥的热化学处理可以有效杀灭病原菌,也能使其中的重金属形态发生改变,达到对其进行固定,降低生物有效性的目的,主要包括污泥的焚烧和热解。

污泥焚烧是污泥在不低于600℃的高温下,使污泥中有机组分与氧气发生反应生成无机物,同时使污泥中重金属元素的化学形态更为稳定。污泥热解主要是在无氧或低于理论需氧量的条件下,将污泥加热到一定温度,使污泥中的脂类和蛋白质转变为碳氢化合物。Obrador等人(2001)<sup>[39]</sup>将空气干燥过的污泥分别在180℃, 300℃, 400℃下加热3h,结果表明,重金属形态在热处理后发生转化,交换态和弱酸溶解态的含量比未经处理污泥中的含量明显降低。但热化学处理技术能耗高,污泥进行高温热处理过程中容易造成污泥中有机质的分解或碳化,并释放出一定的有毒有害气体或焚烧飞灰,容易对周围空气环境产生污染。

### (1) 卫生填埋

污泥卫生填埋已发展成为一项成熟的污泥处置技术。该法操作相对简单,投资费用少,处理容量大、见效快等特点,适应性强,称为许多城市污泥处置的首选技术。污泥填埋分为单独填埋和混合填埋,欧洲脱水污泥与城市垃圾混合填埋比较多,而美国多数采用单独填埋<sup>[7]</sup>。但该方法对污泥的土力学性质要求较高,且需要大面积的填埋场地和大量的运输费用,地基也需要作防渗处理,若处理不好将会对地下水源造成较大的污染,因此在大多数国家诸如美国、英国、日本等填埋污泥的比例在逐年减少。此外,污泥的高含水率大大增加了填埋场渗滤液处理量,由于污泥细小,经常堵塞渗滤液收集系统和排水管,加重了垃圾坝的承载负荷,给填埋场安全和管理带来极大困难。因此,我国的许多城市的垃圾填埋场已开始拒绝接纳高含水率的城市污泥进场填埋。综合以上,多方面因素都限制了污泥的卫生填埋技术的今后发展,使其不会成为污泥最终处置的主流方向。

### (2) 污泥焚烧

污泥焚烧技术是利用污泥有机成分高、具有一定热值等特点来处置污泥。污泥焚烧后的残渣无菌、无臭,体积大大减少,减容率可达到 95%~99%左右,使运输和最后处置大为简化<sup>[8]</sup>。但这种处置方式的弊端在于,污泥必须保证在比较低的含水率,而城市污泥即使经脱水后含水率仍然比较高,为 75%~80%左右。这样的污泥在进行焚烧处理时,要维持燃烧温度在 750℃~850℃以上,需要加入大量的燃料辅助燃烧,因此其处理成本较高,是其他工艺的 2~4 倍<sup>[9]</sup>。此外,污泥中有机污染物在高温焚烧过程中,容易产生大量二恶英,同时污泥中的重金属也会随着烟尘飞灰等扩散到空气中,对环境造成二次污染。因此,污泥焚烧使用较多的是日本和欧盟等发达国家。在我国部分经济发达城市(上海、绍兴、常州等)也有采用,但总体而言我国是发展中国家,经济发展水平相对落后,污泥焚烧技术在全国范围内难以全面推广。

### (3) 远洋投海

污泥远洋投海是利用海洋巨大的稀释与自净作用来处置污泥。对于靠近海岸的大型污水处理厂,将其液态污泥排海是一种方便的污泥处置方法。但因其可能会污染海洋、危害海洋生态系统,对海洋生态系统和人类食物链已构成威胁,已受到强烈反对。美国 1991 年已禁止向海洋倾倒污泥,欧共体也规定从 1999 年开始禁止在海洋中处置污泥<sup>[10]</sup>。目前,污泥投海处置已经在世界范围内受到了限制。

### (4) 土地利用

污泥的土地利用很早就得到了应用,具有投资少、处理费用低等优点,且充分利用了 N、P 和 K 等植物性营养成分。该法主要应用于农田、菜地、果园、草地、市政绿化、育苗基质及严重扰动的土地修复与重建等<sup>[11]</sup>。但污泥土地利用应注意方法,防止污泥中

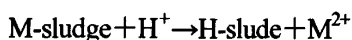
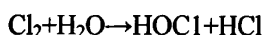
寻地下矿体的一种技术方法。由于 PEM 法在外加电场作用下使矿体中的硫化物得以溶解,并发生电迁移现象。而在城市污泥中硫化物和有机物是重金属的主要载体,在外加电场作用下,能使剩余污泥中的重金属元素发生一系列的电化学反应,使重金属化合物发生溶解产生游离态的金属离子,并在电场作用下发生定向迁移,从而达到降低污泥中重金属的目的。国内廖凌研究表明,直接电解污泥能够明显减少正极附近污泥中的重金属,加硫酸通电 10 天后正极附近的污泥 Cu 降低到 150mg/kg, Zn 降低到 500mg/kg 以下,达到酸性土的污泥农用标准<sup>[47]</sup>。采用动电修复技术,存在对处理装置要求较高,运行操作也较为复杂,一次性处理污泥量有限等缺点,用于处理日产量巨大的城市污泥显然不切实际。

#### 1.4.2.3 离子交换

离子交换法<sup>[48-51]</sup>是利用螯合离子交换树脂对重金属的强亲和力,去除废水或污泥中重金属的一种技术。其中利用离子交换法处理含重金属废水的研究较多,且处理效果较好。而利用该技术去除城市污泥中重金属的研究却鲜有报道。国外Sengupta等人(1993)<sup>[52]</sup>开发了一种复合离子交换材料(CIM),将直径小于100um的离子交换微球嵌入多孔聚四氟乙烯膜,由于其为多孔结构,使阳离子和阴离子自由通过,并能选择性去除特定的重金属元素。但是,离子交换树脂往往为小于5mm的小球,而污泥中SS含量很高,污泥与树脂小球难以分离;另一方面,离子交换技术以去除离子态重金属为主,而污泥中重金属多以难溶化合态的形式存在,因此,去除效率上也难达到要求。

#### 1.4.2.4 氯化技术

氯化技术<sup>[53,54]</sup>利用污泥中水分与氯气反应的过程中,形成大量的HCl,使pH值降低,溶出重金属。其反应可用下式加以表示:



但污泥氯化处理对于重金属溶解的总效率不高,所需的化学试剂成本较高,氯化原料的贮存和操作方式也存在很多限制,最为重要的是污泥氯化处理过程极有可能生成一些毒性氯代有机物。因此,氯化技术用于污泥重金属去除难以实施。

#### 1.4.2.5 动物修复

动物修复是利用土壤中的某些低等动物蚯蚓、鼠类等吸收土壤中的重金属,因而能一定程度上降低污染土壤中重金属的含量。刘小丽研究表明,重金属浓度在一定范围内时,蚯蚓对污泥中的Cd、As、Pb和Cr有富集作用,并且能有效降低污泥中重金属元素生物可利用态含量<sup>[55]</sup>。针对以蚯蚓为主的土壤或污泥中重金属污染的动物修复技术仍有待进一步研究。

#### 1.4.2.6 生物沥滤

生物沥滤法是指利用自然界存在的一些嗜酸微生物的直接作用或利用其代谢产物的间接作用,将固相中某些不溶性成分(如重金属、硫以及其它金属)分离浸出的一种技术。该技术源于冶金工业中的湿法微生物冶金技术,由于设备简单、操作方便、处理成本低、二次污染少等特点,被广泛的用于提取贫矿、尾矿和废矿中的Cu、Au等重金属<sup>[56-61]</sup>。随着人们对生物浸矿技术的深入研究,对其作用机理的不断认识,不少学者尝试将生物浸矿技术应用于煤的脱硫、废气和废水除硫以及粉煤灰、河流底泥、城市污泥和工业污泥中重金属的去除等领域,并取得了不错的效果,表现出良好的应用前景<sup>[62-70]</sup>。

综上所述,减轻污泥中重金属的不利影响可从两方面考虑,一是使污泥中重金属转化为稳定形态,即稳定其毒性,二是去除污泥中重金属。重金属稳定化技术只是将污泥中的重金属转化为稳定性好的化合物形态,能在一定程度上和一定时期内减轻重金属的危害,但不能从根本上降低重金属含量,因此,这类污泥资源化产品的施用,对人类健康和环境存在着巨大的潜在威胁。因此,污泥重金属的去除是保障城市污泥长期资源化利用安全性的有效措施。污泥中重金属去除的各项技术和方法中,生物沥滤技术以其快速高效受的广泛的关注,发展前景良好,将成为今后研究城市污泥重金属去除关键技术的主要方向。

### 1.5 生物沥滤技术概述

1670年西班牙人从里奥廷托(RioTinto)矿坑水中回收细菌浸出铜标志着生物浸矿技术的开端<sup>[71]</sup>。但是,直到20世纪人们才开始对生物浸矿过程中的微生物种类和其生态机理进行详细的研究,细菌浸矿技术也逐渐转入实际生产应用。

#### 1.5.1 生物沥滤中的主要微生物及生物学特性

生物沥滤中存在的微生物主要有化能自养菌(autotrophic bacteria)、异养细菌(heterotrophic bacteria)和异养真菌(heterotrophic fungi)。国外的研究表明由于异养微生物只能利用有机碳源进行生命活动,其沥滤处理成本较自养菌沥滤要高<sup>[72-77]</sup>。所以,通称的生物沥滤微生物主要指化能自养性微生物(表1.1)。

表1.1 生物沥滤中的主要细菌特性

| 细菌       | 细胞形态 (um)                           | 生理特性         | 生长条件, 最适范围         |                | 氧化底物<br>电子供体                                                                           | 电子受体           | 氧化代谢产物                                                             |
|----------|-------------------------------------|--------------|--------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
|          |                                     |              | pH                 | 温度℃            |                                                                                        |                |                                                                    |
| 氧化亚铁硫杆菌  | G <sup>-</sup> , 短杆状<br>0.5×1.0     | 专性自养<br>专性好气 | 0.5~6.0<br>2.5     | 15~35<br>25    | H <sub>2</sub> S, S,<br>S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Fe <sup>2+</sup> | O <sub>2</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O, Fe <sup>3+</sup> |
| 氧化硫硫杆菌   | G <sup>-</sup> , 短杆状<br>0.5×1.0~2.0 | 专性自养<br>专性好气 | 0.5~6.0<br>2.0~3.5 | 10~37<br>28~30 | H <sub>2</sub> S, S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                       | O <sub>2</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O                   |
| 脱氮硫杆菌    | G <sup>-</sup> , 短杆状<br>0.5×1.0~3.0 | 专性自养<br>兼性好气 | 4.0~9.5<br>7       | 10~37<br>28~30 | S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                         | O <sub>2</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O<br>N <sub>2</sub> |
| 排硫硫杆菌    | G <sup>-</sup> , 短杆状<br>0.5×1.0~3.0 | 专性自养<br>专性好气 | 4.5~10<br>6.6~7.2  | 10~37<br>20    | H <sub>2</sub> S, S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                       | O <sub>2</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O                   |
| 那不勒斯硫杆菌  | G <sup>-</sup> , 短杆状<br>0.5×1.0~1.5 | 专性自养<br>专性好气 | 3.0~8.5<br>6.2~7.0 | 8~37<br>28     | H <sub>2</sub> S, S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                       | O <sub>2</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O                   |
| 铁氧化钩端螺旋菌 | G <sup>-</sup> , 弯曲杆状<br>0.5×1.0    | 专性自养<br>专性好气 | 2.0~3.0            | 25~35<br>30    | Fe <sup>2+</sup>                                                                       | O <sub>2</sub> | Fe <sup>3+</sup>                                                   |

目前可用来进行生物淋滤的细菌有硫杆菌属 (*Thiobacillus*)、氧化亚铁钩端螺旋菌 (*Leptospirillum ferrooxidans*)、硫化杆菌属 (*Sulfobacillus*)、酸菌属 (*Acidianus*)、嗜酸菌属 (*Acidiphilium*) 以及其它与硫杆菌联合生长的兼性嗜酸异养菌<sup>[78]</sup>。根据各类细菌适宜温度的不同, 生物淋滤细菌可以分为: (1) 中温性菌如氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、器官硫杆菌 (*T. organoparus*)、嗜酸硫杆菌 (*T. acidophilus*)、温浴硫杆菌 (*T. tepidarius*) 与氧化亚铁钩端螺旋菌 (*Leptospirillum ferrooxidans*)。 (2) 中等嗜高温菌, 如热氧化硫化杆菌 (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*)。 (3) 嗜高温古细菌, 如嗜酸热硫化叶菌 (*Sulfolobus acidocaldrius*)、硫磺矿硫化叶菌 (*Sulfolobus solfa-tataricus*)、布氏酸菌 (*Acidianus brierleyi*)。其中硫杆菌和铁氧化钩端螺旋菌的最适温度为 30℃ 左右, 生物淋滤过程中温度不应超过 40℃; 热氧化硫化杆菌的最适温度为 45~55℃; 嗜酸热硫化叶菌、

硫磺矿硫化叶菌、布氏酸菌的最适温度为 70℃左右，温度不应超过 80℃。

从各生物沥滤微生物获取的难易程度、工程应用的适用性和被研究广泛性而言，对于生物沥滤微生物研究最多的是主要是硫杆菌属细菌，根据不同硫杆菌的酸化能力的差异，可以将其分为两类：弱嗜酸硫杆菌和嗜酸硫杆菌。弱嗜酸菌主要包括排硫硫杆菌（*Thiobacillus thioparus*）和那不勒斯硫杆菌（*Thiobacillus neapolitanus*），酸化能力较差一般只能将介质 pH 值降低至 2.2~6.6 之间<sup>[79,80]</sup>。而生物沥滤过程中对介质酸化起决定作用的主要是嗜酸硫杆菌，它们能在极端环境下生长和繁殖，一般在 pH 为 2~5 范围生长良好，主要是以元素硫和还原性硫化物为能源物质的氧化硫硫杆菌（*Thiobacillus thiooxidans*）和以氧化  $\text{Fe}^{2+}$ 、元素硫和还原态硫化物而获取能量的氧化亚铁硫杆菌（*Thiobacillus ferrooxidans*）。此外表面呈纤毛状结构的嗜热硫化叶菌（*Sulfolobus acidocaldarius*）和氧化亚铁钩端螺旋菌（*Leptospirillum ferrooxidans*）也生物浸矿过程中的重要微生物，Rawling 等<sup>[81-83]</sup>在连续搅拌池式反应器（CSTR）中，铁氧化钩端菌数量超过氧化亚铁硫杆菌的主要原因是其可适应更高的氧化还原电位、温度以及对亚铁具有更高的亲合能力，当 Eh 超过 690mv 时，该菌对亚铁的生物氧化活性高于氧化亚铁硫杆菌。

### 1.5.2 生物沥滤机理

生物沥滤技术应用于重金属污染的治理过程中所涉及的机理研究成果，主要源于生物冶金技术。由于生物沥滤过程是一个复杂的物理化学和生物过程，与沥滤体系中微生物的种类有着密切关系。当前国内外主要在氧化硫硫杆菌（*T.t*）和氧化亚铁硫杆菌（*T.f*）生物沥滤过程的行为和重金属浸出机理方面的研究<sup>[84-86]</sup>。其中有关氧化亚铁硫杆菌沥滤机理的研究最多，一般认为生物沥滤过程存在两种浸出机制，直接作用机理和间接作用机理<sup>[87-91]</sup>。

直接作用机理是指微生物直接附着于矿物颗粒表面，通过细菌细胞外多聚物（Extracellular polymeric substances，EPS）与矿物表面金属直接作用，通过特定酶的作用将矿物中的金属以离子形式浸出，并将硫元素氧化成硫酸根<sup>[92-94]</sup>。其主要涉及的化学反应可以表示为下式：



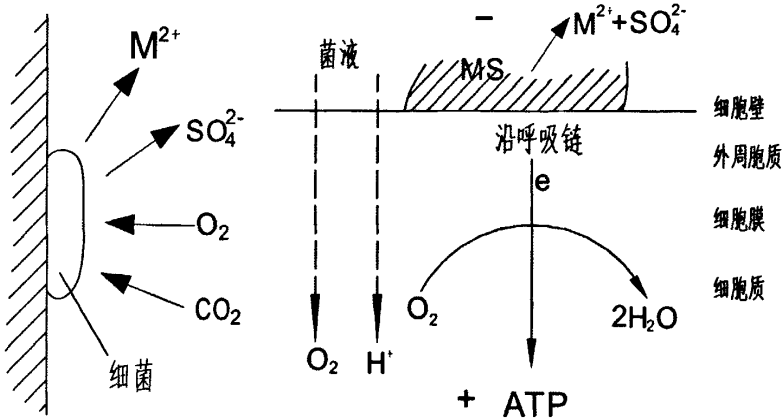


图1.1 生物沥滤直接作用机理示意图

间接作用机理指硫化矿物中金属的浸出是通过化学反应完成的，细菌不直接作用于矿物。根据促使金属溶出的主体不同，可以分为 $\text{Fe}^{3+}$ 氧化作用和质子攻击作用，前一种作用过程是指通过微生物的代谢产物 $\text{Fe}^{3+}$ ，与金属硫化物发生氧化还原反应，使金属以离子态溶出，同时将还原态硫氧化成元素硫 $\text{S}_8$ ，进而被生物最终氧化成硫酸根离子<sup>[95]</sup>，这一过程涉及的反应过程可以表示为下式：

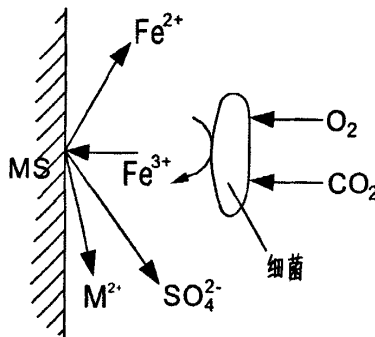
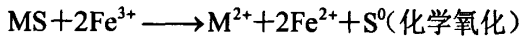
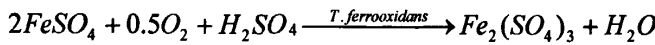
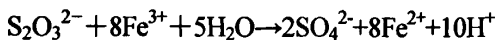


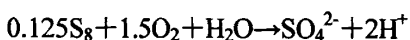
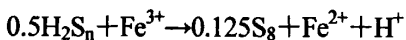
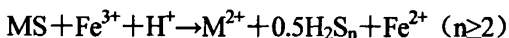
图1.2 生物沥滤间接作用机理示意图

质子攻击作用是体系中的质子对金属硫化物的晶格进行攻击，破坏晶格的稳定，促使晶格中金属以阳离子形式浸出。而根据间接作用过程中中间产物硫的存在型态又可分为硫代硫酸盐机理和聚硫机理<sup>[88,61,95-98]</sup>。

硫代硫酸盐机理反应式:



聚硫机理反应式



随着化学分析技术的进步,人们对生物沥滤中金属浸出过程提出了新的模式,称为间接附着模式<sup>[88,89,99]</sup>。该机理认为细菌通过胞外多聚物附着于矿物表面,在矿物和细菌细胞间形成一层纳米级厚度的界面层,受微生物代谢排出  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}^+$  的影响,使得界面层中的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度和  $\text{H}^+$  浓度高于外部溶液体系,从而促进金属硫化的化学溶解的过程。

国内外有关生物沥滤机理的研究报道中不难看出,由于生物沥滤过程中涉及到的生物化学反应极其复杂,加之对于沥滤过程中微观物质监测分析技术的限制,很难从微观的角度准确描述微生物沥滤的详细过程。

### 1.5.3 影响生物沥滤的因素

影响微生物沥滤去除污泥中重金属的因素是相当复杂的,主要有重金属种类、微生物种类、基质种类与数量、污泥类型和固体浓度、温度、操作方法和剔除时间等,而影响污泥中细菌生长和重金属溶解作用的关键因素是pH值和氧化还原电位(Eh)。

#### 1.5.3.1 污泥类型和固体浓度

不同类型污泥(二沉污泥、活性污泥、厌氧消化污泥和好氧消化污泥)中重金属的存在状态不同,污泥种类和特性会影响生物沥滤效果。Tyagi等<sup>[100]</sup>研究表明,一定pH值条件下,Cr和Cu的溶解率与污泥类型的关系不大,而不同类型污泥中,Cd和Pb的溶解率大小依次为:厌氧消化污泥>好氧消化污泥>生污泥,Ni的为:厌氧消化污泥>好氧消化污泥≈生污泥,Zn的为:厌氧消化污泥>生污泥>好氧消化污泥。

污泥中重金属的溶出与最终pH有关,故在一定范围内(8~30g/L),污泥固体浓度对多数重金属(除Cr、Pb和Cd外)的溶出效率不会产生明显影响<sup>[101,102]</sup>。污泥固体浓度较低时,其对酸碱的缓冲能力弱,污泥初期的酸化速度较快,因此,沥滤初期重金属的溶出速率较快;国外Ayumi等人<sup>[103]</sup>利用污泥固体浓度为2%的厌氧消化污泥作为沥滤介质,以硫酸亚铁为底物进行沥滤,5天后污泥pH小于3且超过80%的Cd、Cu和Zn被溶出。

污泥固体浓度增大时,体系对生物沥滤过程的酸化有较强的缓冲作用,初期污泥pH下降缓慢,甚至在一定时间内呈上升趋势,但是,高固体浓度污泥中氮、磷等营养物质较多,沥滤微生物繁殖加快,产酸量也随之增加,最终的污泥pH值与低固体浓度污泥的没用明显差异<sup>[102]</sup>。陈胜一等<sup>[104]</sup>利用氧化硫硫杆菌沥滤去除家畜废水污泥的研究表明,当污泥固体浓度小于4%时对体系酸化影响不大。

从经济的角度看,生物沥滤过程采用的污泥浓度越高越利于降低运行成本。然而,污泥是一个复杂的缓冲体系,浓度越高,其对pH的缓冲能力越强,因而沥滤过程pH的下降也相对困难,即获得最佳酸化效果所需时间越长。此外,由于微生物大量繁殖和高固体浓度时空气中CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的转化率和利用率下降,需加大曝气量。所以,应从实际情况出发,权衡利弊,分析投入和效益,运行过程中控制和选择合理的污泥固体浓度<sup>[105]</sup>。

### 1.5.3.2 底物类型和投加量

沥滤微生物对不同底物(亚铁或还原性硫)进行生物氧化获取能量时,其对底物的氧化速率和产酸机理的不同也影响了生物沥滤效果。目前常用底物有单质硫(S<sup>0</sup>)、硫酸亚铁盐(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和硫化矿物(FeS<sub>2</sub>)等,其中以Fe<sup>2+</sup>底物和还原态硫为主。

对于以氧化亚铁硫杆菌而言,其以亚铁(Fe<sup>2+</sup>)为底物时,世代时间为6.5~15小时,以单质硫(S<sup>0</sup>)为底物时,世代时间则长达10~25小时<sup>[106]</sup>。因此,以Fe<sup>2+</sup>为底物比单质硫更有利于氧化亚铁硫杆菌的增殖。但从底物对污泥酸化效率上看,以Fe<sup>2+</sup>为底物进行沥滤时,Fe<sup>2+</sup>首先被生物氧化成Fe<sup>3+</sup>,这一过程属于耗酸反应,体系pH的下降主要依赖于Fe<sup>3+</sup>的水解以及中间产物硫的再氧化,而当底物为还原态硫时,微生物能直接将硫氧化成硫酸根,并释放H<sup>+</sup>使污泥酸化,因此,以还原态硫为底物时的产酸过程更为直接和有效<sup>[107]</sup>。但实际上,由于元素硫具有疏水性,不易被微生物氧化利用,影响生物沥滤初期pH的降低速度。而氧化亚铁硫杆菌对Fe<sup>2+</sup>的利用不存传质阻力,氧化利用速率快,而且Fe<sup>2+</sup>作为底物时能发生一定的水解作用,对污泥起到预酸化作用,有助于生物沥滤的快速启动。所以,实际研究中常以Fe<sup>2+</sup>作为氧化亚铁硫杆菌的培养底物。

### 1.5.3.3 温度

温度对沥滤过程中重金属去除效率的影响,主要是通过影响细菌生长与增殖,进而影响沥滤过程中污泥的酸化速率来达到的<sup>[108]</sup>。Tyagi<sup>[109]</sup>等人比较了硫杆菌在不同温度下对污泥酸化的影响,发现在7、14、21、28、35℃下污泥pH下降到2.0需要的时间分别为360、240、192、120、120h,而当温度达到42℃时pH值根本不能降到2.0。

一般认为硫杆菌和铁氧化钩端螺旋菌的最适温度为30℃左右,生物淋滤过程中温度不应超过40℃;热氧化硫化杆菌的最适温度为45~55℃。对于目前研究较多的嗜酸硫杆

菌, Blais<sup>[110]</sup>认为在一定范围内它们的生长速度与温度的关系遵循Arrhenius公式。

$$\ln \mu = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

式中:  $\mu$ —微生物生长速率;  $A$ —Arrhenius常数,  $S^{-1}$ ;

$R$ —气体常数,  $8.314J/mol \cdot K$ ;  $T$ —开氏温度,  $K$ ;  $E_a$ —活化能,  $KJ/mol$ ;

其中微嗜酸硫杆菌的浸沥活化能 $E_a=41.7kJ/mol$ , 以氧化硫杆菌为主的嗜酸硫杆菌的浸沥活化能 $E_a=42.0kJ/mol$ 。

对于利用不同的底物和污泥介质进行沥滤时, 其最佳温度也会有存在一定差异。Blais<sup>[110]</sup>分别以 $Fe^{2+}$ 和元素硫为底物, 在不同温度下对污泥进行沥滤实验, 结果沥滤效果最佳的温度分别为 $47^{\circ}C$ 和 $28^{\circ}C$ 。采用不同微生物对城市污泥进行重金属沥滤时, 其最佳的温度为 $30^{\circ}C$ 左右, 这个温度在全年大部分时间是易于控制和达到的, 只是在冬季低温条件时采取一定的保温措施<sup>[111]</sup>。

### 1.5.3.4 曝气量

曝气量对生物沥滤的影响主要是指空气中氧和二氧化碳的浓度对微生物生长代谢的影响。生物沥滤过程中起主要作用的细菌都是专性好氧的无机化能自养菌, 空气中氧主要作为细菌能量代谢过程的电子受体参与代谢过程, 而二氧化碳则通过Calvin-Benson循环被同化<sup>[112]</sup>。有研究表明, 在一定pH值条件下, 氧化亚铁硫杆菌催化亚铁生物氧化的速率是化学氧化的105~106倍, 最大耗氧量达到 $21000uL/(mg细胞N \cdot h)$ , 并通过试验表明, 溶解氧浓度在低于 $0.7 mg/L$ 时会限制沥滤微生物的生长<sup>[113]</sup>。近来国外的Meknassi等人<sup>[114]</sup>以粉末硫作底物, 在不同溶解氧条件下对污泥进行同步消化和重金属沥滤试验, 发现溶解氧的浓度与污泥pH下降有着直接的关系, 浓度越大越易于污泥酸化。并且认为生物沥滤的不同阶段对氧的消耗率是不同的, 在沥滤后期要维持相同的溶解氧浓度所需曝气量明显减少。因此, 沥滤过程中可以控制最佳的溶解氧浓度的条件下, 进行阶段减量曝气, 降低实际运行过程中的能源消耗。Holuigue等人<sup>[115]</sup>的研究 $CO_2$ 对氧化亚铁硫杆菌生长速率的影响, 发现在 $0.1\%$ 浓度 $CO_2$ 下, 细菌的生长速率是 $0.03\%$ 浓度下的2倍。而Haddadin<sup>[116]</sup>则认为 $2\%$ 的 $CO_2$ 浓度比 $0.03\%$ 和 $4\%$ 时更利于氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌的增殖。

### 1.5.3.5 微生物种类

不同微生物群落由于其活动能力和代谢机制等不同, 对污泥中重金属溶解效果也不同。如细菌的生长速率和数量会影响 $H^+$ 的产率, 影响污泥酸化进度, 进而对重金属的去除效果产生影响, 生物沥滤体系中嗜酸菌(*Acidophili*)数量多于嗜中性菌数量

(*Neutrophilic*)。在批式无基质的操作条件下, 不同微生物对重金属的去除效果依次为:

氧化亚铁硫杆菌+氧化硫硫杆菌>氧化亚铁硫杆菌>氧化硫硫杆菌>污泥中固有微生物,混合菌种联合沥滤效果比单一微生物的大10%以上<sup>[100]</sup>。

Chan等人<sup>[117]</sup>利用厌氧消化污泥作为沥滤介质,分别采用氧化亚铁硫杆菌(*T.f*)和氧化硫硫杆菌(*T.t*)进行沥滤试验表明,前者对污泥酸化速度快于后者,两者对于Cr和Zn的去除效果相当,但*T.f*对Cu的去除率只有*T.t*的80%。由于利用*T.f*进行沥滤时,其沥滤初期的生长迟缓期短,能快速进入对数期,pH迅速下降;而采用*T.t*菌进行沥滤时,由于其生长迟缓期长,污泥酸化周期较长,产酸过程更直接和有效,所以,采用联合基质培养混合菌进行生物沥滤的研究也逐渐受到重视<sup>[118,119]</sup>。

### 1.5.3.6 初始 pH

生物沥滤过程中,初始pH值对沥滤效果的影响主要是,对沥滤微生物的生长活性的影响。Jain等<sup>[120]</sup>发现污泥中至少存在两类嗜酸程度不同的硫杆菌,它们的最适宜pH分别为7.0和4.0,因此,只要在合适的底物,弱嗜酸性硫杆菌会首先增殖,将pH降低到一定程度,此后弱嗜酸菌生长受到抑制而强嗜酸性硫杆菌逐渐增加,进而导致体系pH进一步下降。Sreekrisnan等<sup>[121]</sup>以0.5%的还原性硫粉为底物,5%的驯化污泥作为接种物,对不同初始pH值的污泥进行沥滤实验,重金属的沥滤效率受初始pH值的影响很小,只是初始pH较低的污泥所需沥滤时间较初始pH高的污泥要短。Wong等<sup>[122]</sup>利用FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O作为底物,按污泥预酸化和不预酸化两种情况进行沥滤实验,结果发现两种情况对污泥中重金属的沥滤效果并无明显差异。但是近来,华玉妹等人<sup>[123]</sup>对不同初始pH值的污泥投硫,进行生物沥滤研究显示,污泥初始pH值对污泥中重金属的生物沥滤有较大影响,重金属沥滤效果受pH影响次序为:Pb>Cu>Zn。

### 1.5.4 微生物沥滤技术的应用研究

生物沥滤技术的应用研究主要是指将生物沥滤成果与特定的反应装置结合,对生物沥滤技术应用于实际工程的有效性和可行性进行研究。

虽然国内外已生物沥滤的效果进行了较多的研究,但绝大多数是基于实验室规模的容器实验,这与工程中应用的反应器的水力特征和流态均存在极大差异。此外,目前的研究多是基于纯化的沥滤菌种而进行的,而实际工程中不可能做到这一点,因此,所得到的技术参数,如底物投加量、接种量和去除效果等很难直接应用于实践工程中。从生物沥滤反应器和处理工艺的开发和应用研究的角度看,国内有关生物沥滤反应器的研究报道极少。目前多数有关生物沥滤技术的研究在玻璃容器中进行,对城市污泥的生物沥滤反应器和相应处理工艺的研究在国内尚未见报道。与此相比,国外在利用生物沥滤技术去除污泥或底泥中重金属的研究较早,对生物沥滤反应器设计和运行效果的研究也相

对较多。按处理工序的连续性可以将反应器分为序批式反应器和连续式反应器,其中以各种类型的连续式气提反应器(Air Lift Reactor,ALR)研究居多<sup>[124]</sup>。

综合国内外相关研究报道来看,关于生物沥滤技术应用于城市污泥重金属去除的研究仍处于发展阶段,以小规模的烧瓶实验为主,对具体处理工艺和反应器的研究滞后,这与生物沥滤技术的所具有的广泛应用前景极不吻合。因此,针对城市污泥或河流底泥或沉积物等特点,开发适用的生物沥滤工艺和配套反应器将成为今后生物沥滤技术研究的重点,也是将生物沥滤技术由实验室研究推向实践应用的关键。

### 1.6 课题研究背景和意义

随着我国城市化进程的加快,城市污水处理率逐年提高,城市水体环境质量得到明显改善。但同时也带来另外一个问题,如何妥善处理处置城市污水处理过程中产生的剩余污泥?一方面城市污泥的资源化农业利用已成为污泥安全处理处置的主要出路之一,也有助于我国城市污水处理事业的良性发展,具有广泛的发展前景。另一方面,城市污泥中不被微生物降解的重金属元素的存在,严重制约了城市污泥的土地利用。在我国由于城市污水处理工艺、城市污水性质和城市经济类型的差异,使得我国多数城市污水厂的剩余污泥中的Cu、Zn、Ni、Cd、Cr和Pb等元素含量偏高。其中Cu、Zn等重金属元素普遍超过我国《农用污泥污染物控制标准》GB 4248-84的相关标准,因此,采取有效的措施对城市污泥中重金属元素、尤其是超标元素的生物毒性和含量加以控制显得十分迫切和必要。

目前,我国城市污泥重金属的无害化处理,以各种方式的毒性稳定化为主,从本质上分析,这类处理技术或方法只是改变污泥中重金属元素存在的化学形态,而污泥中的重金属总量并没有得到削减。这些高浓度重金属元素会因城市污泥的施用而带入受纳土壤环境中,在土壤耕作层中发生积累,一些重金属元素甚至可以被微生物转化为毒性更强的有机态物质,经过作物的吸收和富集以及食物链与生物链的传递作用后,最终对人类产生毒害作用。因此要保证污泥农业利用的安全性,就必须最大限度的降低污泥中重金属的含量,从总量和生物毒性上对污泥资源利用的安全性加以保障。

城市污泥中重金属总量的控制技术研究中,传统的化学酸浸提法快速有效,但其处理过程需投加大量的酸剂,处理程成本很高,不适宜于工程化应用<sup>[125]</sup>。近年不少学者提出一些新颖的城市污泥中重金属去除技术和方法,如电化学提取技术、植物提取技术、微生物沥滤技术和生物提取技术等。其中微生物沥滤技术被众多学者誉为城市污泥的绿色净化技术,因其处理成本较低、处理效果好、易于大规模推广等特点,而被广泛看好。

## 1.7 课题来源、研究目的与内容

本课题来源于广西青年科学基金项目(0542008)、广西重点实验室主任基金项目(0801Z01)。城市污泥资源化农用过程中,高浓度重金属元素随这污泥肥料的施用进入土壤,在耕作层累积,对作物的产量和品质产生一定影响,并可能通过食物链的传递作用危害人类的身体健康,因此,高浓度重金属元素的存在严重制约了城市污泥资源化利用技术的推广和应用。生物沥滤是污泥重金属去除最具应用前景的技术和方法,为提高其工程应用价值,本研究在分析我国中小城镇污水处理厂现有污水污泥处理设施完善程度的基础上首次提出了采用序批式生物反应器为沥滤主体构筑物的生物沥滤除污泥重金属工艺。

本课题的研究目的是通过对生物沥滤去除城市污泥中重金属的机理和影响因素的探讨,确定生物沥滤技术应用的最佳运行参数,有效去除或削减城市污泥中的高浓度重金属元素,保证城市污泥的后续资源化利用的安全性。

本课题的主要研究内容有:

- (1) 城市污泥肥份、重金属含量及其化学形态分布情况分析;
- (2) 污泥中重金属生物沥滤效果影响因素研究;
- (3) 优化运行条件下周期及稳定性研究;
- (4) 生物沥滤后污泥中重金属化学形态及生态危害分析。

本研究技术路线见图1.3。

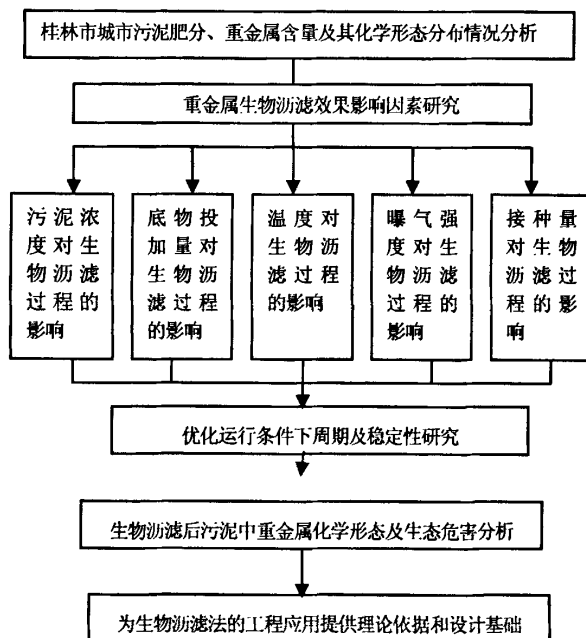


图1.3 技术路线图

## 第2章 桂林市城市污水污泥中重金属特征分析

### 2.1 引言

城市污泥的土地利用作为一种最有发展潜力的处置方式,越来越受到重视。但是污泥中的高浓度重金属的存在,成为限制其大规模土地利用的最重要因素。由于我国城市污水中工业废水比重较大,所以污水中的重金属含量较高,经二级处理后,污水中50~80%的重金属转移到污泥中去,可能会影响污泥的农业利用,并对环境造成二次污染。因此,污泥农用必须建立在重金属等有害物质的含量不会对环境 and 人类健康造成危害的基础上。我国城市污泥性质因地域、城市发展水平和工业布局的不同而存在一定差异,污泥中高浓度重金属元素的种类和数量也不尽相同。为便于城市污泥的后续处理与处置,对污泥中有毒有害重金属加以控制,有必要对城市污泥的基本性质有充分的了解,建立城市污泥营养元素和重金属含量的特征数据库,以便对城市污泥加以利用开发,对其中高浓度重金属实施针对性的控制。

### 2.2 桂林城市污泥性质分析

本研究以桂林城市污水污泥为研究对象,为了解桂林城市污泥性质特点,对污泥中高浓度重金属施以有效控制,充分利用污泥中营养元素,有必要对桂林城市污泥中营养元素含量和主要重金属含量及其化学形态进行分析。

#### 2.2.1 材料及方法

##### 2.2.1.1 试验污泥

本试验所用污泥取自桂林七里店污水净化厂二沉池污泥。该污水处理厂处理桂林市东区城市污水,服务面积16km<sup>2</sup>,服务人口10万,处理规模4×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d,采用A/O工艺二级处理,同时接纳生活污水和工业废水,工业废水占处理水量的30%,产生的剩余污泥未做任何好氧或厌氧消化处理,经浓缩、脱水后直接作肥料农用。

##### 2.2.1.2 污泥样品处理

取一定量剩余污泥于塑料离心管中,在3000r/min的转速下离心15min,弃去上清液,将沉淀污泥用超纯水冲洗到蒸发皿中,放入烘箱中低温烘干至恒重,用玻璃研钵磨碎,过100目尼龙筛后于4℃条件下存放,供分析测试时使用。

### 2.2.1.3 分析方法和仪器

污泥中重金属采用湿式混合酸剂法进行消解 ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:3:1:1$ ) 消解液经过滤后采用 AA700 原子吸收分光光度计测定污泥中 Cu、Zn、Cd、Ni 等六种重金属含量和营养元素钾的含量; 污泥中总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定; 总磷采用过硫酸钾消解钼酸铵分光光度法测定; 有机质采用重铬酸钾容量法进行测定。

污泥中重金属的毒性除与其总量有关外, 更取决于其化学形态。本研究采用目前应用较为广泛的 Tessier 连续提取法对桂林城市污泥中主要重金属化学形态分布进行分析。

Tessier 连续提取法的基本提取步骤如下<sup>[126]</sup>:

(1) 离子交换态 (Ion Exchange State, Exch): 取 1.0g 干污泥, 加入 1mol/L  $\text{MgCl}_2$  (pH7) 8.0ml, 室温振荡 1h, 离心分离, 4ml 去离子水洗涤, 离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶, 0.2% 硝酸定容。

(2) 碳酸盐结合态 (Carbonate State, Carb): 步骤 (1) 完成后的污泥样, 加入 1mol/L NaAc (HAc 调 pH5.0) 8.00ml, 室温振荡 6h, 离心, 4ml 去离子水, 离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶中。

(3) 铁锰氧化物结合态 (Ferric-Manganese Oxidation State, FeMnOX): 步骤 (2) 完成后的污泥样, 加入 0.04mol/L  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (25% HAc 作底液) 20.0ml, pH=2.0, 96 摄氏度水浴加热 6h, 离心, 4ml 去离子水, 离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶中, 2% 硝酸定容。

(4) 有机及硫化物结合态 (Organic and Sulfide Bounded State, Organ): 步骤 (3) 完成后的污泥样, 加入 0.02 mol/L  $\text{HNO}_3$  3.0ml, 并加入 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  5ml, (硝酸调 pH=2.0), 85 摄氏度水浴反应 2h, 再加入 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HNO}_3$  调节 pH 2.0) 3.0 mL, 水浴保温 (85 $\pm$ 2)  $^{\circ}\text{C}$ , 间歇搅拌条件下, 反应 3h; 凉后加入 5ml 3.2mol/L 的  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (20% 硝酸), 并将样品稀释为 20ml, 室温下浸提 0.5h, 3000r/min 下离心, 4ml 去离子水洗涤, 离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶, 0.2% 硝酸定容。

(5) 残渣态 (Residual State, Resd): 重金属总量减去其它各态含量, 剩余部分即为残渣态含量。

本项试验中所用试剂均为分析纯, 试验用水均为超纯水。

## 2.2.2 结果与讨论

### 2.2.2.1 污泥中的营养成分

污泥农用价值很大一部分就取决于污泥中的有机质和植物养分含量，这是污泥农用的前提。对桂林城市污泥中营养成分含量的分析结果见表 2.1。

表2.1 桂林城市污泥主要营养成分含量 (g/kg干污泥)

|            |   |  | pH   | 总氮   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | 总养分   | 有机质   |
|------------|---|--|------|------|-------------------------------|------------------|-------|-------|
| 桂林城市污泥样品编号 | 1 |  | 6.78 | 48.7 | 42.5                          | 12.2             | 103.4 | 435   |
|            | 2 |  | 6.69 | 39.2 | 41.4                          | 10.3             | 90.9  | 398   |
|            | 3 |  | 6.67 | 43.1 | 36.4                          | 8.3              | 87.8  | 426   |
|            | 4 |  | 6.83 | 47.8 | 48.7                          | 11.5             | 108   | 412   |
|            | 5 |  | 6.67 | 46.3 | 49.2                          | 9.6              | 105.1 | 456   |
|            | 6 |  | 6.71 | 47.3 | 41.6                          | 10.6             | 99.5  | 427   |
| 桂林平均       |   |  | 6.73 | 45.4 | 43.3                          | 10.4             | 99.1  | 426   |
| 我国平均       |   |  | -    | 29.1 | 16.0                          | 8.2              | 53.3  | 389.8 |
| 美国平均       |   |  | -    | 26   | 8.1                           | 4                | 38.1  | 534   |
| 猪粪         |   |  | -    | 20.7 | 9.0                           | 11.2             | 41.1  | 714   |
| 牛粪         |   |  | -    | 16.7 | 4.3                           | 9.5              | 30.5  | 634   |
| 鸡粪         |   |  | -    | 23.4 | 9.3                           | 16.1             | 48.8  | 520   |

表 2.1 所示为桂林市污水污泥所含的有机质和氮、磷、钾等营养成分。干污泥中有机质含量为 39.8~45.6%，平均为 42.6%；总氮含量为 39.2~48.7g/kg，平均 45.4g/kg；总磷（以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 计）含量为 36.4~49.2g/kg，平均为 45.4g/kg；总钾含量（以 K<sub>2</sub>O 计）为 8.3~12.2g/kg，平均为 10.4g/kg。从分析结果来看，桂林城市污泥中养分和有机质变化幅度不大，含量相对比较稳定。与国内外城市污泥养分平均含量相比，桂林城市污泥中总氮、总磷和总钾含量较高，比我国城市污泥的平均含量分别高 67.5%、203%、50.7%；比美国高 74.6%、435%、160%；有机质含量较我国的平均水平高 10.9%。与我国传统的农家肥猪粪、牛粪和鸡粪相比<sup>[127]</sup>，桂林城市污泥中的氮和磷的含量明显较高，钾的含量相差不多，有机质含量相对较低。桂林城市污泥总养分（总氮+有效五氧化二磷+总氧化钾）和有机质含量均已超过农用污泥总养分和有机质含量分别不小于 40g/kg 干重和 200g/kg 干重的农用要求。因此，就污泥养分含量而言，桂林城市污泥具有较高的农业资源化利用价值。

### 2.2.2.2 污泥中重金属含量

了解重金属的种类和含量是对城市污泥进行合理处置利用的基础。在分析污泥的农用可行性时，污泥中重金属的含量是否符合农用污泥控制标准是一个重要的制约因素。对不同时期桂林城市污泥中重金属含量的分析结果见表2.2。

表2.2 桂林城市污泥中主要重金属含量 (mg/kg干污泥)

| 样品               | Cu    | Pb    | Cr   | Ni   | Zn    | Cd    | 备注 |
|------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|----|
| 1                | 539.2 | 104.1 | 70.1 | 87.4 | 854.1 | 17.78 |    |
| 2                | 536.5 | 93.4  | 69.1 | 87.6 | 895.2 | 16.7  |    |
| 3                | 535.8 | 113.5 | 73.7 | 79.4 | 905.5 | 17.5  |    |
| 4                | 538.4 | 105.6 | 65.7 | 77.9 | 841.9 | 19.4  |    |
| 5                | 485.1 | 100.4 | 77.6 | 68.8 | 862.3 | 16.3  |    |
| 6                | 541.9 | 104.2 | 73.7 | 72.5 | 855.4 | 18.3  |    |
| 桂林平均             | 529.5 | 103.5 | 71.7 | 78.9 | 869.1 | 17.7  |    |
| 中国平均             | 486   | 131   | 185  | 77.5 | 1450  | 2.97  |    |
| 美国平均             | 700   | 480   | 380  | 52   | 2200  | 12    |    |
| 中国 pH<6.5        | 250   | 300   | 200  | 100  | 500   | 5     |    |
| GB4284-84 pH≥6.5 | 500   | 1000  | 600  | 1000 | 1000  | 20    |    |

与其他城市污水污泥一样,桂林市污水污泥中含有一定量的Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni等重金属。对桂林七里店污水净化厂污泥中重金属分析测试结果如表2.2所示。污泥中重金属元素Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni含量变化范围分别为485.1~539.2mg/kg, 100.4~113.5mg/kg, 841.9~905.5mg/kg, 65.7~77.63mg/kg, 16.3~19.4mg/kg, 68.8~87.6mg/kg, 平均值分别为: 529.5 mg/kg, 103.5 mg/kg, 869.1 mg/kg, 71.7mg/kg, 17.7mg/kg, 78.9mg/kg。与我国污泥农用标准相比,桂林市污水处理厂污泥中Pb、Cr和Ni的含量相对较低,没有超标现象;而Cu、Zn、Cd含量较高,都超过我国农用污泥酸性土壤的最高允许含量,其中Cu、Cd的含量超过我国碱性土壤中污泥农用的最高允许限值。与我国污泥中重金属的平均含量相比,桂林城市污泥中仅Cd的含量明显较高,其他重金属元素含量都低于我国的平均水平,即使超标的Cu、Zn含量分别比我国平均水平低56.5%、72.4%。与美国城市污泥的平均含量相比,Cd、Ni含量较高,其他重金属元素的含量远远低于美国的平均水平,即使超标的Cu、Zn元素的含量也分别比美国污泥平均含量的75.6%、39.5%。总的来说,桂林城市污泥中重金属元素的含量相对较低,作为农肥使用的潜力很大,但部分重金属元素含量超过我国的污泥农用标准限值,使其农用受到限制,所以,要使桂林城市污泥农用更加安全,必须降低污泥中高浓度重金属的含量。

### 2.2.2.3 污泥中重金属化学形态

当前,在水体沉积物及污水污泥中重金属形态分布研究中,普遍认同的是Tessier提出的用化学试剂分步提取,其把重金属分为以下五种: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。其中前三种形态稳定性差,容易被植物吸收利用,而后两种形态稳定性强,不易释放到环境中。本研究中利用Tessier的连续提取步骤对桂林城市污泥样品进行分析结果如表2.3。

表2.3 桂林城市污水污泥中重金属元素化学形态分布 (%)

| 项目                                             | Cu         | Pb         | Cr         | Ni         | Zn         | Cd         |
|------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 可交换态<br>Exchangable                            | 2.08±0.22  | 3.42±0.79  | 2.21±0.97  | 4.48±0.40  | 11.18±.42  | 15.04±2.25 |
| 碳酸盐<br>结合态<br>Carbonates                       | 4.04±0.52  | 3.45±0.53  | 3.86±0.37  | 14.30±1.39 | 15.35±.65  | 10.20±1.49 |
| 铁锰氧化<br>物结合态<br>Fe-Mn oxidable                 | 10.24±2.05 | 13.71±1.70 | 8.00±0.47  | 19.86±1.53 | 49.29±0.27 | 39.34±6.48 |
| 硫化物及<br>有机结合态<br>Sulfide and<br>organic matter | 64.00±5.02 | 26.40±3.19 | 34.71±4.94 | 30.64±0.74 | 13.57±1.88 | 12.99±1.61 |
| 残渣态<br>Residual                                | 19.64±2.51 | 53.02±4.30 | 51.22±3.98 | 30.72±2.13 | 10.61±1.70 | 22.43±8.78 |

根据重金属不同化学形态的稳定性特点, Tessier 连续提取的五种重金属形态的化学稳定顺序为: 可交换离子态<碳酸盐结合态<铁锰氧化态<硫化物及有机结合态<残渣态。大量的研究已经证明, 污泥中重金属的毒性除于总量有关外还与重金属的化学形态有着密切关系, 可交换离子态能直接被植物吸附吸收, 其生物有效性最大; 碳酸盐结合态和铁锰氧化态为弱稳定性化学形态, 虽然不能被植物直接吸收, 但是其极易受外界 Eh、pH 值的影响而转化为离子态, 对土壤和植物产生直接的危害; 硫化物和有机结合态的重金属稳定性较好, 不易受外界环境的影响, 生物有效性较弱; 重金属的五种形态中以残渣态形式最为稳定, 这部分重金属主要以化学稳定性强的硅酸盐形式存在, 只有在强酸强氧化剂作用下才能被转化为离子态, 这部分重金属的生物有效性极弱, 几乎不会对作物产生明显毒害作用。

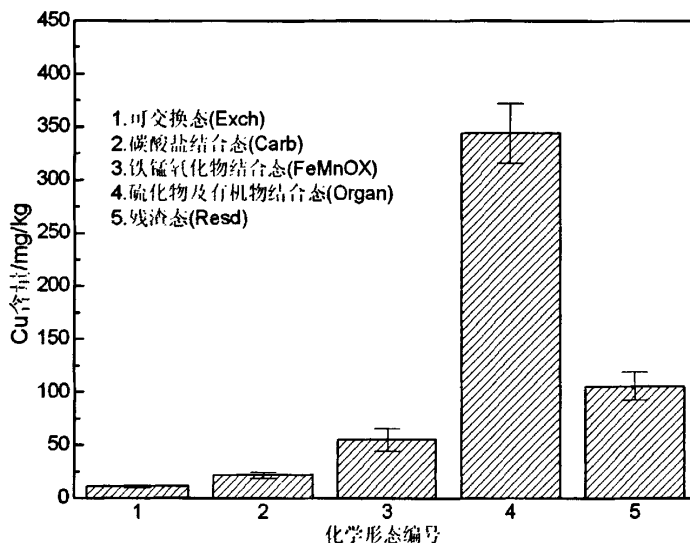


图 2.1 污泥中 Cu 的不同化学形态含量分布

Cu: 污泥中 Cu 元素主要以相对稳定的硫化物及有机结合态和残渣态存在 (图 2.1), 所占比例达到了总量的 83.64%, 含量为 442.87mg/kg; 弱稳定性的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的含量约占 14.28%, 含量为 75.71mg/kg; 而可交换态所占比例仅为 2.08%。因此, 污泥中的 Cu 主要稳定态形式存在, 生物有效性较低。

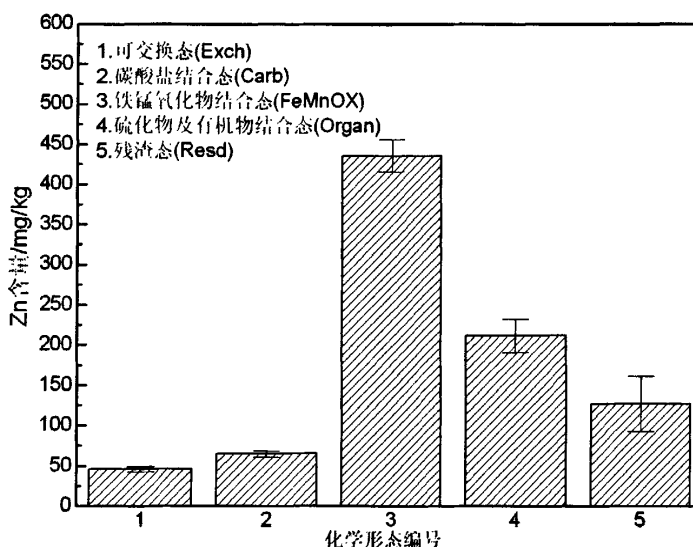


图 2.2 污泥中 Zn 的不同化学形态含量分布

Zn: 污泥中 Zn 以可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态这三种不稳定形态存在为主 (图 2.2), 其所占比例达到 61.82%, 总量为 537.28mg/kg; 而以相对稳定的硫化物及有机结合态和残渣态存在的比例分别为 23.90%和 14.28%。污泥中以不稳定形态

存在的 Zn 易受外界环境 (pH、Eh) 的影响, 在酸性环境下易于释放出  $Zn^{2+}$ , 并被植物吸收。由此可见, 污泥中 Zn 的直接和潜在生物毒害作用较大。

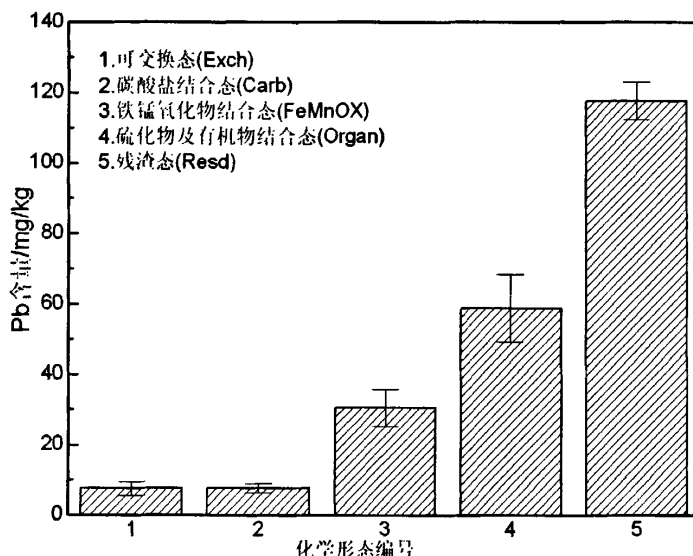


图 2.3 污泥中 Pb 的不同化学形态含量分布

**Pb:** 污泥中 Pb 主要以硫化物及有机结合态和残渣态这两种稳定形态存在 (图 2.3), 所占比例达到 79.42%, 其中残渣态占 53.02%, 而以不稳定形态存在的比例只有 20.58%, 含量为 21.30mg/kg。所以, 污泥中的 Pb 生物毒性有限。

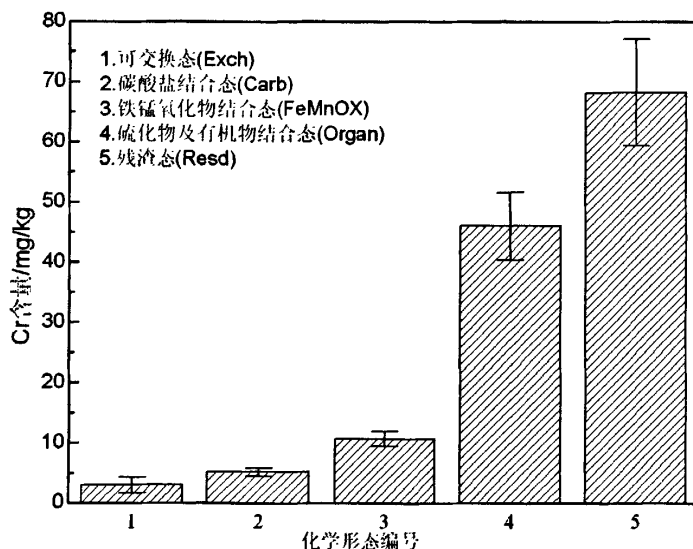


图 2.4 污泥中 Cr 的不同化学形态含量分布

Cr: 污泥中 Cr 的含量较低, 总量的 85.93%以稳定态形成存在 (图 2.4), 可交换态仅占 2.21%, 以碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态等弱稳定态形式存在的占 11.86%, 因此, 污泥中 Cr 的化学性质较为稳定, 其直接的和潜在的生物有效性均较弱。

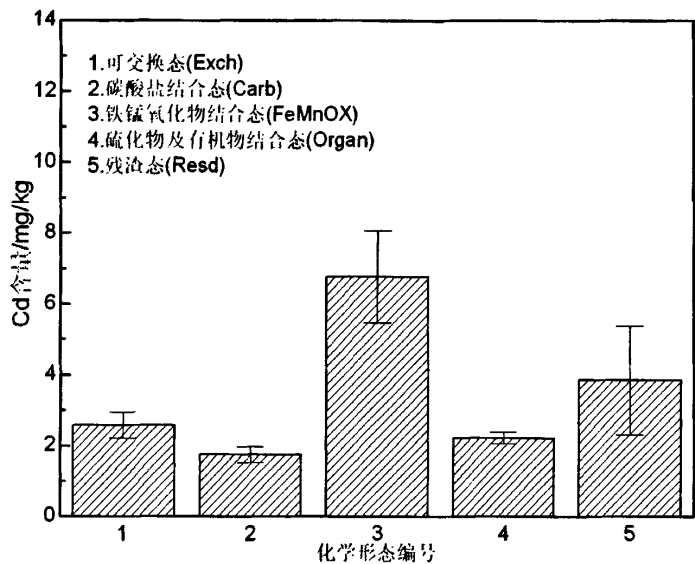


图 2.5 污泥中 Cd 的不同化学形态含量分布

Cd: 污泥中 Cd 以可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态这三种不稳定形态存在为主 (图 2.5), 所占比例达到 64.58%, 其中以铁锰氧化物结合态为主, 占 39.34%, 含量为 6.96mg/kg。因此, 污泥中 Cd 具有较高的潜在生物有效性。

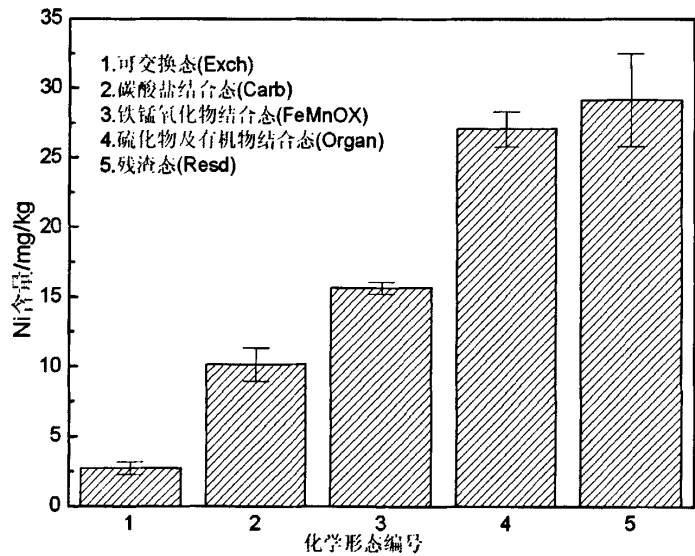


图 2.6 污泥中 Ni 的不同化学形态含量分布

Ni: 污泥中 Ni 的化学稳定性较强, 以硫化物及有机结合态和残渣态这两种稳定形态存在的比例达到 61.36% (图 2.6)。但由于 Ni 元素的化学性质较为活泼, 污泥中以弱稳定态形式存在的 Ni 较其它元素更易受外界环境影响, 因此, 其潜在生物有效性较强。

通过以上对桂林市污水污泥的化学形态分析可知, Cu、Pb、Ni、Cr 主要以稳定性较好的硫化物及有机结合态和残渣态形式存在; 而 Zn 和 Cd 以不稳定的铁锰氧化物结合态为主。根据污泥中各重金属元素不稳定态所占百分比确定各重金属元素的潜在生物有效性顺序为:  $\text{Cr} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cd}$ 。

### 2.3 本章小结

(1) 桂林城市污泥中有机质和总养分分别为 426g/kg 和 99.1g/kg, 具有较高的农用价值。污泥中 Cu、Zn、Cd 含量超过我国污泥农用的相关标准, 为确保污泥农业利用的安全性, 必须降低这些重金属的含量使其达到污泥农用相关标准;

(2) 污泥中重金属化学形态分析表明, Cu、Pb、Ni、Cr 主要以稳定性较好的硫化物及有机结合态和残渣态形式存在, Zn 和 Cd 以不稳定态形式存在为主, 污泥中各重金属的潜在生物有效性强弱为:  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}$ 。

### 第3章 生物沥滤城市污泥重金属的工艺参数优选

#### 3.1 引言

城市污水污泥作为一种潜在肥源物质加以资源化利用已经成为当今社会的共识和必然发展趋势,但是污泥中重金属元素容易在受施土壤耕作层产生累积,导致土壤重金属含量超标,并通过食物链的传递和富集作用对人类身体健康产生危害。从我国污水处理的实际情况看,绝大多数城市污水处理厂收集的污水往往是工业废水和生活污水的混合污水,因此,污泥中重金属含量超标或偏高问题较为突出。若要从根本上降低污泥资源化利用过程的环境风险,最可靠和行之有效的方法就是将污泥中高含量重金属和超标重金属加以去除或进行总量削减。因此,开发一种用于控制和削减城市污水污泥中有毒有害重金属的技术十分迫切。

生物沥滤技术被誉为一种绿色污泥洁净化技术受到广泛关注<sup>[128]</sup>其较低的处理成本和较高的处理效果,使其成为解决当前城市污泥中重金属污染问题的重要技术途径。其中利用氧化亚铁硫杆菌进行生物沥滤去除城市污泥中重金属是当前生物沥滤的一个主要研究方向。氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus Ferrooxidans*)是能以 $\text{Fe}^{2+}$ 、元素硫或还原态硫作为能量物质进行生命代谢的嗜酸性微生物。生物沥滤时,以待处理污泥作为培养基,加入亚铁盐作为底物,经过多次富集得到以氧化亚铁硫杆菌为优势菌的混合液,则此泥水混合物中含有丰富的处理微生物,然后取一定量作为接种污泥加入到待处理污泥中即可进行生物沥滤。故整个生物沥滤过程实际包括两个阶段,即启动期(驯化期)和稳定运行期。如前面章节所述,影响生物沥滤微生物生长和生物沥滤效果的因素很多,如:原污泥浓度、底物投加量、沥滤温度、曝气量和接种量等,为提高生物沥滤技术的工程应用价值,就必须改善沥滤微生物的生存环境,加快其生长和繁殖速度,在保证良好处理效果的前提下,尽可能缩短处理装置的启动期和运行期。因此,为了保证较好的沥滤效果、较低的运行成本和较短的生物沥滤周期,研究和确定适宜的启动期条件和运行接种量具有十分重要的意义。

#### 3.2 氧化亚铁硫杆菌生物学特征和沥滤机理分析

氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*: *T. ferrooxidans*)是一种硫杆菌,是中温、好氧、嗜酸、专性无机化能自养菌,属于革兰氏阴性细菌,主要生长在 $\text{pH}=1\sim3$ 的环境中,是湿法冶金技术中研究最多的浸矿细菌。其细胞膜结构对其功能的作用非常重要,其细胞膜结构分为:由磷脂和蛋白质组成的细胞质膜;由肽聚糖和周质区组成的中心功能区;外膜,包括粘膜、荚膜、鞭毛等,由脂多糖、脂蛋白和磷脂构成。

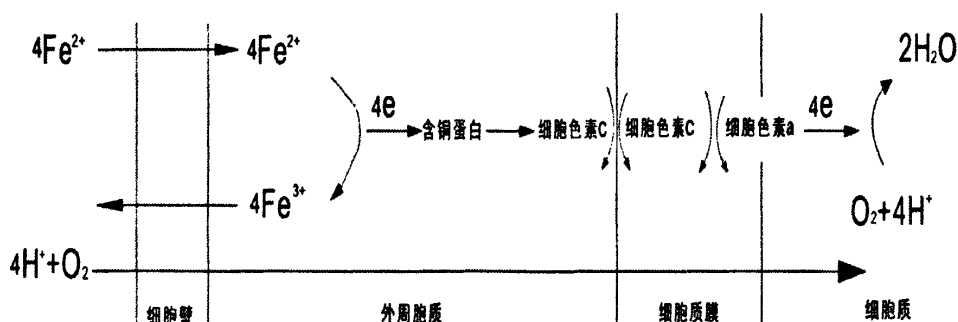
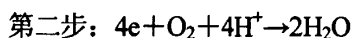
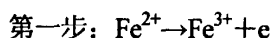


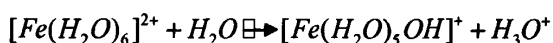
图3.1 *T.ferrooxidans*菌氧化 $Fe^{2+}$ 时电子传递途径

周质区存在铁氧化酶 (Iron oxidase)，从外界培养液跨膜运输到周质区的 $Fe^{2+}$ 离子在亚铁酶催化下失去一个电子，这个电子经过铜蛋白、细胞色素C (Cytoc)、色素氧化酶 (Cyto.al) 最终传递给分子氧，并伴随 $H^+$ 及能量的释放，电子转移所释放的能量则贮存在ATP中，这一过程的电子转移传递途径见图3.1。因此，这一能量使细胞内ADP (二磷酸腺苷) 和Pi (无机磷结合成) 结合成ATP (三磷酸腺苷) 使得细菌得以繁殖,氧化亚铁硫杆菌中的铁则主要以高铁状态与脂多糖形式结合<sup>[129]</sup>。因此氧化亚铁硫杆菌对 $Fe^{2+}$ 的氧化可以用两步方程加以表述:

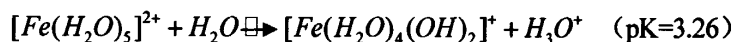
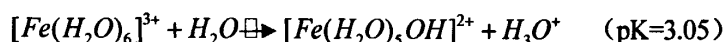


这两步是细胞膜的两个部位进行的，第一步是于外膜或周质区相联系的；第二步是与细胞内膜相联系。这种分离对阻止 $Fe^{2+}$ 进入细胞和将 $Fe^{3+}$ 及时输送到膜外有重要意义，其总反应式可表示为:  $4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$

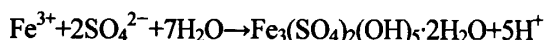
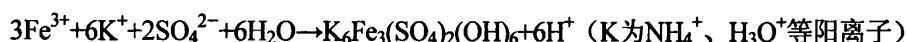
从上述氧化亚铁硫杆菌的 $Fe^{2+}$ 生物氧化机制分析，在底物利用和生物氧化过程并不会向沥滤污泥体系释放 $H^+$ ，相反在反应初期细菌还会从体系中摄取一部分 $H^+$ 参与生命代谢过程。因此， $Fe^{2+}$ 的生物利用过程实际上是一个耗酸过程。那么沥滤污泥体系pH值的下降则主要源于两种渠道：一是底物 $Fe^{2+}$ 直接产生水解或其化学氧化产物的水解作用；二是细菌代谢产物 $Fe^{3+}$ 所发生的一系列水解产酸作用。实际上常态下 $Fe^{2+}$ 在酸性水溶液中的化学氧化过程是相当缓慢和复杂的，其通常是以 $[Fe(H_2O)_5OH]^+$ 形式存在，并存在平衡关系如式 (4-1)，其平衡 $pK=9.5$ ，水解程度很小，接近中性。



而 $Fe^{3+}$ 在酸性溶液环境中会快速的的发生水解反应，其通常以水合离子 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 形式存在，当体系 $pH=2\sim3$ 时其水解趋势很明显，且存在如下水解平衡关系。



从亚铁和三价铁离子在水溶液中发生的化学反应过程看，自然状态下 $Fe^{2+}$ 水解速度和水解程度均弱于 $Fe^{3+}$ 。此外大量研究表明<sup>[70,130]</sup>，在生物沥滤这种酸性条件下，当体系中含较高硫酸根时， $Fe^{3+}$ 还会与 $SO_4^{2-}$ 、单电荷阳离子发生络合反应，同时产生大量 $H^+$ 。



因此，生物沥滤过程中pH值的快速下降是源于生物酶地参与，大大加快了 $Fe^{2+}$ 向 $Fe^{3+}$ 的转化过程，进而促进代谢产物 $Fe^{3+}$ 的累积和水解及络合产酸作用。以上分析表明，沥滤体系中氧化亚铁硫杆菌对底物的利用不是致使污泥重金属淋出的直接原因，而是通过代谢产物 $Fe^{3+}$ 的进一步水解和络合产酸作用来完成的，故在本次研究中将其称为“水解型生物沥滤过程”。

### 3.3 试验材料和方法

#### 3.3.1 污泥样品

待处理原污泥取自广西桂林市七里店污水净化厂，为二次沉淀池（10~15g/L）。该污水处理厂同时接纳桂林市城南生活污水污水（70%）和工业园区的工业废水（30%）。试验所取污泥的性质如表3.1所示。

表3.1 试验城市污水污泥性质

| 项目   | pH  | 有机质<br>含量 | T-N   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | Cu    | Zn    | Cd   | Pb    | Cr    | Ni   |
|------|-----|-----------|-------|-------------------------------|------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|
|      |     |           | mg/kg |                               |                  |       |       |      |       |       |      |
| 结果   | 6.8 | 43.0%     | 48.0  | 44.3                          | 8.7              | 444.6 | 971.6 | 17.4 | 139.2 | 110.1 | 67.2 |
| 限制标准 |     |           |       |                               |                  | 250   | 500   | 5    | 300   | 600   | 100  |

注：限制标准为《农用污泥中污染物控制标准》酸性土壤（pH≤6.5）适用限值。

#### 3.3.2 试验工艺和装置

我国城市污水处理厂现有污泥处理设施和构筑完善程度不一，多数中小城市或城镇的污水净化厂由于资金或技术原因，其污泥处理工序相当简易，剩余污泥仅经过浓缩处理后，再进行机械脱水后外运处置。本研究根据我国中小城镇污水污泥处理厂污泥处置

设施相对滞后和对剩余污泥减量化和无害化处理的迫切要求，提出采用建设成本较低，易于操控的批式生物处理装置作为城市污泥生物沥滤反应装置。根据生物淋滤特点，将传统的序批式反应器的运行工序加以简化，由原来的五步操作工序简化为“进料混合—曝气反应—曝气排泥”三个工序，完成污泥重金属的去除和污泥接种过程。具体试验装置操作工序、生物沥滤工艺设计流程及实际运行图如图3.2~图3.4。

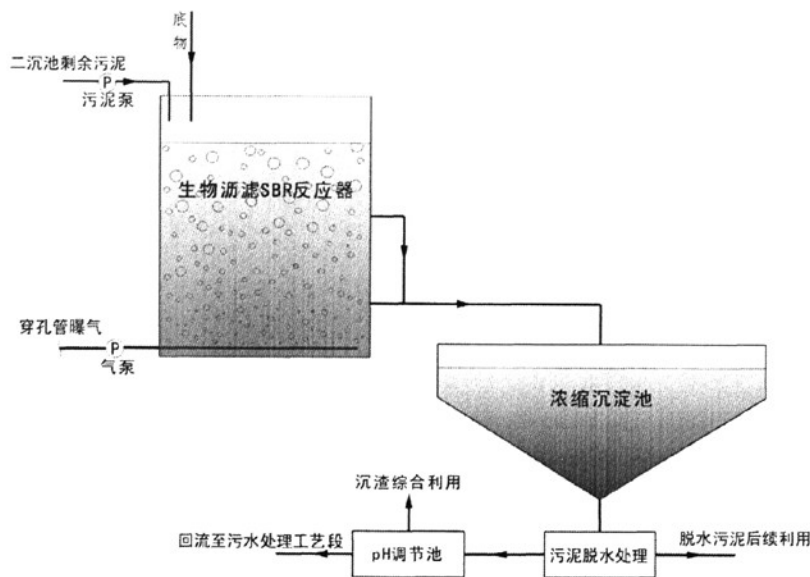


图3.2 城市污泥中重金属去除的工艺流程图

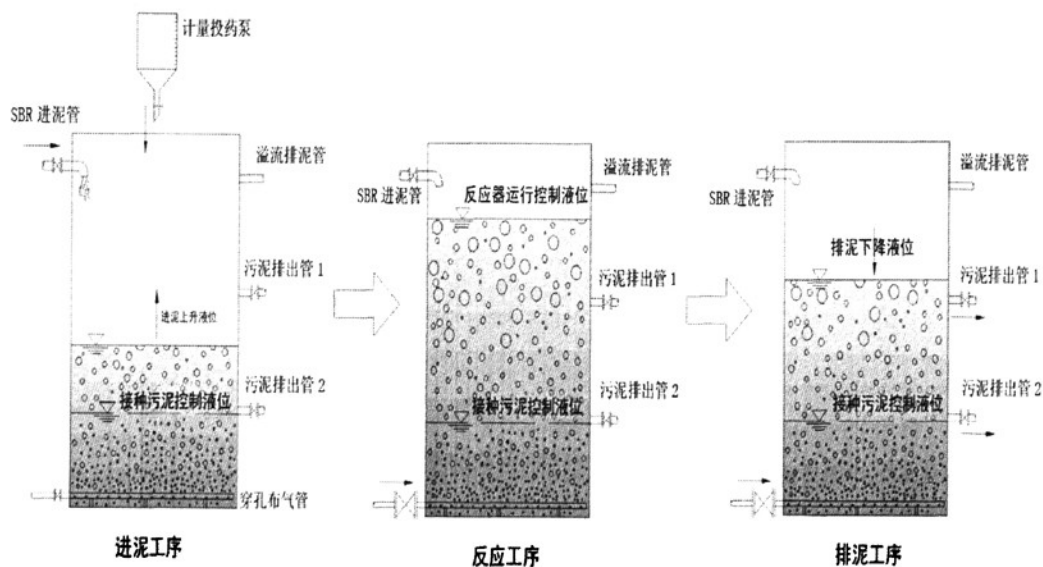
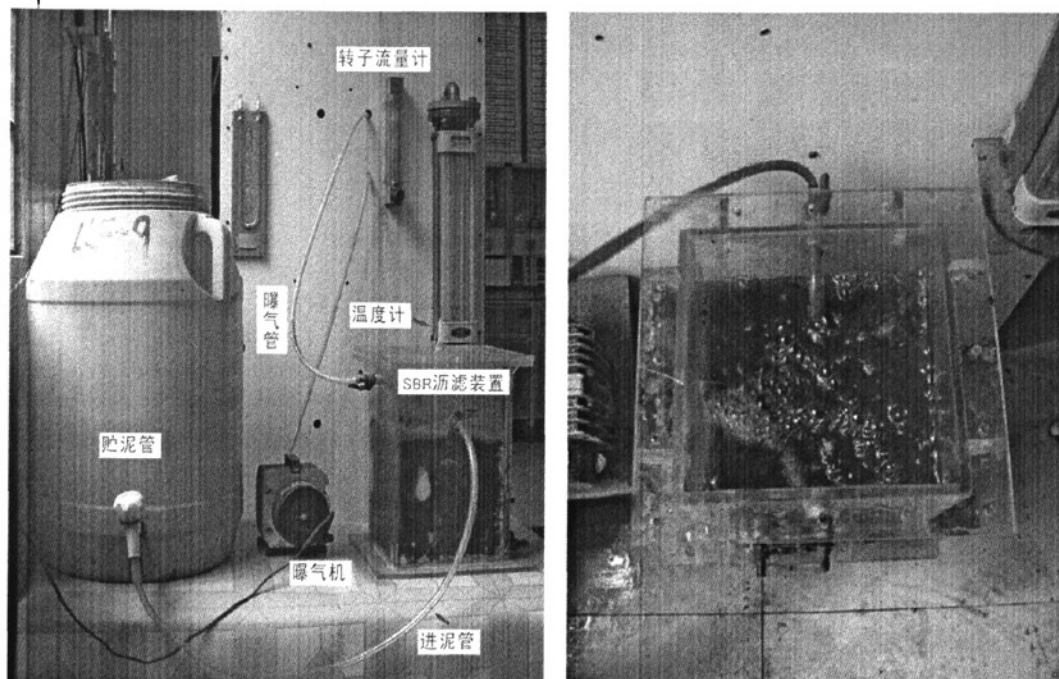


图3.3 生物沥滤SBR反应装置简化运行工序图



a. 正视

b. 俯视

图3.4 生物沥滤SBR反应装置实际运行图

### 3.3.3 试验方案设计

根据生物沥滤工程化应用的基本特点，本次研究主要在选择批式处理构筑物的前提下，对主体沥滤装置的启动、接种运行、周期控制及稳定性分析等方面开展试验研究。

1、生物沥滤装置启动期影响因素分析。为提高生物沥滤的工程应用价值，缩短土著嗜酸微生物的驯化时间，为反应器后续运行提供富含 *T.ferrooxidans* 菌的种泥是非常有必要的。通过分析，选择了待处理污泥浓度、污泥处理方式、底物投加量、温度和曝气强度等因素进行试验研究，分析各因素对生物沥滤进程（污泥酸化速度和酸化程度）和重金属沥滤效率的影响，以确定最佳的驯化培养条件。

2、接种运行期影响因素分析。接种运行能强化沥滤污泥体系中 *T.ferrooxidans* 菌的优势地位，并加速对底物的利用和促进污泥酸化。因此，接种运行期的研究目的在于，在驯化培养阶段已经确定的沥滤微生物的最适生长条件下，如何促进污泥酸化和缩短运行周期。在工程上可以通过加大曝气量，提高底物投加量等手段实现较短的沥滤周期，但是其处理成本较高。实际上，驯化污泥接种是影响生物沥滤时间的最主要因素，其通过向原污泥中投入富含 *T.ferrooxidans* 菌的污泥混合液，强化优势菌生长繁殖环境，缩短污泥中重金属浸出时间。因此，本研究主要分析不同接种量对处理装置运行周期和重金属去除效率的影响，以确定最适的接种量（V/V）和处置装置设计参数。

3.3.4 分析方法及仪器设备

本次研究所测定和分析项目包括：试验城市污泥的 pH 值、温度、氧化还原电位（ORP）、污泥浓度、污泥中重金属含量、亚铁离子浓度等。各测定项目的分析方法和所采用仪器设备见表 3.2。

| 表3.2          分析方法 |      |                                                |                      |
|--------------------|------|------------------------------------------------|----------------------|
| 序号                 | 分析项目 | 分析方法                                           | 仪器设备                 |
| 1                  | 水温   | 温度计法                                           |                      |
| 2                  | pH   | 玻璃电极法                                          | pHS-3C 型精密pH仪        |
| 3                  | ORP  | 玻璃电极                                           | pHS-3C 型精密pH仪        |
| 4                  | 污泥浓度 | 重量法                                            | 电热恒温鼓风干燥箱            |
| 5                  | 重金属  | HCl+HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub> 进行联合消解 | AA700原子吸收分光光度计       |
| 6                  | 亚铁离子 | 1,10-邻啡罗啉分光光度法                                 | WFZ-UV-2100型紫外可见分光光度 |

注：表中pH无单位，水温单位为℃。

3.4 试验结果与分析

根据氧化亚铁硫杆菌（*T.f*）沥滤去除污泥重金属和生物沥滤构筑物运行工作特点，按处理装置启动期和接种运行期，对影响其效果的主要因素（原污泥浓度、底物投加量、沥滤温度、曝气量、接种量）进行详细地研究。

3.4.1 污泥浓度对生物沥滤过程的影响

试验将二沉池回流污泥进行浓缩产掺配得到试验用的五种不同浓度的污泥。即 35.8g/L（浓缩池）、25.6g/L、16.5g/L（回流污泥）、10.5g/L 和 5.0g/L（工艺活性污泥），将其分别置于 5L 批式反应容器中，并按 1#~5#进行编号。为反映生物沥滤过程与化学过程的差异性，以超纯水（0g/L）为培养介质作对照试验（6#），各反应器均置于温度 25℃，曝气量 1.0L/min，底物 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的投加量为 10g/L 的条件下进行生物沥滤试验。

（1）污泥浓度对污泥 pH 和 ORP 的影响

对 5 不同污泥浓度生物沥滤体系的 pH 和 ORP 值进行连续的监测，其结果见图 3.5，图 3.6。

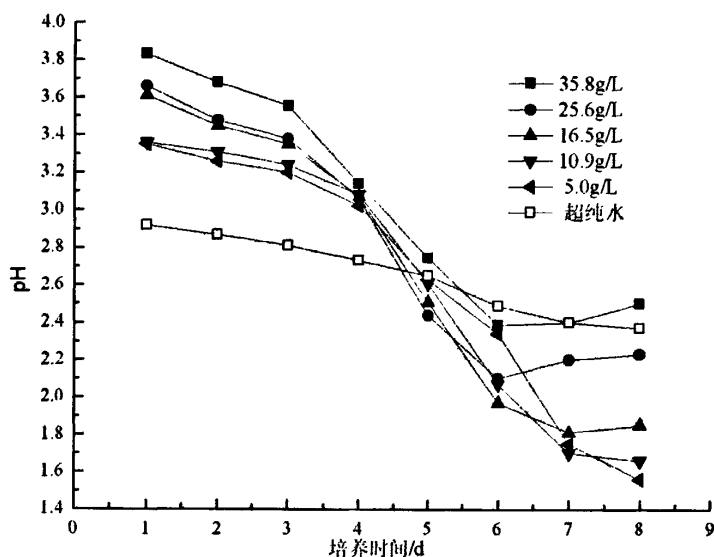


图3.5 不同污泥浓度下污泥ORP值变化

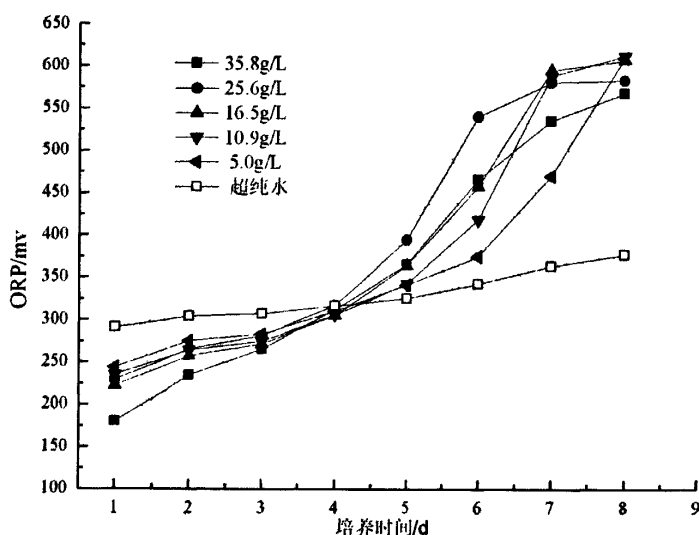


图3.6 不同污泥浓度下污泥ORP值变化

试验按相同投配比（10g/L）投加底物，由于不同浓度污泥缓冲能力的差异，1#~5#反应器内污泥的起始 pH 值分别下降为 5.16、4.86、4.77、4.76、4.71，同条件下超纯水的 pH 值则下降为 3.13。由图 3.5 可知，生物沥滤开始的前 3d，污泥中土著的氧化亚铁硫杆菌均处于适应阶段，微生物活性较低，产酸量小。3d 后污泥 pH 的下降速度明显快于对照试验，证明污泥中微生物已开始适应环境并大量繁殖，污泥中  $\text{Fe}^{2+}$  被 T.f 菌快速地氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，进而发生一系列水解产酸反应，因此，此时污泥 pH 值的下降主要取决于底物的生物氧化过程。对污泥 pH 值的监测结果显示，不同污泥浓度对体系酸化速度

的影响不大,但对污泥有效酸化持续时间和酸化程度有明显影响。污泥浓度越高,体系的有效酸化持续时间越短,如污泥浓度为 5.0g/L 时的有效酸化持续时间为 5d,而污泥浓度为 35.8g/L 时的污泥有效酸化时间为 3d。此外,高浓度污泥中耗酸类物质含量较丰富,对  $H^+$  的需求量也较低浓度污泥要大,使得同条件下,高浓度污泥沥滤体系的最终 pH 值偏高,而这对一些难溶重金属元素 (Pb 和 Cr) 的浸出是不利的。因此,从污泥有效酸化效果分析,生物沥滤时污泥浓度不宜超过 25.6g/L。

## (2) 污泥浓度对底物利用率的影响

本研究中底物有效利用率是指底物因生物氧化作用所消耗的量占底物总投加量的百分比。试验中通过测定污泥体系中  $Fe^{2+}$  浓度变化情况,换算出底物的利用率变化关系(如图 3.7)。

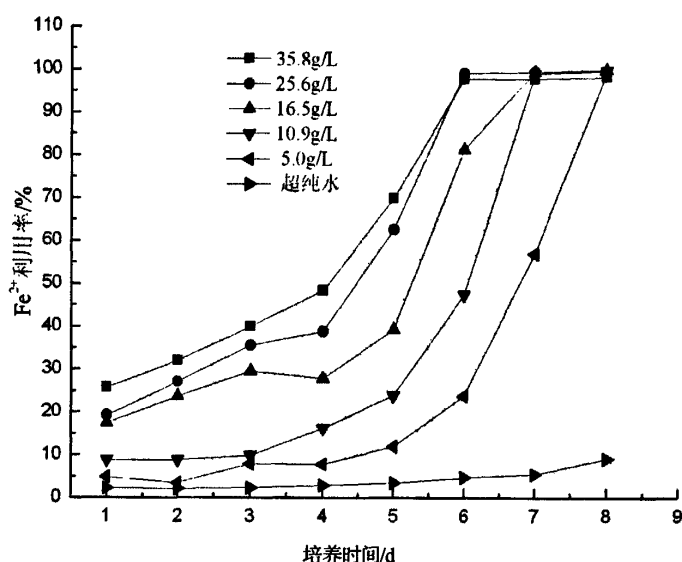


图3.7 不同污泥浓度下 $Fe^{2+}$ 利用率变化

结合生物沥滤过程中底物的利用特点,沥滤体系 pH 下降的是由于底物  $Fe^{2+}$  的化学反应和生物氧化作用所决定的,在微生物适应期 1d~3d 主要底物以水解和化学氧化等化学作用消耗为主,而在 3~6dT<sub>f</sub> 菌生长旺盛,底物的消耗主要源于生物氧化过程,此时  $Fe^{2+}$  的生化氧化速率能达到其化学氧化速率的 105~106 倍,是污泥迅速酸化的主要原因<sup>[128]</sup>。如果根据底物利用情况将生物沥滤划分为底物化学反应期 (0~1d)、底物生物氧化优势成长期 (1~3d) 和底物生物氧化优势阶段 (3~6d),则底物在第 2、3 阶段所消耗部分称为生物沥滤过程底物有效利用量。图 3.7 显示,底物的有效利用率与污泥浓度呈一定的反比关系,即污泥浓度越大,则体系中微生物可利用的底物越少,1#~5#反应器内底物的生物氧化利用率分别 74.3%、80.8%、82.5%、91.2%、95.1%。高浓度污泥对底物的有效利用率偏低也可能是影响其效果的原因之一。因此,要提高生物沥滤过程中底物利用率,宜选择较低浓度的污泥作为处理介质。

### (3) 污泥浓度对污泥中重金属去除效果的影响

根据试验污泥中主要重金属浓度水平，确定研究的对象为污泥中高浓度或超标重金属元素，即 Cu、Zn 和 Cd。

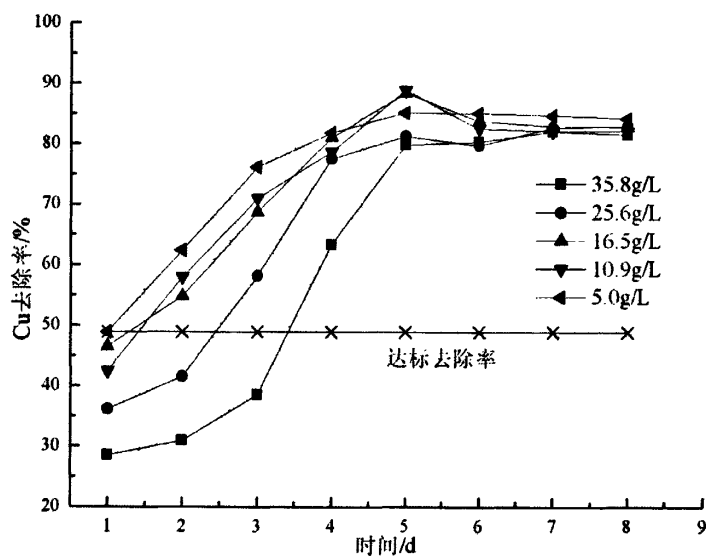


图3.8 不同污泥浓度时Cu去除率

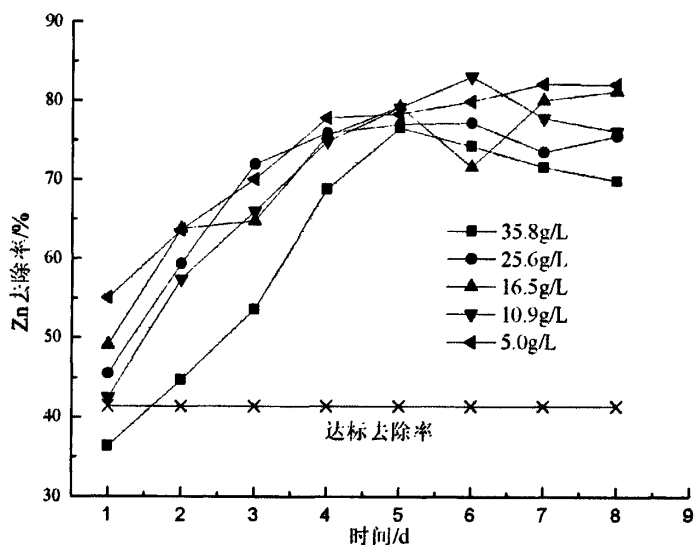


图3.9 不同污泥浓度时Zn去除率

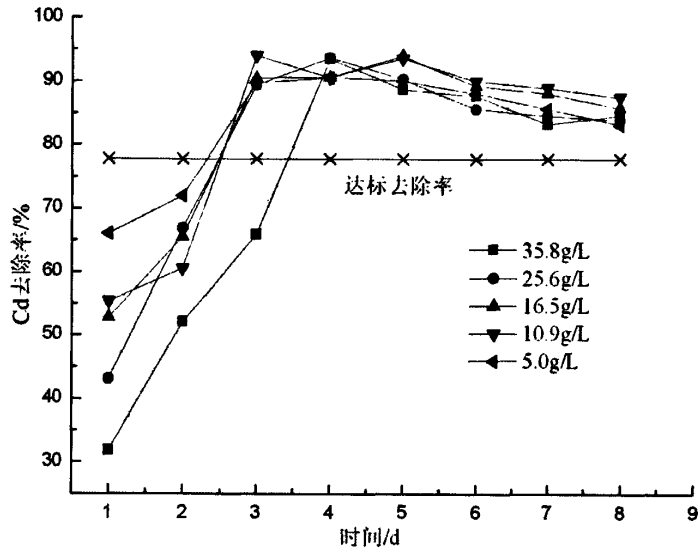


图3.10 不同污泥浓度时Cu去除率

不同污泥浓度下污泥中 Cu、Zn、Cd 的生物沥滤效果（图 3.8~图 3.10）显示，要使处理后污泥中 Cu、Zn 和 Cd 的含量达到《农用污泥中污染物控制标准》的相关要求，则其去除率应分别达到各自的达标去除率：48.9%、41.4%和 77.8%。图 3.10 显示，1#~5# 反应器内污泥中 Cu 的去除率要达到达标去除率的时间为 4d、3d、2d、2d 和 1d，即污泥浓度越高，所需沥滤时间越长。Zn 对 pH 较为敏感，去除相对容易，当污泥浓度小于 35.8g/L 时，污泥中 Zn 含量可在 1d 内达到处理要求。与 Cu 和 Zn 相比，污泥中 Cd 的超标较为严重，当污泥浓度不超过 25.6g/L 时，为保证处理后污泥中 Cd 含量达标，需 3d 的沥滤时间，较污泥浓度为 35.8g/L 时缩短了 1d。从工程应用角度分析，要使生物沥滤技术更具实用性，就必须缩短沥滤处理时间和提高单位反应容积处理量，进而减小工程规模和减少工程造价。因此，要在较短的处理周期内完成生物沥滤过程，并尽可能提高单批次污泥处理量，则沥滤时污泥浓度不宜过高或过低，本研究中污泥浓度以 25.6g/L 较为适宜，其沥滤时间为 3d，污泥中 Cu、Zn 和 Cd 的去除率分别为 58.17%、75.90%和 93.64%。

通过以上分析表明，为提高生物沥滤技术的工程实用性，其所选污泥浓度不宜超过 35.8g/L。同时为提高处理装置单批次处理污泥量（污泥干重），所选污泥浓度又不宜过低。以上研究结果表明，在上述确定的反应条件下，污泥浓度为 25.6g/L 较为适宜。但是从研究对象——桂林市七里店污水处理厂污泥的实际污泥浓度特征分析，该污水处理厂二沉池污泥浓度为 16.5g/L（变化范围 10g/L~15g/L），浓缩池污泥浓度为 35.8g/L（稳定在 32g/L 以上）。如果按上述研究结果确定生物沥滤装置进泥浓度值，就必须在二沉池与处理装置间增设浓缩池，这样势必将增加处理工艺的复杂性和工程造价。因此，根据生物沥滤工艺与现有污泥处理构筑的匹配性，简化处理工序，本研究更趋向于选择二沉池回流污泥作为生物沥滤反应装置的进泥，此时污泥浓度为 15.6g/L。

### 3.4.2 底物投加量对生物沥滤过程的影响

根据查阅相关文献，为比较预酸化处理污泥与生污泥用于生物沥滤过程的差异性，以及确定采用生污泥作为生物沥滤介质的有效性，试验中按污泥预酸化和未预酸化（生污泥）两种情况下，对不同底物投加量（2g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L、30g/L）时生物沥滤效果进行研究。

#### （1）底物投加量对污泥 pH 和 ORP 的影响

##### ① 底物投加量对预酸化污泥 pH 和 ORP 的影响

生污泥经稀硫酸（20%）调 pH 至 4.0 左右，投加不同量的底物进行生物沥滤试验的 pH 和 ORP 值变化情况如图 3.11、图 3.12。

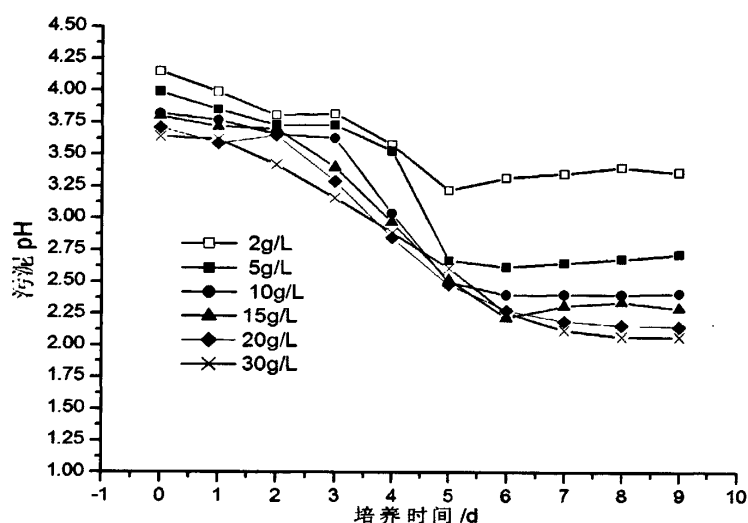


图3.11 不同底物投配比时预酸化污泥的pH变化情况

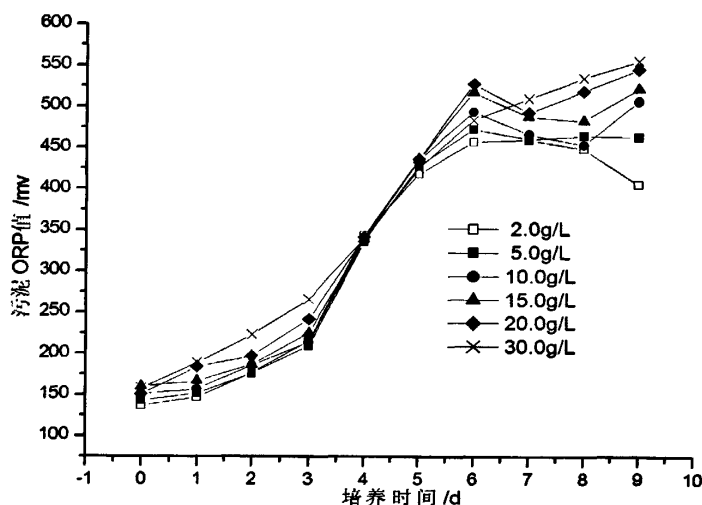
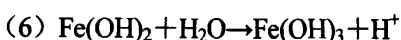
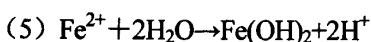
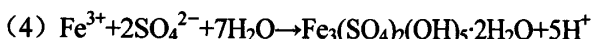
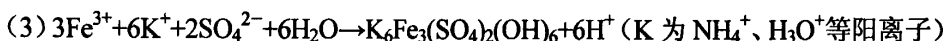
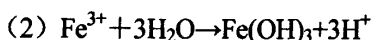
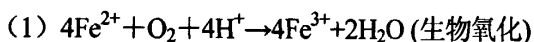


图3.12 不同底物投配比时预酸化污泥的ORP变化情况

采用预酸化污泥进行微生物沥滤前 3 天, 由于底物的消耗以水解产酸为主, 且污泥中沥滤微生物氧化  $\text{Fe}^{2+}$  和污泥中耗酸物质的存在, 使得各反应内污泥的 pH 下降缓慢, ORP 值变化不大。3 天后, 污泥中沥滤微生物开始大量增殖, 此时污泥中  $\text{Fe}^{2+}$  主要被沥滤微生物氧化成产物  $\text{Fe}^{3+}$ , 而  $\text{Fe}^{3+}$  迅速发生一系列复杂的水解反应(见式(1)–(6)), 由于产酸速度大于体系的耗酸速度, 污泥的 pH 值快速下降。当底物投配比较低时 (2g/L 和 5g/L), 反应器内  $\text{Fe}^{2+}$  浓度较低, 产酸量不足, 无法使污泥得到有效酸化, 污泥 pH 值均在 2.6 以上。培养 6 天后, 底物投配比大于 5g/L 的反应器内污泥 pH 值趋于最低值

(2.0~2.5), ORP 值也接近各自的最高值 (464mv~556mv), 此时可认定污泥中氧化亚铁硫杆菌已形成优势种属<sup>[131]</sup>。随着底物的消耗, 污泥中耗酸物质减少,  $\text{Fe}^{3+}$  水解产酸量等于微生物氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的耗酸量, 体系的 pH 值趋于稳定。污泥最终 pH 和 ORP 值表明, 底物投配比大的污泥中, 产酸量大, 当底物投加量达到 30g/L 时, 污泥的最低酸化 pH 和 ORP 值分别为 2.07 和 556mv。但图 3.11 也显示, 当投加量超过 10g/L 后, 继续增加底物投加量对污泥最终酸化效果的促进作用并不显著, 而且也会增加处理成本。因此, 从污泥有效酸化的角度分析, 底物的投加量宜控制在 10g/L, 5 天后污泥 pH 和 ORP 值分别为: 2.50 和 440mv。

污泥中  $\text{Fe}^{2+}$  的利用途径可以表述如下:



## ② 底物投加量对未预酸化污泥 pH 和 ORP 的影响

同样条件下以未预酸化处理的生污泥作为处理对象, 其结果如图 3.13、图 3.15。当底物投配比为 2g/L 时,  $\text{Fe}^{2+}$  的量不能满足微生物生长需要, 污泥无法得到有效酸化, pH 值在 5.5 左右。当底物投配比为 5g/L 时, 培养开始阶段污泥中的  $\text{Fe}^{2+}$  和其氧化产物  $\text{Fe}^{3+}$  水解产酸速度大于体系耗酸速度, 使污泥 pH 降至 3.0, ORP 值也上升至 250mv, 此后体系中  $\text{Fe}^{2+}$  的减少使污泥的  $\text{H}^+$  发生亏耗, pH 值逐渐上升至 3.7, ORP 值也在缓慢下降。底物投配比  $\geq 10\text{g/L}$  时, 底物除对污泥起到预酸化作用外, 剩余的  $\text{Fe}^{2+}$  仍足以维持体系微生物生长繁殖需求, 污泥的产酸量大于体系耗酸量, 培养 5 天后污泥 pH 降至 2.5 以下, ORP 值在 450~550mv。

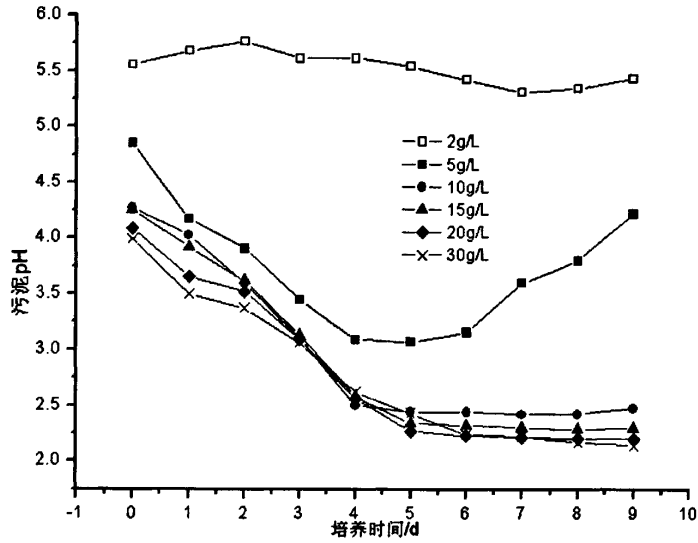


图3.13 不同底物投配比时未预酸化污泥的pH变化情况

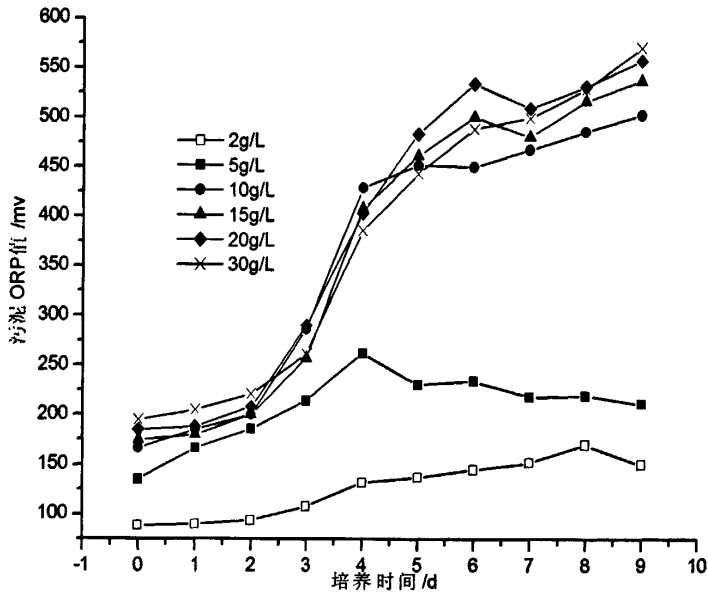


图3.14 不同底物投配比时未预酸化污泥的ORP变化情况

对比上述两种条件下沥滤效果,生物沥滤污泥采用预酸化处理和直接采用生污泥的酸化程度和酸化速度并为无明显差异。而直接采用生污泥进行沥滤节省了投酸费用,并且初基地物的水解产酸也能为微生物提供适宜的生长环境,避免直接投酸使污泥酸碱度发生剧烈变化,缩短微生物适应时间。底物投加量对污泥酸化效果的分析表明,两种条件下驯化培养,只有当投配比达到 10g/L 时,底物浓度能满足微生物生长和污泥耗酸物质的需要,使污泥 pH 值降至 2.5~2.0。但由于各城市污泥成分存在一定差异行,本研究中污泥最低 pH 略高于其他文献报道的最低 pH = 1.5<sup>[132]</sup>。

(2) 底物投加量对底物利用率的影响

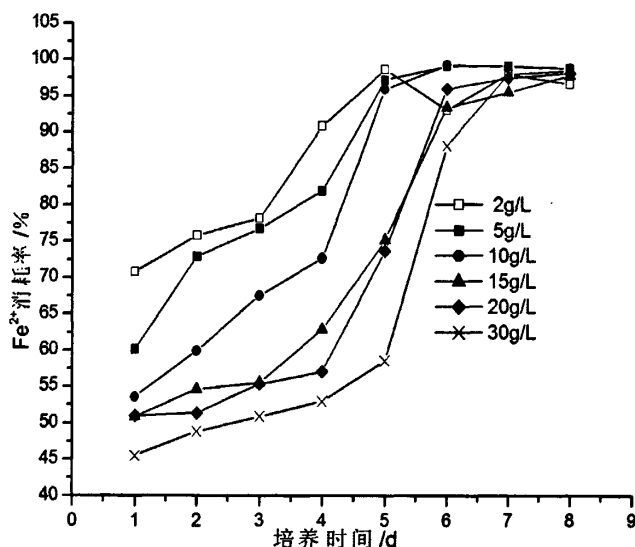


图3.15 不同底物投配比时预酸化污泥中 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率变化

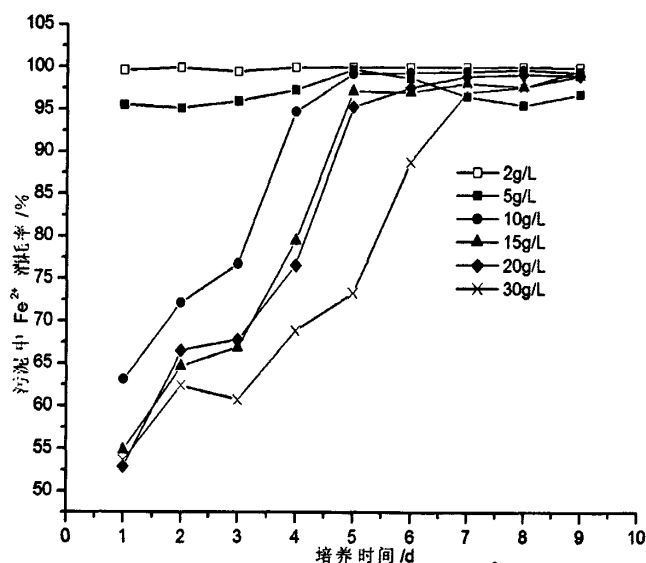


图3.16 不同底物投配比时未预酸化污泥中 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率变化

对比预酸化污泥和生污泥两种生物沥滤介质中 $\text{Fe}^{2+}$ 的利用情况(图 3.15 和图 3.16), 初期投加底物主要消耗于化学过程, 这一过程消耗的底物越多, 则能用于维持微生物生长繁殖的底物越少。污泥体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 在较高 pH 值条件下会迅速发生水解, 使污泥 pH 下降, 而低的 pH 值又抑制 $\text{Fe}^{2+}$ 的化学消耗, 促进体系优势微生物的形成。根据前述关于底物有效利用率的表述, 该过程中各种底物投加量下, 预酸化污泥体系对底物的有效利用率均优于生污泥。其中生污泥体系中, 低底物投配比时 (2g/L 和 5g/L),  $\text{Fe}^{2+}$ 绝大

部分(100%和95%)消耗在化学过程,微生物实际利用率较低,这也与体系pH较高、ORP值较低的试验结果相吻合。当底物达到10g/L时,预酸化污泥和生污泥体系对底物的有效利用率分别为47%和37%,其绝对 $\text{Fe}^{2+}$ 量足以维持体系微生物生长需要。

### (3) 底物投加量对重金属(Cu、Zn和Cd)去除效果的影响

对预酸化污泥和未预酸化污泥(生污泥)为介质的各反应器取样,分析污泥中Cu、Zn和Cd的浓度变化情况。其结果如图3.17~图3.22。

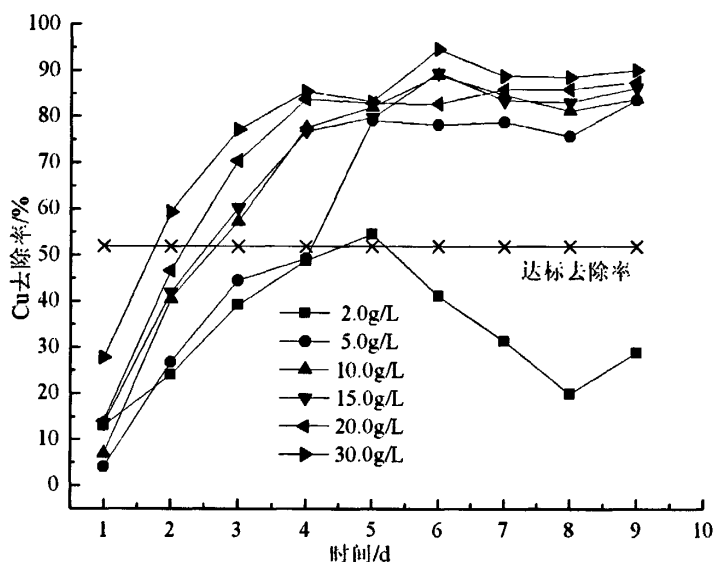


图3.17 不同底物投配比时预酸化污泥中Cu去除率变化

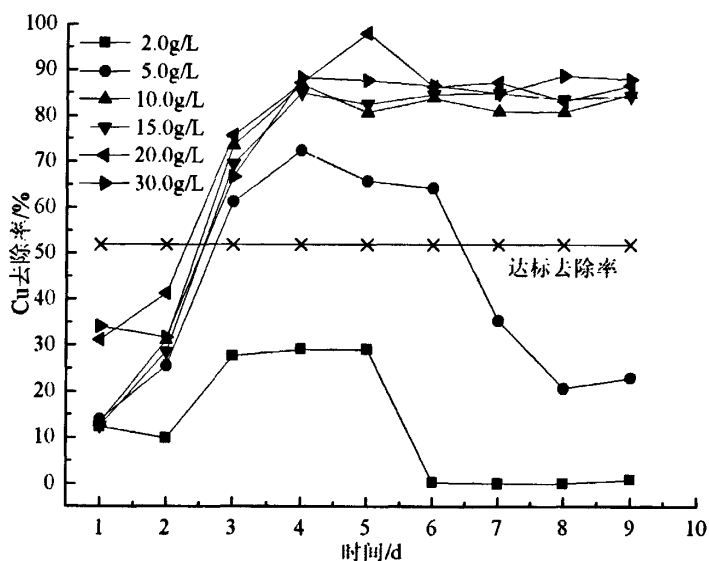


图3.18 不同底物投配比时未预酸化污泥中Cu去除率变化

从图 3.17、图 3.18 可知,不论是预酸化污泥还是生污泥,当底物投加量等于 2.0g/L 时,均不能使污泥中 Cu 得到有效去除。当底物投配比达到 5g/L 时,由于预酸化污泥中引入了  $H^+$  对污泥中好酸物质的预消耗作用,使得底物能更多的用于生物氧化过程,相同时间内预酸化污泥的 pH 值也较生污泥 pH 值要低。底物投配比为 5g/L 时,将 Cu 元素在预酸化污泥和生污泥去除率变化情况与对应 pH 值变化情况对比发现,当污泥 pH 值降为 3.5 时,污泥中 Cu 的去除率在 50~60%,当 pH 降为 3.2 时 Cu 的 pH 去除率能达到 73~80%。相同底物投加比时的生污泥沥滤体系中,由于的  $Fe^{2+}$  的前消耗量较大,造成污泥中  $H^+$  供应不足,体系 pH 值在第 6 天开始上升,当污泥 pH 值达到 3.7~4.2 时, Cu 去除率已下降为 35~20%。而当底物投加量  $\geq 10g/L$  时,两类污泥中 Cu 的去除率均能达到 80%以上。因此,以生污泥为生物沥滤介质,底物投配比为 10g/L 时,经过 4 天后,污泥中 Cu 的去除率能达到 80%。

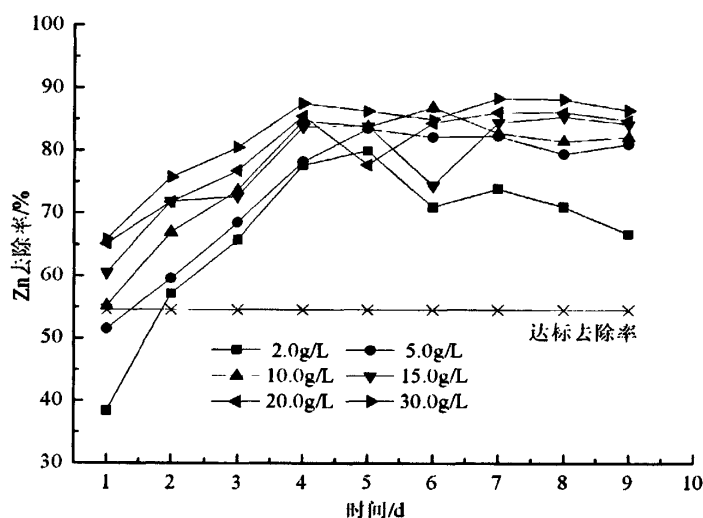


图3.19 不同底物投配比时预酸化污泥中Zn去除率变化

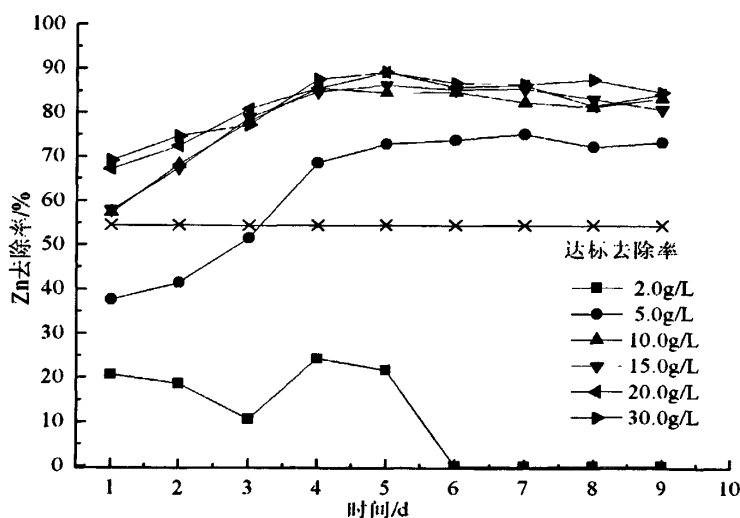


图3.20 不同底物投配比时未预酸化污泥中Zn去除率变化

对比预酸化污泥和生污泥中 Zn 的去除率变化情况 (图 3.19、图 3.20), 当底物投配比 $\leq 5\text{g/L}$  时, 预酸化污泥中 Zn 的去除率优于生污泥系统。当底物投加量达到  $10\text{g/L}$  时, 第一天后两种污泥均小于  $4.0$ , 污泥中 Zn 的去除率达到  $60\%$  以上。随着污泥的继续酸化, 至污泥最低  $\text{pH}=2.5$ , 污泥中 Zn 去除率均能达到  $80\%$  以上, 而预酸化污泥的去除率略优于同条件下生污泥中 Zn 的去除效果。因此, 要保持污泥中 Zn 有较高的去除效率 ( $\geq 80\%$ ) , 底物投加量应在  $10\text{g/L}$  以上。

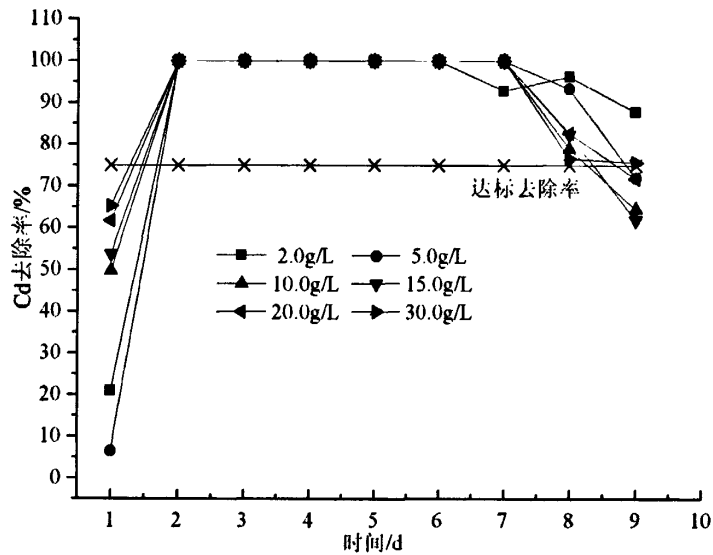


图3.21 不同底物投配比时预酸化污泥中Cd去除率变化

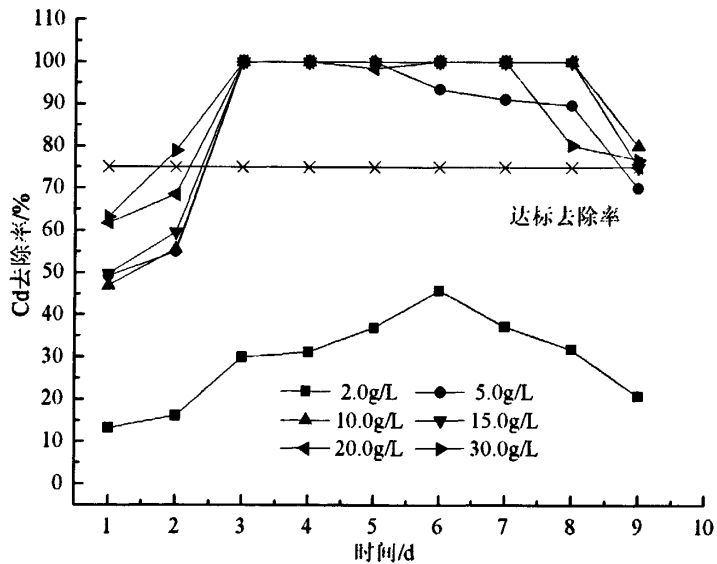


图3.22 不同底物投配比时未预酸化污泥中Cd去除率变化

对比不同底物投配比时两种污泥中 Cd 的去除率变化情况, Cd 比 Cu 和 Zn 更易于受 pH 影响。当底物投加量为 2g/L 时, 生污泥体系酸化不完全, pH 值保持在 5.5, Cd 的最大去除率为 40%, 当底物投加量 $\geq 5\text{g/L}$  时, 两种污泥体系的 pH 值均能下降至 4.0 以下, 此时污泥中重金属残留含量较低, 去除率接近 99%。因此, 从降低污泥中 Cd 浓度的角度分析, 底物的投加量应 $\geq 5\text{g/L}$ 。

### 3.4.3 温度对生物沥滤过程的影响

取自二沉池的回流生污泥分别投入 7 个容积为 5L 的批式反应器中, 编号为 1#、2#、3#、3#、4#、5#、6#、7#, 除 1#号反应器为室温 ( $<10^\circ\text{C}$ ) 控制外, 其余各反应器均安装有水晶防爆加热棒, 将污泥体系温度依次设定为  $15^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 。各反应器均按 10g/L 的投配比投加硫酸亚铁盐作为能源物质, 在 1.0L/min 的曝气强度下进行生物沥滤试验。

#### (1) 温度对污泥 pH 和 ORP 的影响

通过加热装置将 1#~7#反应器中的污泥沥滤体系控制在  $10\sim 40^\circ\text{C}$  之间进行生物沥滤试验, 其污泥 pH 和 ORP 值变化情况如图 3.23, 图 3.24。

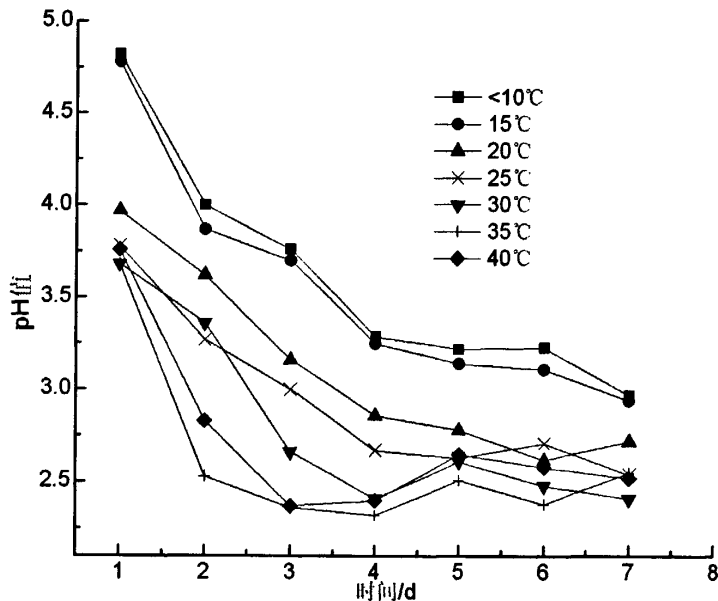


图3.23 不同温度条件下*T.ferrooxidans*菌沥滤污泥pH变化

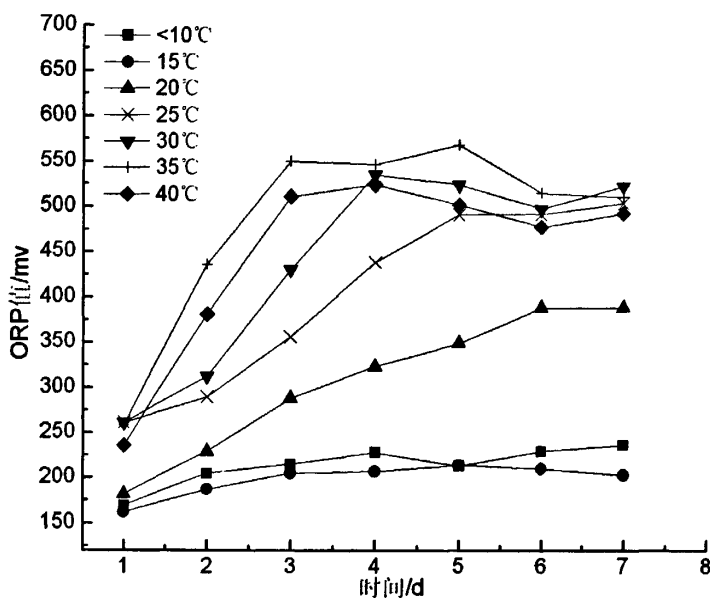


图3.24 不同温度条件下*T.ferrooxidans*菌沥滤污泥ORP值变化

通过对各反应器中污泥初始 pH 和 ORP 值测定发现,通过投加底物  $\text{Fe}^{2+}$  使沥滤污泥体系的 pH 均下降至 5.0 左右。图 3.23 显示,由于沥滤温度不同各反应器中污泥的酸化速度存在一定的差异,当体系温度较低时 ( $\leq 15^\circ\text{C}$ ),污泥中土著嗜酸微生物的生长受到抑制,沥滤 1 天后,污泥的 pH 值仍处于较高值,显示出污泥本身的缓冲作用强于体系的产酸作用,在随后的沥滤时间,由于嗜酸微生物无法大量繁殖,体系产酸主要取决于  $\text{Fe}^{2+}$  的化学水解作用,因此在监测时间段内,1#、2#沥滤体系的 pH 值始终维持在 4.5 以上,同时由于体系  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  的化学转化过程速度较慢,沥滤 7 天后污泥的 ORP 也仅为 203~236mv。从不同温度下污泥 pH 和 ORP 变化趋势看,随着沥滤体系温度的升高,污泥的酸化速度、酸化程度和氧化还原电位均有较明显的改善,当温度升高至  $25^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$  时,污泥中土著嗜酸微生物处于良好的 pH 环境和温度环境中,经过一天沥滤后污泥中微生物适应了环境,并开始大量利用体系中  $\text{Fe}^{2+}$ 。此时,由于有生物氧化作用参与使体系中  $\text{H}^+$  浓度迅速增加,从而有效地抵消了污泥自身的缓冲作用,使体系 pH 值呈现出持续下降趋势。温度为  $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$  的沥滤体系达到最低 pH 的时间为 5、4、3d,此时各体系 pH 值为: 2.63、2.41、2.36。随着体系 pH 值的下降和氧化亚铁硫杆菌的大量繁殖,4#~6#沥滤体系中的  $\text{Fe}^{2+}$  通过生物酶的催化作用下迅速氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,沥滤 5 天后控温在  $25^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$  范围的沥滤污泥的 ORP 值均稳定在 500mv 左右。而当温度继续升高至  $40^\circ\text{C}$  时,7#沥滤反应器内污泥的酸化速度、酸化程度和污泥 ORP 值与  $35^\circ\text{C}$  的沥滤体系相当。

(2) 温度对底物利用率的影响

不同温度条件下各反应体系中  $\text{Fe}^{2+}$  的利用率和不同温度下  $\text{Fe}^{2+}$  的平均利用速率如图 3.25, 图 3.26。

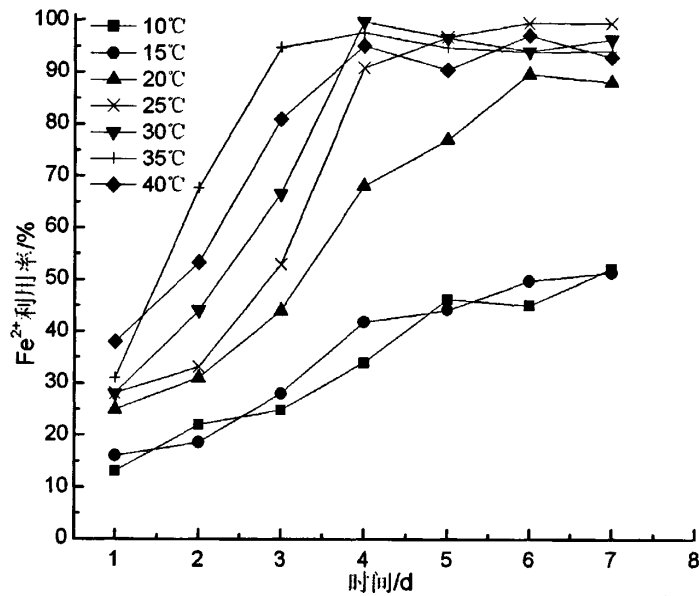


图3.25 不同温度条件下*T.ferrooxidans*菌沥滤体系 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率变化

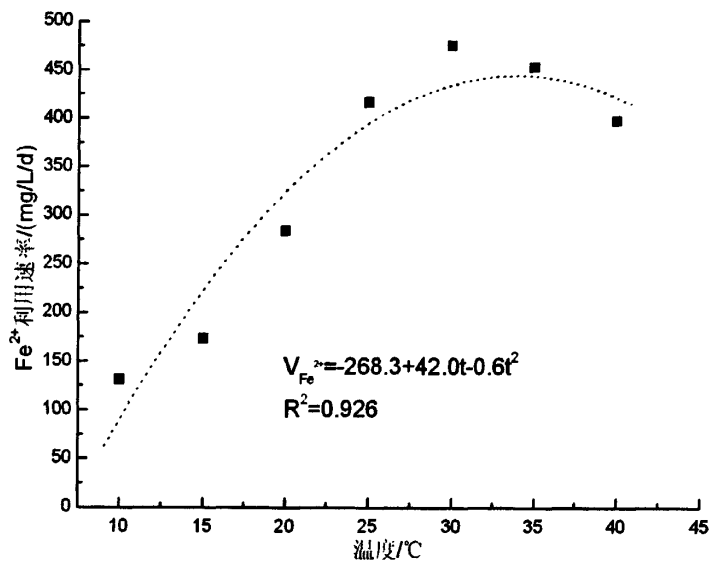


图3.26 不同温度条件下*T.ferrooxidans*菌沥滤体系 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率

从沥滤过程中微生物利用底物的特点分析, 各体系中底物的利用情况在一定程度上能很好的反映沥滤进展情况。图 3.26 显示, 当温度 $\leq 15^\circ\text{C}$ 时, 微生物生长受到限制, 不能得到大量繁殖, 体系中  $\text{Fe}^{2+}$  的消耗利用过程主要取决于最初的水解作用和微弱的生物

氧化作用,因此,1#和2#反应体系经过4天沥滤后, $\text{Fe}^{2+}$ 的利用率也仅为33.9%和41.8%。。当温度升到至20℃时,体系对 $\text{Fe}^{2+}$ 的利用速率明显加快,3#反应体系经过6天沥滤后,亚铁的利用率能达到90%以上。随着温度继续升高,达到沥滤微生物最佳生长温度范围,此时嗜酸菌的生物活性较强,对体系的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化速率加快,结果显示,4#、5#、6#反应体系需4d、4d、3d便能使 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率达到90%。而当温度达到40℃时,体系微生物生长开始受到抑制,其对 $\text{Fe}^{2+}$ 的利用速率开始减缓,体系对底物的利用状况与5#反应体系几乎相同。

不同温度体系下底物的利用速率实际也反映了氧化亚铁硫杆菌在不同温度下的生长活性。结合各温度下沥滤体系的pH、ORP和底物利用情况,选择底物有效利用率较大和污泥pH下降较快的时间段,换算不同温度(10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃)下污泥中氧化亚铁硫杆菌对底物的生物氧化利用速率(以 $\text{Fe}^{2+}$ 计)分别为:131.2、173.6、284.0、416.3、475.2、453.2、397.8mg/L/d。通过拟合上述数据,得到不同温度与污泥土著氧化亚铁硫杆菌氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 的平均速率关系图,并计算出,当温度控制在 $t=34.0^\circ\text{C}$ 时,沥滤体系中的*T. ferrooxidans*菌具有较强的生物活性,对底物的利用速率能达到247.15mg/L/d。由于在10℃~35℃范围时,底物利用速率与温度成一定正比关系,根据Arrhenius公式 $\ln \mu = \ln A - E_a/RT$ 作 $\ln \mu - 1/T$ 图,得到生物沥滤体系中底物生物氧化利用速率常数与温度变化关系为 $\ln \mu = -4815/T + 22.0$  ( $R^2=0.91$ ),进而计算出嗜酸微生物对底物 $\text{Fe}^{2+}$ 生物氧化利用的表观活化能 $E_a=40.03\text{kJ/mol}$ ,指前因子(频率因子) $A=3.58 \times 10^9\text{S}^{-1}$ ,说明在此沥滤体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化的能量壁垒较低, $\text{Fe}^{2+}$ 的生物氧化速度较快。

### (3) 温度对重金属去除效果的影响

不同温度下*T. ferrooxidans*菌沥滤污泥中Cu、Zn、Cd的去除率变化情况如图3.27-3.30。

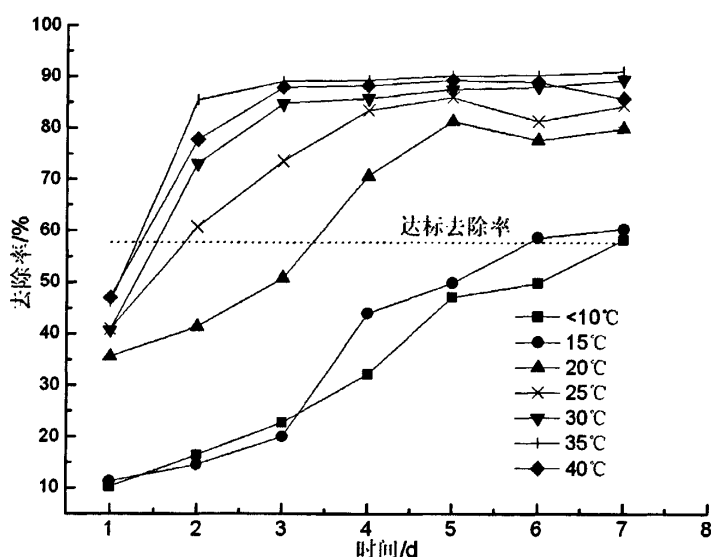


图3.27 不同温度条件下*T. ferrooxidans*菌沥滤污泥中Cu的去除率变化

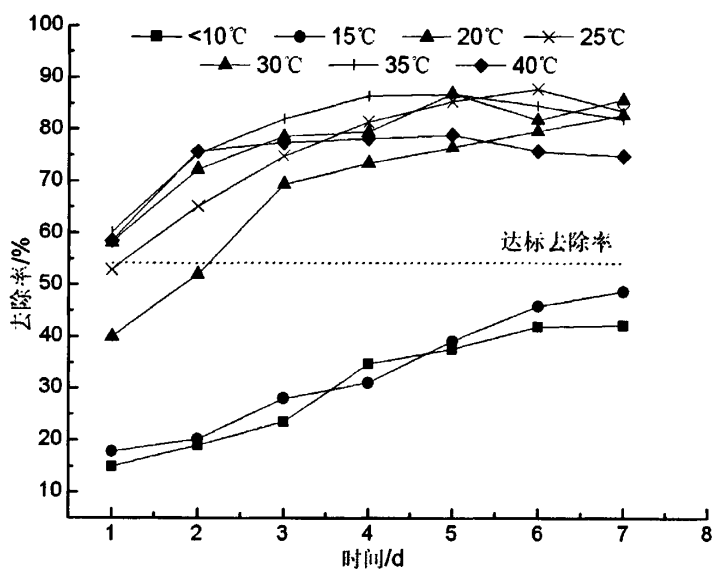


图3.28 不同温度条件下T.ferrooxidans菌沥滤污泥中Zn的去除率变化

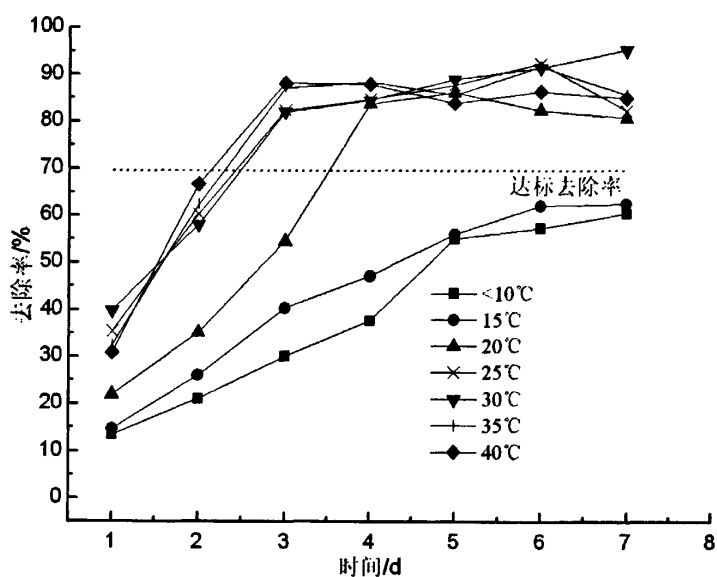


图3.29 不同温度条件下T.ferrooxidans菌沥滤污泥中Cd的去除率变化

根据试验用污泥中高浓度重金属 (Cu、Zn 和 Cd) 含量和污泥农用的相关限制标准, 计算得到 Cu、Zn、Cd 达标要求的最低去除率分别为: 57.7%、54.2%和 69.6%。从单元素处理效果分析, 当温度低于 20℃时, 污泥中 Cu、Zn、Cd 的初期沥出速度和去除率均偏低, 沥滤 24h 后各元素的去除率均低于 15%。温度升高至 20℃时, 沥滤体系中的嗜酸菌才能保持较好的生长活性, 随着对底物的利用, 污泥得到持续酸化, 此时各元素的去除率也均较低温条件下有较大提高, 污泥中的 Cu、Zn、Cd 经过 4d、3d、4d 的沥滤后均

能达到预定的处理要求,各自的去除率分别为 70.7%、69.4%、83.7%。当温度继续升高至 25℃时,能在一定程度上提高沥滤微生物的生长活性,污泥的酸化速度和酸化程度也得到进一步改善,促使污泥中 Cu、Zn、Cd 加速沥出,经过 2 天沥滤后,污泥中除 Cd 的去除率略低于达标去除率外,Cu、Zn 均能到达预定处理要求,残余含量分别为:232.3mg/kg、380.3mg/kg,随着沥滤的进行 Cu、Zn、Cd 的最终去除率均稳定在 81.4%~86.0%、81.4%~87.7%、84.7%~92.3%。当沥滤温度达到 30℃并继续升高时,对污泥中重金属沥出的促进作用明显减缓,温度 35℃时各元素的去除速度与 30℃和 25℃基本相同。而本研究中采用的 *T. ferrooxidans* 菌对高温也具有一定的适应性,沥滤温度达到 40℃时,沥滤体系仍能保持较高的生物活性和较好的重金属去除效果。但是对于工程应用而言,通过升高温度来提高污泥重金属去除效果的措施显然得不偿失,因此,从运行成本分析,25℃应是在获得良好沥滤效果前提下可以接受的温度条件。

综合分析不同温度对污泥酸化效果、底物利用率和重金属去除效果的影响,采用 *T. ferrooxidans* 菌进行沥滤时,体系温度控制在 25℃时能使沥滤微生物保持较高的活性和获得较好的重金属沥滤效果。因此,在年均气温较高,低温霜冻期短的我国南方中小城镇,采用 *T. ferrooxidans* 菌脱除城市污泥重金属具有很好的温度应用条件。

#### 3.4.4 曝气强度对生物沥滤过程的影响

生物沥滤过程中起主要作用的细菌都是专性好氧的无机化能自养菌,空气中氧主要作为细菌能量代谢过程的电子受体参与代谢过程,细菌的增殖和演替都受到沥滤污泥中溶解氧的制约<sup>[133]</sup>。因此,曝气量也是影响生物沥滤效果和制约其工程化应用的主要因素之一。本研究中将生污泥分别投入 5 个容积为 5L 的序批式反应器中,编号为 1#、2#、3#、4#、5#,各反应器均通过安装的气体流量计将曝气强度分别控制在每升污泥 0.2、0.3、0.4、0.5、0.8L/(min·L),按 10g/L 的投配比投加硫酸亚铁盐作为能源物质,于室温 25℃下进行生物沥滤试验。

##### (1) 曝气强度对 pH 和 ORP 的影响

图 3.30、图 3.31 显示,当曝气强度在 0.2L/(min·L)~0.8L/(min·L)时,提高曝气强度有助于提高污泥 ORP 值和加快生物沥滤污泥的酸化速度,而当曝气强度超过 0.5L/(min·L),对生物沥滤的促进作用不明显。而当曝气强度降低为 0.2L/(min·L) 时,污泥沥滤体系无法得到有效酸化,经过 7 天沥滤后污泥 pH 值大于 3.2。从试验现象和嗜酸微生物代谢机制分析,曝气过程主要起到两方面作用,即提供微生物生长代谢所必须电子受体和碳源,另一方面,曝气过程也起到了将沥滤体系中嗜酸菌和底物混合均匀的搅拌作用,因此,采用无搅拌装置的批式生物反应装置进行生物沥滤时,应保证一定的气压和曝气量,否则沥滤微生物生长繁殖和底物的生物利用速度均会受到限制。从监测结果及嗜酸微生物生长繁殖特点分析,沥滤初期(0~2d)污泥中土著嗜酸微生物尚处适应阶段,未大量繁殖,沥滤微生物对 O<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 的需求量不大,因此,这一阶段,曝气量对污泥酸化速

度的影响并不明显,而污泥 pH 值的下降则主要源于底物  $\text{Fe}^{2+}$  的水解作用。沥滤两天后,随着嗜酸微生物的大量繁殖,沥滤体系对  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的需求量大大提高,此时污泥 pH 值的下降主要与体系中微生物对底物的利用速度有关。当污泥体系曝气量不足时,嗜酸微生物的生长和对底物的利用过程受到限制,底物不能通过生物氧化途径快速的转化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,使得污泥酸化速度减慢。如图 3.30 示,当曝气强度为  $0.2\text{L}/(\text{min}\cdot\text{L})$  时,沥滤 4 天后,受体系溶解氧和碳源供应量的影响,微生物生长繁殖开始受到限制,体系酸化速度也随之减慢。因此提供充足的溶解氧是氧化亚铁硫杆菌快速、大量增殖以加快生物沥滤进程的关键。此外,曝气强度对污泥体系的 ORP 值也会产生一定的影响,曝气强度为  $0.2\text{L}/(\text{min}\cdot\text{L})$  条件下污泥沥滤 7 天后的 ORP 值仅为  $327\text{mv}$ ,而在适宜曝气强度( $0.4\sim 0.8\text{L}/(\text{min}\cdot\text{L})$ )下的污泥 ORP 值可达到  $550\text{mv}$  以上。曝气强度对污泥酸化效果影响的另一个重要方面是对污泥酸化程度的影响,提高曝气强度有助于加强酸化程度,当曝气强度在  $0.4\sim 0.8\text{L}/(\text{min}\cdot\text{L})$  条件下,沥滤 5 天后 3#~5#反应器内污泥的最低 pH 值可稳定在 2.3,而此时 1#和 2#反应器内污泥的 pH 为 3.16 和 2.57,较高的 pH 值不利于难溶重金属元素的浸出。因此从酸化速度、酸化效果以及节能高效综合分析,曝气强度宜控制在  $0.4\sim 0.5\text{L}/(\text{min}\cdot\text{L})$ 。

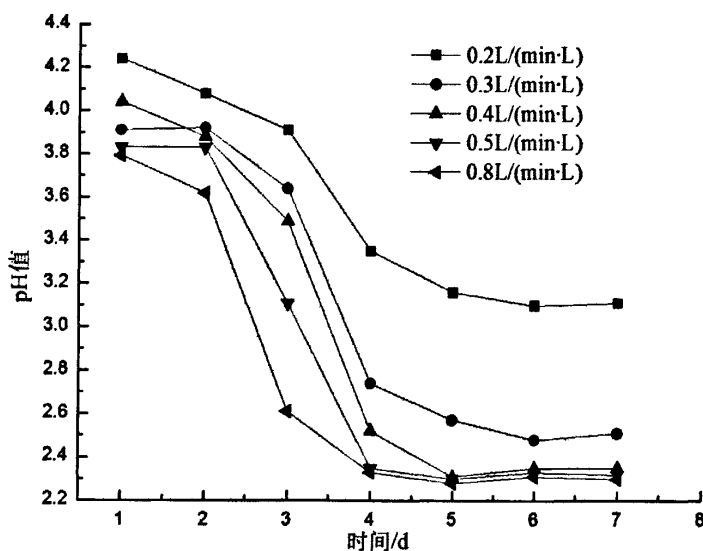


图3.30 不同曝气强度时污泥pH值变化

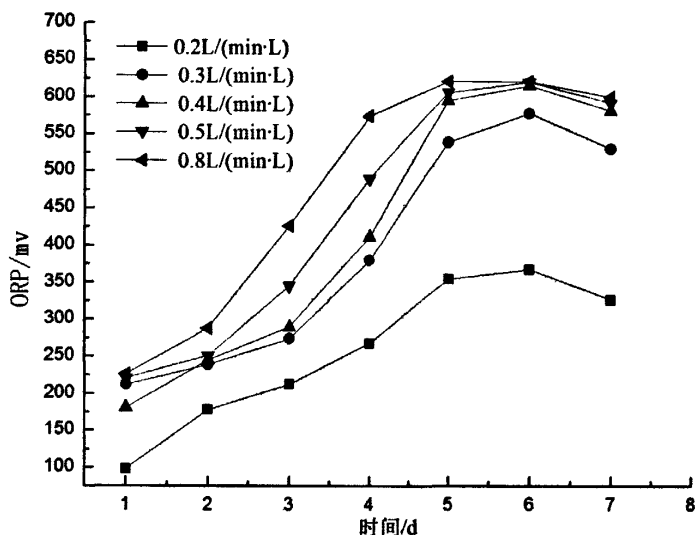


图3.31 不同曝气强度时污泥ORP值变化

## (2) 曝气强度对底物有效利用率的影响

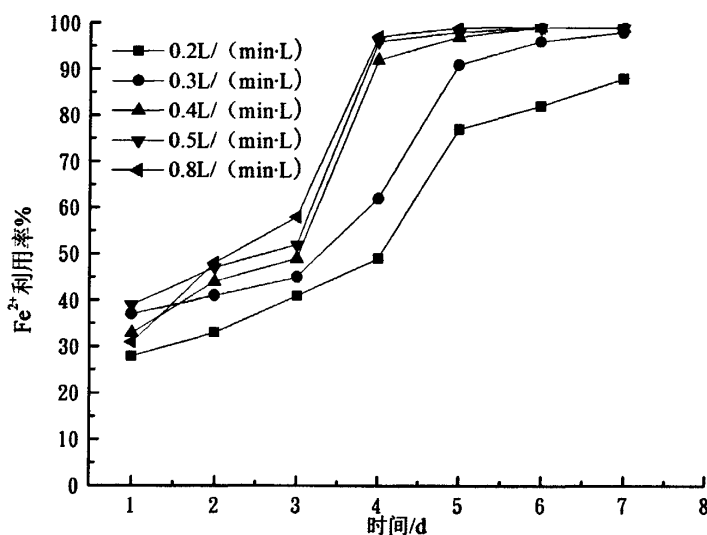


图3.32 不同曝气强度时污泥 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率变化

氧化亚铁硫杆菌通过生物氧化硫酸亚铁获取能量，其对底物的氧化速率影响着生物沥滤效果，氧化亚铁硫杆菌对底物的消耗主要源于生物氧化过程，生物氧化过程  $\text{Fe}^{2+}$  的生化氧化速率能达到其化学氧化速率的 105~106 倍，是污泥迅速酸化的主要原因<sup>[9]</sup>。氧化亚铁硫杆菌利用底物的主要机理是  $\text{Fe}^{2+}$  离子在铁氧化酶催化下失去一个电子，这个电子经过铜蛋白、细胞色素 C (Cyto.c)、色素氧化酶(Cyto.al)最终传递给分子氧，并伴随  $\text{H}^+$  和能量的吸收，这一能量使细胞内 ADP(二磷酸腺苷)和 Pi(无机磷)结合成 ATP(三磷酸

腺苷)使细菌得以生长繁殖。本研究中底物有效利用率是指底物因生物氧化作用所消耗的量占底物总投加量的百分比。图 3.32 显示, 0~2d 体系内的  $\text{Fe}^{2+}$  利用率较低, 此时底物主要以水解和化学氧化等化学作用消耗为主; 3~6d 底物利用率快速增加, 特别是 0.4~0.8L/(min·L) 曝气强度处理中底物利用率急剧升高, 而 0.2~0.3L/(min·L) 曝气强度处理中底物有效利用率较低, 说明污泥中氧化亚铁硫杆菌在代谢过程中缺乏足够的电子受体, 生长繁殖受限, 未能充分利用底物。因此, 要提高生物沥滤过程中底物利用率, 促进 *T.f* 菌加速增殖, 宜选择较高曝气强度供污泥生物氧化反应的有效进行。

### (3) 曝气强度对重金属去除效果的影响

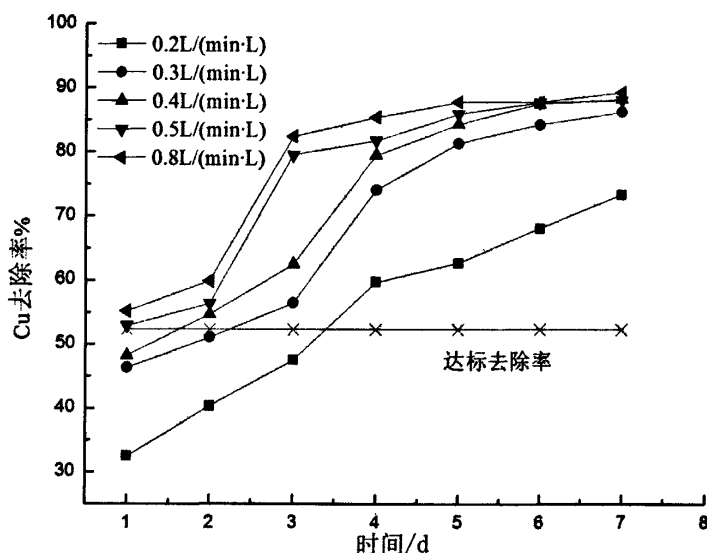


图3.33 不同曝气强度时污泥中Cu去除率变化

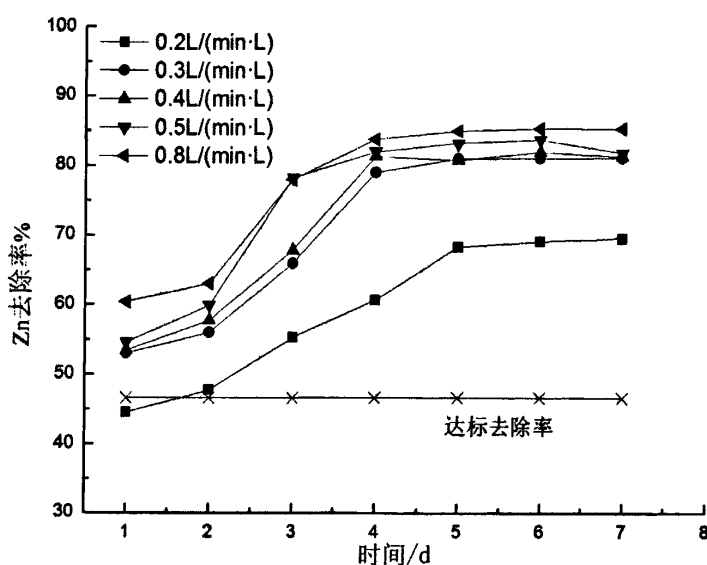


图3.34 不同曝气强度时污泥中Zn去除率变化

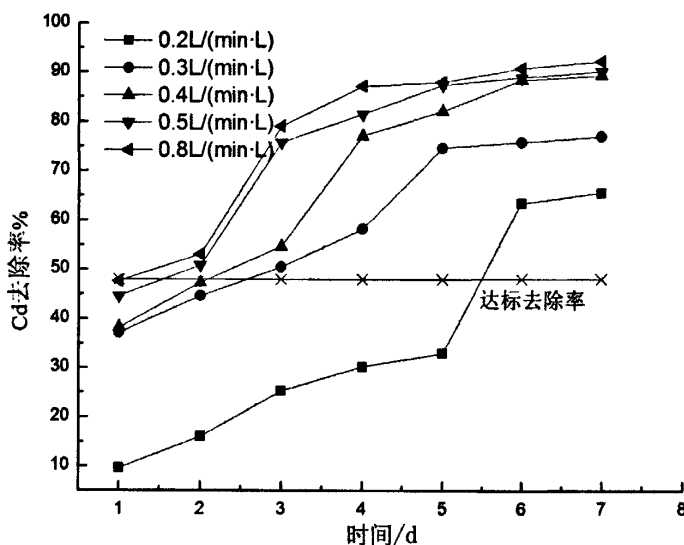


图3.35 不同曝气强度下污泥中Cd去除率变化

沥滤污泥体系中重金属的滤出主要源于两个方面：一是氧化亚铁硫杆菌通过胞外多聚物（Extracellular polymeric substances，EPS）与污泥中的金属硫化物发生作用，通过特定酶的作用将污泥中的重金属以离子形式浸出；二是通过嗜酸微生物产物  $\text{Fe}^{3+}$  的水解产酸作用降低体系的 pH 值，使得污泥中重金属发生溶出。故要在较短时间内取得较好的重金属滤出效果，沥滤体系必须确保一定的曝气强度，供应充足的碳源和氧，保证体系中嗜酸微生物具有良好的生长活性和底物的快速氧化。本研究中不同曝气强度下污泥中 Cu、Zn、Cd 的生物沥滤效果（图 3.33~3.35）显示，要使处理后污泥中 Cu、Zn 和 Cd 的含量达到《农用污泥中污染物控制标准》的相关要求，则其去除率应分别达到各自的达标去除率：52.4%、46.6%和 67.5%。图 3.33 显示，1#~5#反应器内污泥中 Cu 的去除率要达到达标去除率的时间为 4d、2d、1d、1d 和 1d，曝气强度越低，所需沥滤时间越长。Zn 对 pH 较为敏感，去除相对容易，当曝气强度大于 0.2L/(min·L)时，污泥中 Zn 含量可在 1d 内达到处理要求。与 Cu 和 Zn 相比，污泥中 Cd 达标处理难度较大，为保证处理后污泥中 Cd 含量达标，在 0.5~0.8L/(min·L)曝气强度下仍需 2d 的沥滤时间，仅比中曝气强度下 0.4L/(min·L)缩短 1d。从达标处理和低能耗下运行的工程角度分析，生物沥滤时曝气强度宜选择在 0.4L/(min·L)，其沥滤时间为 3 天，污泥中 Cu、Zn 和 Cd 的去除率分别为 62.53%、67.80%和 73.1%，残余浓度为 196.6mg/kg、301.5 mg/kg 和 4.1mg/kg，均符合《农用污泥中污染物控制标准》的要求。

### 3.4.5 接种量对生物沥滤过程的影响

微生物接种培养主要对污泥体系的酸化速度和酸化周期有较大改善，能有效缩短生物沥滤时间，提高生物沥滤技术的实用用性。本研究中采用工程驯化的富含土著氧化亚铁硫杆菌的污泥作为接种菌源，按 5%、15%、30%、50% 四种不同接种量对二沉池污泥进行沥滤试验，研究不同接种量对污泥生物沥滤过程的促进作用和确定最佳的污泥接种量。

#### (1) 接种量对污泥 pH 和 ORP 的影响

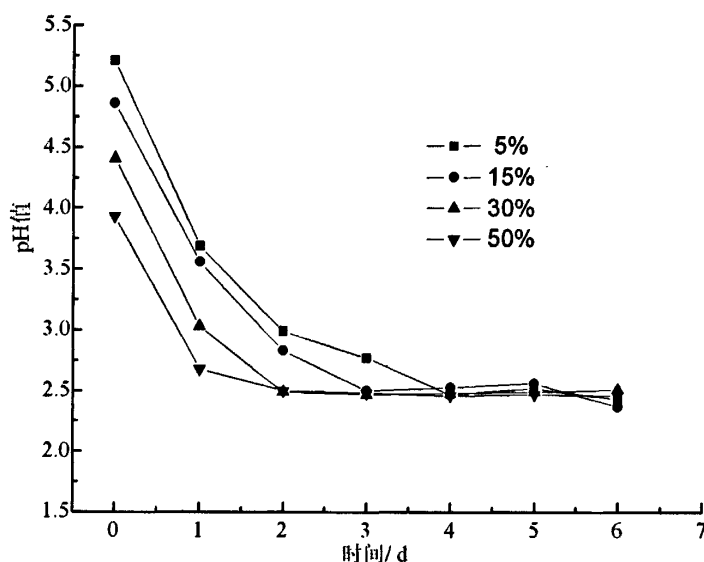


图3.36 不同接种量下污泥pH值变化

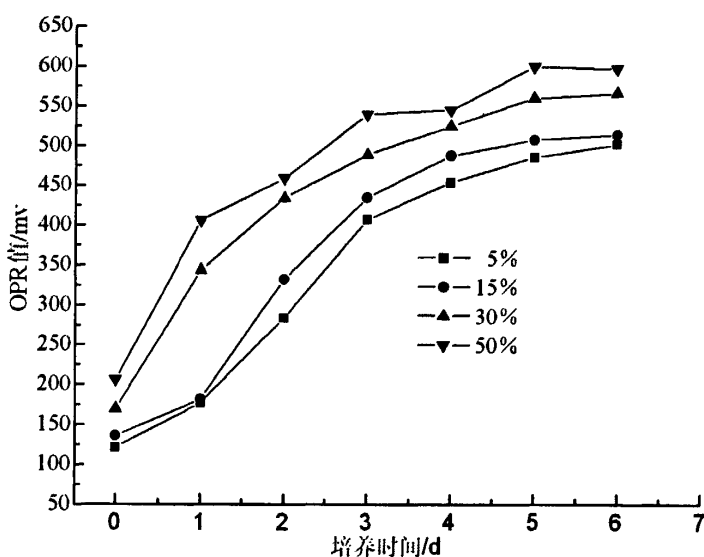


图3.37 不同接种量下污泥ORP值变化

以连续富集培养三批次的富含 T.f 菌的酸化污泥作为接种污泥，按底物投配比为 10g/L 投加底物  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，各物料进入反应器后在曝气搅拌作用下迅速混合，污泥 pH 分别降为 5.21、4.86、4.41 和 3.93，ORP 值为 121、136、170 和 206mv。由于接种污泥中引入了大量的嗜酸微生物，污泥中的亚铁离子在微生物氧化作用下被迅速转变为三价铁离子，进而发生水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或黄铁矾  $[\text{K}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ ，并释放大量的  $\text{H}^+$  使污泥酸化。各反应器的 pH 值在第一天便迅速下降，两天后接种为 30% 和 50% 污泥的 pH 值稳定在 2.5 左右，接种量为 15% 和 5% 的污泥在第 3 天和第 4 天后的 pH 也达到 2.5。各接种量下污泥体系的最终 pH 值均稳定在 2.5 左右，显示污泥体系的酸化程度与其接种量无关。ORP 值变化趋势显示接种量大的反应器中污泥 ORP 的初始值和稳定值较接种量小的污泥体系要高。该处理过程在批式 SBR 反应器中进行，除反应器启动前需外投接种污泥外，正常运行后只需通过设计与最佳接种量相匹配的排水比，即可实现无动力接种。从不同接种量条件下生物沥滤的时间效益看，接种量越大污泥酸化时间越短，即反应器运行周期短。但是另一方面，大的接种量势必减少了反应器的单批次处理量，因此，在接种量 50% 和 30% 下污泥酸化时间基本相同时（图 3.36），可以选择 30% 的接种量作为生物沥滤过程的最佳接种量，并以此设计 SBR 反应器的排水比为 1: 1.3。

## (2) 接种量对底物利用率的影响

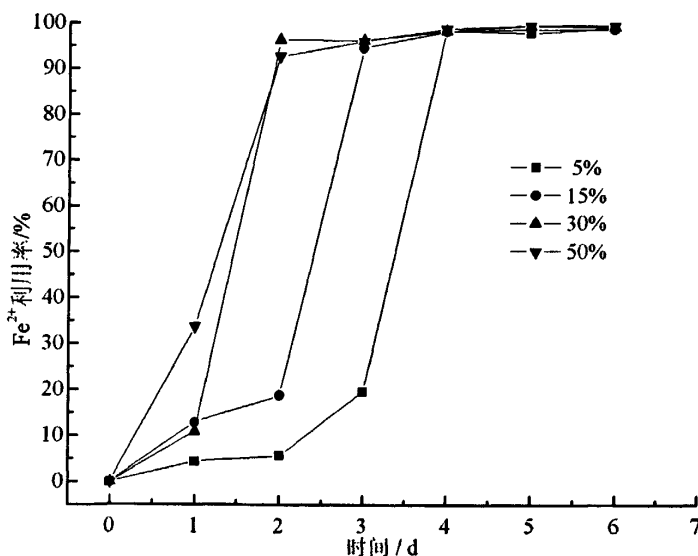


图 3.38 不同接种量下  $\text{Fe}^{2+}$  利用率变化

图 3.38 显示，两天后接种为 30% 和 50% 污泥的  $\text{Fe}^{2+}$  利用率达 90% 以上，而接种为 5% 和 15% 污泥的  $\text{Fe}^{2+}$  利用率分别需 3、4 天后方达 90% 以上。因此，从充分利用底物和增大处理量考虑，宜选择 30% 的接种量作为生物沥滤过程的最佳接种量。

### (3) 接种量对重金属去除效果的影响

定期从反应器内取定量污泥, 经泥水分离后测定污泥中重金属元素(Cu、Zn 和 Cd) 浓度变化情况如图 3.39~图 3.41。

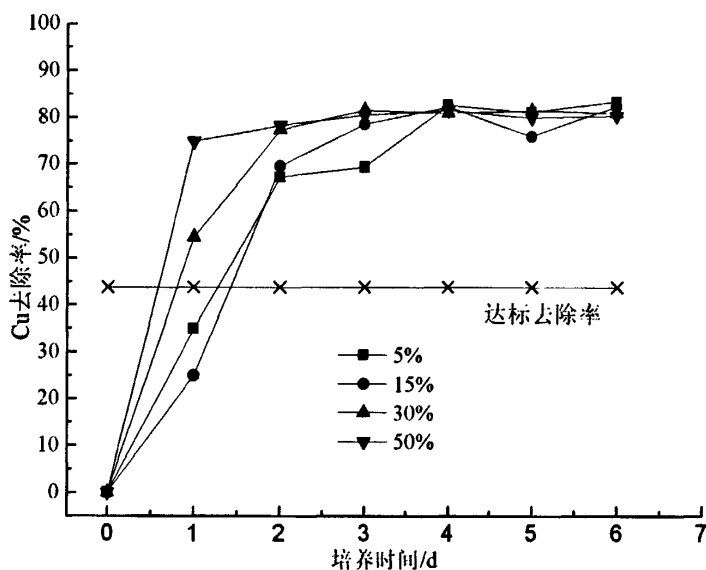


图3.39 不同接种量下污泥中Cu去除率变化

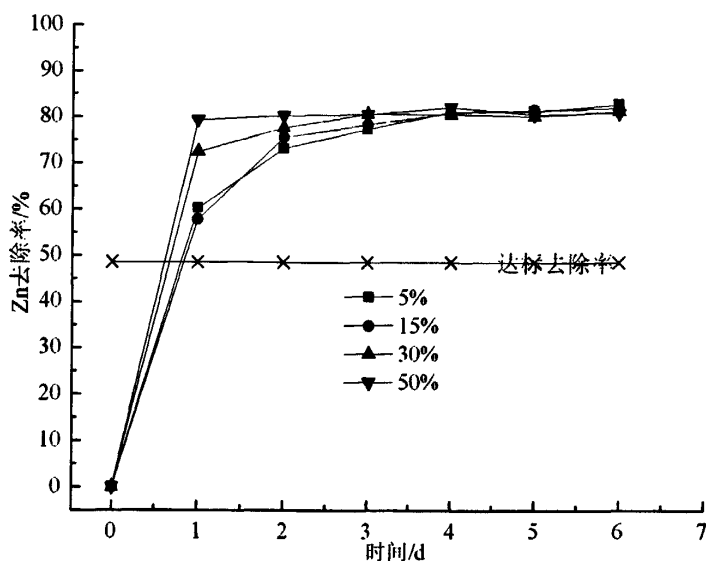


图3.40 不同接种量下污泥中Zn去除率变化

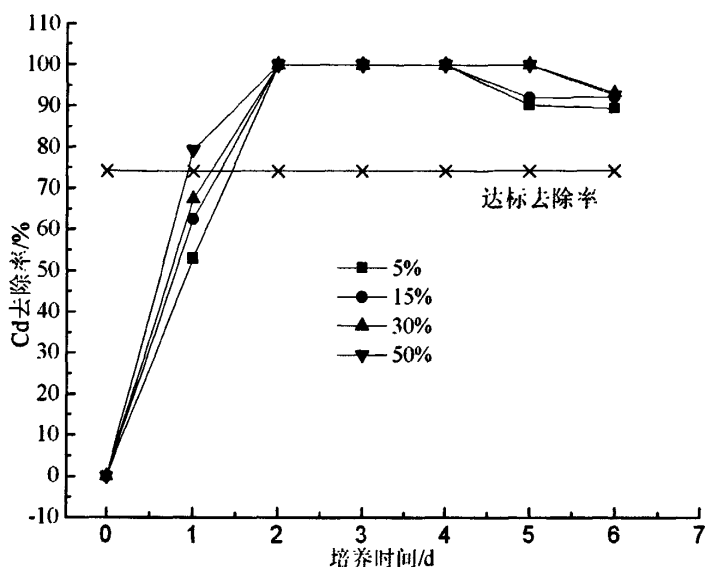


图3.41 不同接种量下污泥中Cd去除率变化

反应器接种运行开始阶段，污泥中重金属含量已有大幅度的下降，接种量愈大其去除速度愈快。运行第一天，接种量为30%时，污泥中Cu的含量已达到污泥农用标准值；四组反应器中Zn的浓度都能在系统运行1天后达到预定效果，去除率大于达标去除率48.5%；而Cd只有在接种量为50%时，才能在第一天达到预定处理效。反应器运行两天后，接种量为5%、15%、30%和50%时，污泥中的Cu、Zn和Cd均得到大量去除，其去除率均超过各自达标去除率43.8%、48.5%和75.6%。各反应器中Cu、Zn和Cd的去除率在四天后达到各自的最高值，其中Cd的去除效果最好，接近99%。但是由于富含硫酸根的酸性污泥中 $Fe^{3+}$ 可能发生一系列的复杂水解反应，随着生物沥滤时间的延续，使得溶出的金属离子因水解络合物的吸附和裹挟作用再次进入污泥中，导致污泥中重金属去除效果发生波动，其中以Cd受影响最大。从污泥中重金属去除效果分析，不论接种量如何，反应器连续运行两天后，污泥中超标元素Cu、Zn和Cd均可达到处理要求，Cu和Zn的去除率分别达到78.3%和77.7%，残余含量为100.5mg/kg和216.8mg/kg，Cd的去除率接近99%。

### 3.5 本章小结

(1) 从生物沥滤反应时间及效果考虑, 生物沥滤时污泥浓度控制在 25.6g/L 时, 沥滤效果较好, 而从生物沥滤工艺与现有污泥处理构筑的匹配性及简化处理工序考虑, 适宜污泥浓度为 15.6g/L;

(2) 预酸化处理污泥与生污泥用于生物沥滤其过程无明显差异, 采用生污泥进行生物沥滤, 在底物投配比 $\geq 10\text{g/L}$  时, 经过 3 天的生物沥滤后, 污泥中重金属 Cd、Cu、Zn 含量均达到我国污泥农用标准的要求;

(3) 生物沥滤体系温度控制在  $25^{\circ}\text{C}$  时能使沥滤微生物保持较高的活性和获得较好的重金属沥滤效果, 经 3 天生物沥滤后, 污泥中重金属元素 Cd、Cu、Zn 的含量均达到我国污泥农用标准的要求;

(4) 生物沥滤体系采用曝气强度为  $0.4\text{ L}/(\text{min}\cdot\text{L})$  时, 污泥的酸化速率和重金属的去除率都与曝气强度更大的很接近, 经 3 天生物沥滤后, 污泥中重金属元素 Cd、Cu、Zn 的含量均达到我国污泥农用标准的要求;

(5) 采用接种量为 30% 时, 污泥的酸化速率和重金属的去除率都与接种量更高的很接近, 经 2 天生物沥滤后, 污泥中重金属元素 Cd、Cu、Zn 的含量均达到我国污泥农用标准的要求。

综上所述, 确定以二沉池出泥(剩余污泥)作为沥滤对象进行生物沥滤时, 其最佳运行条件为: 底物投加量  $10\text{g/L}$ 、温度  $25^{\circ}\text{C}$ 、曝气强度  $0.4\text{L}/(\text{min}\cdot\text{L})$ 、接种量为 30%。

## 第4章 优化运行条件下生物沥滤周期及稳定性分析

### 4.1 引言

通过上一章对生物沥滤各影响因素的研究分析,确定采用序批式生物沥滤装置去除剩余污泥中重金属的优化运行条件为:底物投加量 10g/L、温度 25℃、曝气量 0.4L/min.L。通过对不同接种量下装置运行的效果的研究表明,按 30%对原污泥进行接种运行,能有效提高生物沥滤污泥体系的酸化速度,据此序批式生物沥滤装置优化运行参数基本确定。除此之外,工程中如何确定适合的生物沥滤装置的运行周期也是一个关键问题。沥滤时间过长,污泥体系酸化程度越高,则可能造成污泥中营养元素流失量增大且能耗增大,沥滤时间设计过短,则污泥中重金属不能得到有效浸出,降低了生物沥滤的处理效果。根据接种运行条件下污泥中重金属沥滤效果分析,在接种量 30%时,要使污泥中高浓度重金属 Cu、Zn 和 Cd 同时达到处理要求的最少沥滤时间为 2d。为进一步确认在优化运行条件下该运行周期的合理性和运行的稳定性,本章对该处理装置进行多批次运行的酸化效果和重金属去除效果进行分析研究。

### 4.2 试验材料与方法

#### 4.2.1 污泥来源

待处理原污泥取自广西桂林市七里店污水处理厂,为二次沉淀池(10~15g/L)。该污水处理厂同时接纳桂林市城南生活污水污水(70%)和工业园区的工业废水(30%)。

#### 4.2.2 试验工艺和装置

试验工艺和装置见章节 3.2.2。

#### 4.2.3 试验方案设计

*T.ferrooxidans* 菌通过代谢产物水解产酸作用将以固相存在的重金属转化为离子态而得以从污泥中去除。污泥酸化程度是决定污泥重金属效率的关键因素,其对应 pH 值越低,重金属去除率越大。但是,城市污泥作为一种潜在资源,其中含有丰富 N、P、K 等元素,过低的 pH 值往往造成这些无机营养元素的流失,因此,有必要对沥滤装置的运行周期加以控制,在保证必要的重金属去除率的前提下,控制污泥酸化程度,减少污

泥中营养成分的流失和后续资源化利用处理费用。运行稳定性分析则主要是在生物沥滤启动运行等相关参数确定的条件下，对处理装置进行连续、多批次的运行，从污泥酸化速度、污泥酸化程度、重金属去除效率等方面研究装置长期运行时的稳定性。

4.2.4 分析及仪器设备

本次研究所测定和分析项目包括：试验城市污泥的 pH 值、温度、氧化还原电位（ORP）、污泥浓度、有机质、总氮、总磷、总钾、污泥中重金属含量、亚铁离子浓度等。各测定项目的分析方法和所采用仪器设备见表 4.1。

| 表4.1          分析方法 |      |                                                   |                                      |
|--------------------|------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 序号                 | 分析项目 | 分 析 方 法                                           | 仪器设备                                 |
| 1                  | 水温   | 温度计法                                              |                                      |
| 2                  | pH   | 玻璃电极法                                             | pHS-3C 型精密pH仪                        |
| 3                  | ORP  | 玻璃电极                                              | pHS-3C 型精密pH仪                        |
| 4                  | 污泥浓度 | 重量法                                               | 电热恒温鼓风干燥箱                            |
| 5                  | 有机质  | 重量法                                               |                                      |
| 6                  | 总氮   | 碱性过硫酸钾消解紫外<br>分光光度法                               | 手提式压力蒸汽灭菌器；<br>WFZ-UV-2100型紫外可见分光光度计 |
| 7                  | 总磷   | 过硫酸钾消解钼酸铵<br>分光光度法                                | 手提式压力蒸汽灭菌器；<br>WFZ-UV-2100型紫外可见分光光度计 |
| 8                  | 总钾   | HCl+HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub><br>进行联合消解 | AA700原子吸收分光光度计                       |
| 9                  | 重金属  | HCl+HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub><br>进行联合消解 | AA700原子吸收分光光度计                       |
| 10                 | 亚铁离子 | 1,10-邻啡罗啉分光光度法                                    | WFZ-UV-2100型<br>紫外可见分光光度计            |

注：表中pH无单位，水温单位为℃。

4.3 结果与讨论

4.3.1 优化运行条件下污泥酸化效果分析

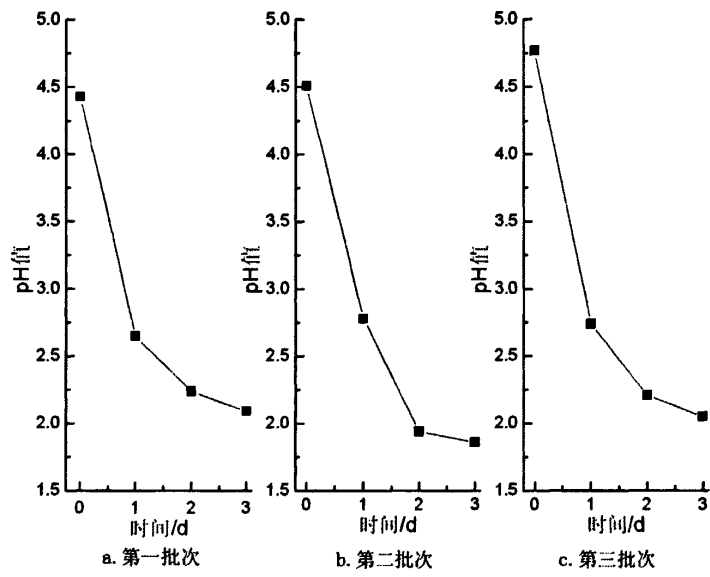


图4.1 多批次生物沥滤污泥pH变化情况

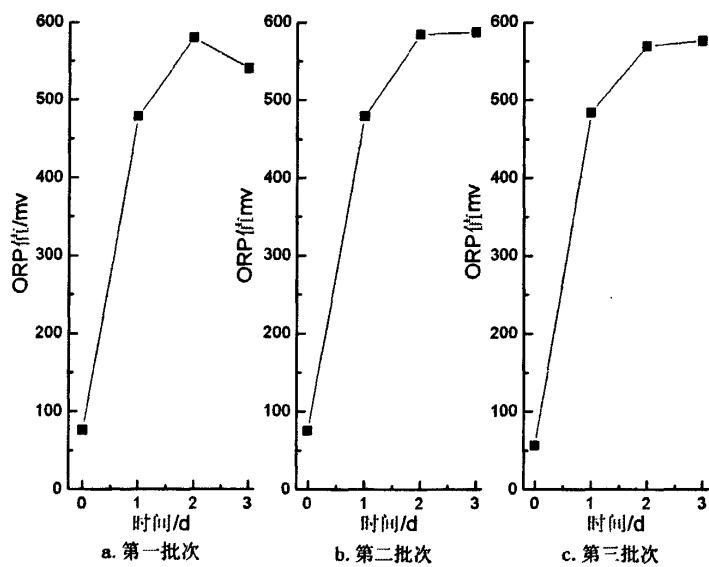


图4.2 多批次生物沥滤污泥ORP变化情况

根据生物沥滤的优化运行参数,按运行周期 2d,对序批式生物沥滤装置进行 3 批次运行,各批次的沥滤污泥 pH 和 ORP 的变化情况如图。图 4.1 显示,接种运行时各批次沥滤污泥的初始 pH 值均能降低值 5.0~4.5,在此 pH 范围内接种污泥和原污泥中土著嗜酸微生物能很快适应环境变化并迅速进行大量繁殖,进而成为优势菌种。各批次的 pH 值和 ORP 值监测结果均显示,在沥滤第一天沥滤污泥 pH 值便开始快速下降值 2.7 左右,ORP 值由初始的 50~80mv 升高至 480mv 左右,2d 后 pH 和 ORP 值分布稳定于 2.0~2.3 和 569~580mv,当继续延长沥滤时间时,污泥的酸化效果和 ORP 并未发生显著变化。因此,按 2d 作为运行周期时各批次沥滤污泥的酸化效果和 ORP 值变化均较为稳定。

4.3.2 优化运行条件下底物利用情况分析

接种批次运行时,底物的利用情况能直接反映出污泥中沥滤微生物的生长状态。由于接种污泥的加入,单位体积生污泥中的嗜酸菌浓度增大且生物活性较强,加之接种污泥中  $H^+$  对待处理污泥的预酸化作用,使得接种运行时污泥体系中  $Fe^{2+}$  的生物利用率和消耗速度均大幅度提高,试验对  $Fe^{2+}$  浓度变化进行监测,并绘制其利用率变化关系如图 4.3。

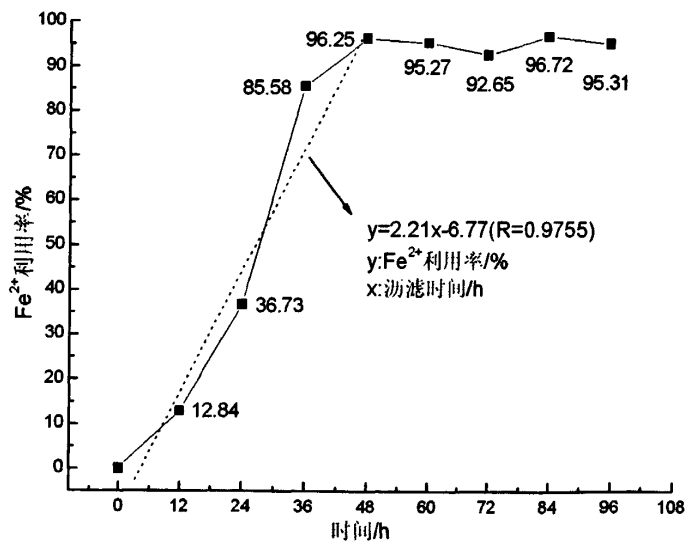


图4.3 优化运行条件下*T. ferrooxidans*菌沥滤污泥中 $Fe^{2+}$ 利用率变化情况

如图 4.3 所示,优化运行条件下生物沥滤初期底物的利用速度迅速加快,沥滤两天后,污泥中  $Fe^{2+}$  几乎完全被利用。接种运行时,富含嗜酸微生物和  $H^+$  的接种污泥被加入到 SBR 反应装置中,在曝气搅动作用下迅速与生污泥混合均匀,微生物开始迅速对  $Fe^{2+}$  进行生物利用,伴随这能量物质的消耗,沥滤体系中嗜酸微生物浓度大幅度提高,进而又对底物  $Fe^{2+}$  的生物利用产生更大地促进作用。生物沥滤的前 12h,底物的利用率为 12.84%,对比同条件下  $Fe^{2+}$  在纯水中的化学消耗速度(参照污泥浓度试验结果),说明

此时  $\text{Fe}^{2+}$  的生物氧化过程已经开始，随着单位体积污泥中嗜酸微生物浓度的增加，混合物中的  $\text{Fe}^{2+}$  开始大量被利用。由于接种污泥的加入，为微生物创造了良好的生存环境，细菌几乎没有出现明显的适应期，而直接进入快速的对数生长阶段。在沥滤的 0~48h，污泥中  $\text{Fe}^{2+}$  的消耗速率几乎成线性增长，即在监测时段 12h~36h 内，有 23.89% 的  $\text{Fe}^{2+}$  被利用，24h~36h 内，有 48.85% 的  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化利用，经沥滤 2d 后污泥中 96.25% 的底物得到利用。

### 4.3.3 优化运行条件下沥滤污泥中重金属去除效果分析

按上述条件下，对生物沥滤反应器进行 3 批次连续接种运行，取污泥样烘干测定其 Cu、Zn、Cd 重金属含量，各元素平均浓度变化关系图如图 4.4.4.6。

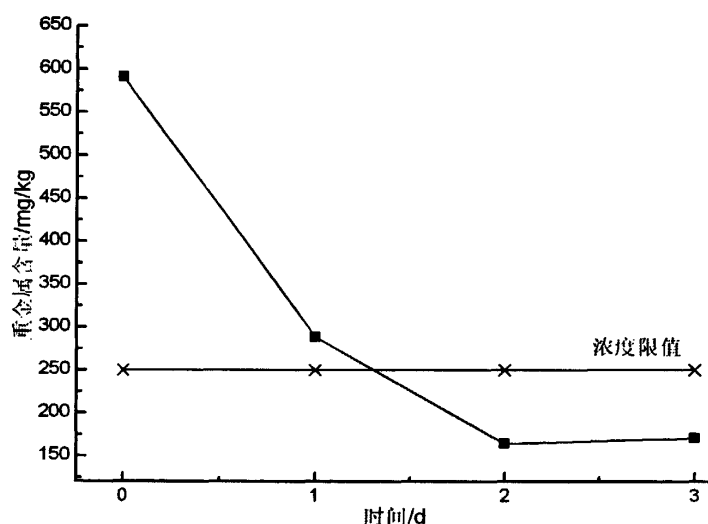


图4.4 多批次生物沥滤污泥中Cu平均浓度变化情况

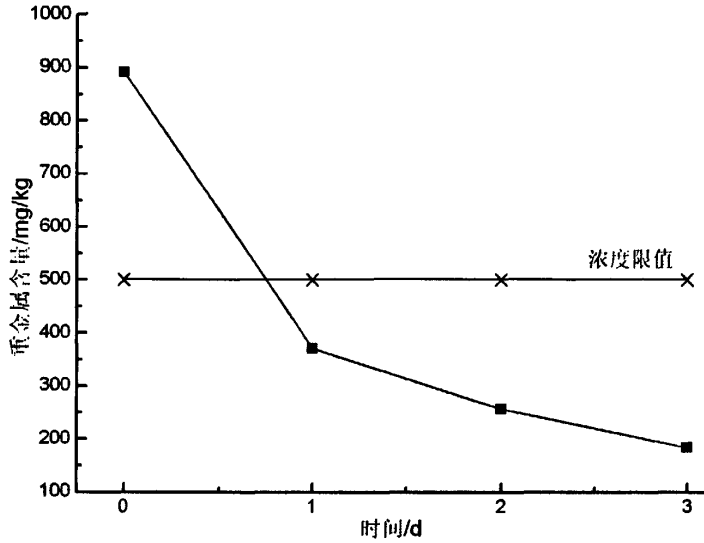


图4.5 多批次生物沥滤污泥中Zn平均浓度变化情况

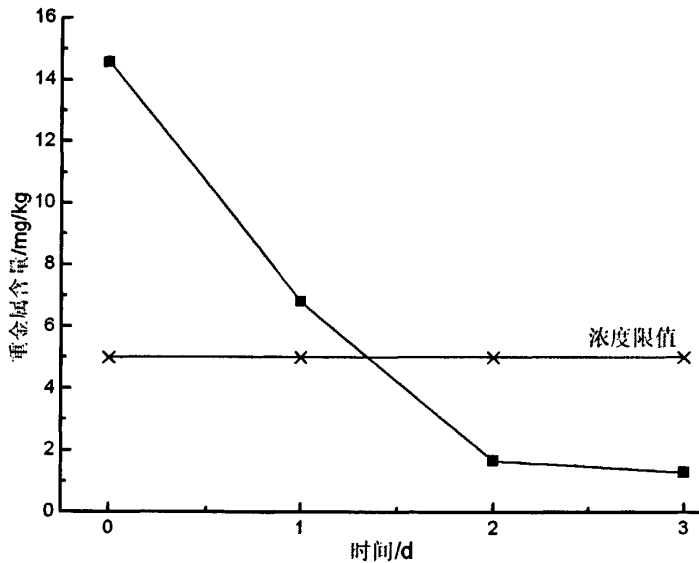


图4.6 多批次生物沥滤污泥中Cd平均浓度变化情况

根据3批次试验结果显示，原污泥中主要高浓度重金属Cu、Zn、Cd含量在接种稳定运行第一天均有大幅度的降低，沥滤一天后污泥中Cu、Zn、Cd的平均浓度分别降低至：288.48mg/kg、370.89mg/kg、6.81mg/kg，其中Cu、Zn的残余重金属含量满足污泥农用污染限值标准（pH<6.5）的最低去除率。沥滤两天后，各元素去除率分别为：Cu=76.94%、Zn=71.20%、Cd=75.43%，此时污泥中Cd的残余含量也已降至污泥农用限值5mg/kg以下。综合污泥中三种主要高浓度重金属去除情况分析，该优化运行条件下批式生物沥滤反应器的最佳运行周期宜控制在2d。

#### 4.3.4 优化运行条件下污泥中N、P、K含量与pH值变化关系分析

我国主要城市的城市污水污泥中均含有较丰富的物性养分（N、P、K 等），本次研究采用的桂林市七里店污水处理厂污泥中 N、P、K 的含量分别为 48.0g/kg、44.3g/kg、8.7g/kg（分别以 N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O 计），均高于我国的平均水平（分别为 27.1 g/kg、14.3 g/kg、6.9 g/kg），有很高的资源化利用价值。但生物沥滤过程使污泥酸化，势必会造成污泥中肥分的流失，一部分是被微生物生长繁殖所利用，另一部分则是在酸性环境下污泥中肥分溶解并随泥水分离过程而流失的。本研究中对优化运行条件下生物沥滤过程污泥中 N、P、K 的流失率及 pH 值变化进行连续监测，并以生污泥为对照样进行对比研究。两情况下试验结果如图 4.7 和图 4.8 所示。

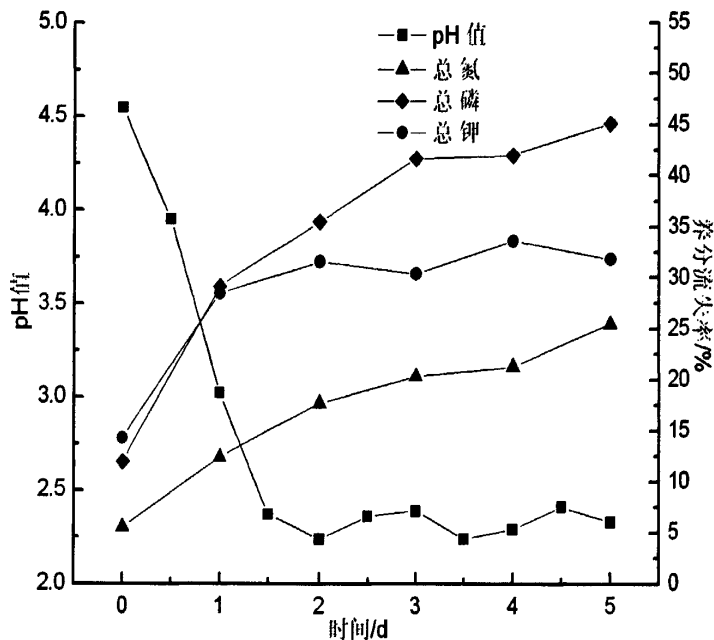


图4.7 优化运行条件下T. ferrooxidans菌沥滤污泥pH值及养分流失情况

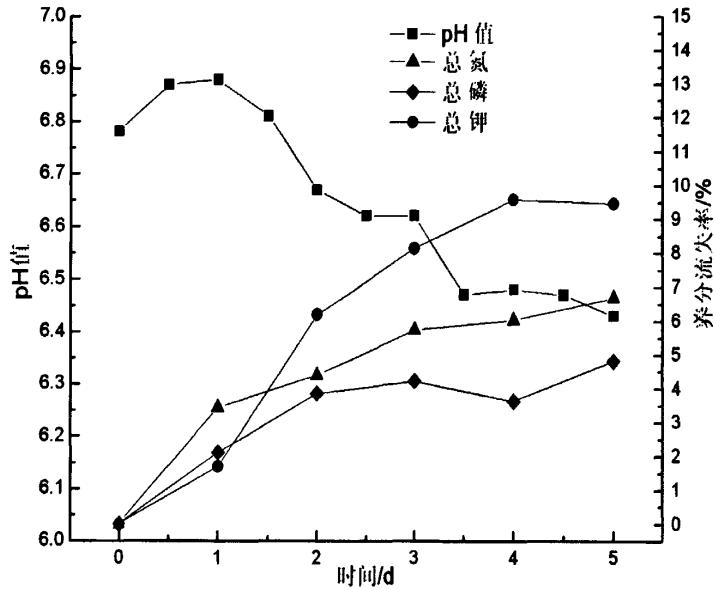
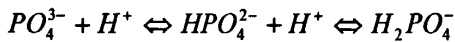


图4.8 生污泥曝气处理时pH值及养分流失情况

由于接种污泥的加入，使沥滤体系的初始 pH 值降低为 4.5 左右，恰好是氧化亚铁硫杆菌适宜生长 pH 范围。同时，由于接种污泥中含有大量生物活性较强的沥滤微生物，并通过曝气的搅拌作用迅速与生污泥混合均匀，使得生物沥滤装置内形成了良好的嗜酸菌生长环境，优势菌得以快速形成。图 4.7 所示，优化运行条件下生物沥滤装置中的污泥能快速酸化，经过两天沥滤后，污泥 pH 值稳定在 2.3 左右。污泥中养分流失情况分析表明，经过 5 天沥滤后，污泥中氮、磷、钾均有不同程度的流失，其中污泥中总钾、总磷的流失量较大，流失率分别为：31.8%和 45.1%，污泥中总氮也有 25.4%随泥水分离过程发生流失，沥滤 5 天后污泥中 N、P、K 的平均含量分别为 35.8 g/kg、24.3 g/kg、5.9g/kg，仍高于总养分（总氮+有效五氧化二磷+总氧化钾）不小于 40g/kg 干重的农用要求，但污泥中 K 的含量偏低，农用时需补充一定量的 K 肥。同条件下，对照试验仅对生污泥作连续曝气处理的结果（图 4.8）表明，5 天后原污泥的 pH 变化不大，基本稳定在 6.5 左右，但污泥中养分氮、磷、钾也发生了一定量的流失，其流失率分别为：6.70%、4.83%、9.47%。从污泥发生流失的环境分析，对照试验污泥仅仅作曝气处理，其养分的流失主要是由于曝气的扰动作用，使污泥中是以物理吸附和污泥絮体包裹形式存在于污泥固相中养分释放至液相中，此外，在连续的曝气作用下，污泥活性微生物由于营养物质的消耗而发生内源代谢，造成污泥絮体结构及细菌细胞解体也会向液相中释放部分氮、磷、钾等营养元素。

生物沥滤过程中，污泥养分的流失主要是酸性条件下污泥中无机矿物和有机养分的化学浸出过程，由于污泥中氮、磷、钾的存在化学形式差异，生物沥滤对不同养分流失

量的影响也不尽相同。污泥中的氮主要以  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、有机氮(氨基酸、环己胺和氨基化合物等)以及  $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$  形式存在, 其中大多数的有机氮与污泥固体相结合, 而无机氮则主要呈水溶性, 在酸性条件下这部分水溶性无机氮便会迅速释放到液相中。污泥中钾的溶解性较强, 其主要是与污泥活性微生物胞外聚合物中各类配位基团( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{PO}_4^{3-}$ 等)以配位键的形式存在<sup>[134]</sup>。生物沥滤过程中会产生大量的  $\text{H}^+$ , 这些  $\text{H}^+$  便于  $\text{K}^+$  发生离子交换或竞争吸附过程, 使吸附位点上  $\text{K}^+$  快速溶出。磷在污水处理过程中通常以无机形式存在, 包括磷酸钙、磷酸铁和磷酸铝以及吸附在含水化合物上的无定形络合物, 而生物污泥中的磷则主要以有机磷<sup>[135]</sup>的形式存在, 少部分以多聚磷酸盐形式存在。污水污泥中磷元素在污泥固相、液相存在如下平衡关系, 当污泥处于低 pH 条件下, 则固相、液相间的平衡被打破, 污泥更多的磷转化为  $\text{HPO}_4^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 增加了磷在液相中的溶解<sup>[136]</sup>。



对比图 4.7 和图 4.8, 扣除因曝气过程的物理作用对污泥养分流失的影响, 生物沥滤体系中 N、P、K 流失的大小顺序为  $\text{P} > \text{K} > \text{N}$ 。根据不同沥滤时间段内各营养元素的流失情况分析, 氮、钾的流失主要发生在生物沥滤的第一、二天, 污泥中的无机氮被充分释放以及  $\text{H}^+$  对  $\text{K}^+$  吸附位点的充分占据, 使得沥滤 2 天后污泥中氮、钾流失量变化不大。试验结果显示, 污泥中磷的流失率有随沥滤时间延续而逐渐增大的趋势, 这可能与污泥中磷主要以有机态形式存在和其释放过程有关。

#### 4.4 本章小结

(1) 以氧化亚铁硫杆菌为主要沥滤微生物在底物投加量 10g/L、温度 25℃、曝气量 0.4L/min.L、接种量 30% 的优化运行条件下多批次实验表明: 沥滤 2d 后污泥的酸化效果好且稳定, 底物被高效利用, 污泥中的重金属 Cu、Zn、Cd 含量均满足我国污泥农用标准的要求;

(2) 考察优化运行条件污泥中肥分的流失情况, 生物沥滤体系中 P 随沥滤时间延续流失增大, N、K 的流失主要发生在沥滤前 2 天, N、P、K 流失的大小顺序为  $\text{P} > \text{K} > \text{N}$ , 沥滤 2 天后, N、P、K 的平均含量满足农用要求;

综上所述, 对污泥中 Cu、Zn、Cd 进行沥滤时, 为保证污泥有效酸化、底物的高效利用和重金属达标处理、降低肥分流失, 其沥滤时间设置为 2d 是较为合理的。

## 第5章 生物沥滤污泥中重金属的化学形态及生态危害评价

### 5.1 引言

由于污泥经生物沥滤处理后，最终目的就是农业利用，因此有必要探讨一下生物沥滤后污泥中重金属的毒性。随着研究的深入，人们逐渐认识到，污泥作农肥施用，重金属的毒性不仅取决于其浓度大小，更与其存在形态密切相关，污泥中重金属对环境的危害的大小很大程度上取决于其形态分布。为确定经过生物沥滤后的污泥的化学形态及毒性，为此本章在优化运行条件下进行沥滤试验，沥滤 2d 后对污泥中 Cu、Zn、Cd 的总量和各化学形态进行测定，并对污泥生态危害进行评价。

### 5.2 试验材料与方法

#### 5.2.1 污泥来源

利用第 4 章中生物沥滤过程中的原污泥及处理污泥进行分析。

#### 5.2.2 研究方法

污泥作农肥施用，重金属的毒性不仅取决于其浓度大小，更与其存在形态密切相关，污泥中重金属对环境的危害的大小很大程度上取决于其形态分布。重金属的稳定性强弱顺序大致为：残渣态>硫化物结合态>有机物结合态>碳酸盐氢氧化物结合态>吸附态>离子可交换态。本研究采用目前应用较为广泛的 Tessier 连续提取法对生物沥滤后污泥中主要重金属化学形态分布进行分析；采用 Hakanson 指数法对生物沥滤后污泥中重金属潜在生物毒性风险进行评价。

#### 5.2.3 分析方法及仪器设备

污泥中重金属采用湿式混合酸剂法进行消解（HCl: HNO<sub>3</sub>: HClO<sub>4</sub>: 3:1:1）消解液经过滤后采用 AA700 原子吸收分光光度计测定污泥中 Cu、Zn、Cd、Pb、Ni 和 Cr 含量。采用 Tessier 连续提取法对生物沥滤前后污泥中 Cu、Zn、Cd 化学形态分布进行分析。

Tessier 连续提取法的基本提取步骤如下<sup>[126]</sup>：

（1）离子交换态（Ion Exchange State, Exch）：取 1.0g 干污泥，加入 1mol/L MgCl<sub>2</sub>（pH7）8.0ml，室温振荡 1h，离心分离，4ml 去离子水洗涤，离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶，0.2%硝酸定容。

（2）碳酸盐结合态（Carbonate State, Carb）：步骤（1）完成后的污泥样，加入 1mol/L

NaAc (HAc 调 pH5.0) 8.00ml, 室温振荡 6h, 离心, 4ml 去离子水, 离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶中。

(3) 铁锰氧化物结合态 (Ferric-Manganese Oxidation State, FeMnOX): 步骤 (2) 完成后的污泥样, 加入 0.04mol/L  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (25% HAc 作底液) 20.0ml, pH=2.0, 96 摄氏度水浴加热 6h, 离心, 4ml 去离子水, 离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶中, 2% 硝酸定容。

(4) 有机及硫化物结合态 (Organic and Sulfide Bounded State, Organ): 步骤 (3) 完成后的污泥样, 加入 0.02 mol/L  $\text{HNO}_3$  3.0ml, 并加入 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  5ml, (硝酸调 pH=2.0), 85 摄氏度水浴反应 2h, 再加入 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HNO}_3$  调节 pH 2.0) 3.0 mL, 水浴保温 ( $85 \pm 2$ )  $^\circ\text{C}$ , 间歇搅拌条件下, 反应 3h; 凉后加入 5ml 3.2mol/L 的  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (20% 硝酸), 并将样品稀释为 20ml, 室温下浸提 0.5h, 3000r/min 下离心, 4ml 去离子水洗液, 离心液和洗涤液一并归入 25ml 容量瓶, 0.2% 硝酸定容。

(5) 残渣态 (Residual State, Resd): 重金属总量减去其它各态含量, 剩余部分即为残渣态含量。

本项试验中所用试剂均为分析纯, 试验用水均为超纯水。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 沥滤后污泥中重金属的化学形态分析

在优化运行条件下进行沥滤试验, 沥滤 2d 后对污泥中 Cu、Zn、Cd 的总量和各化学形态进行测定, 结果如图 5.1~图 5.3。

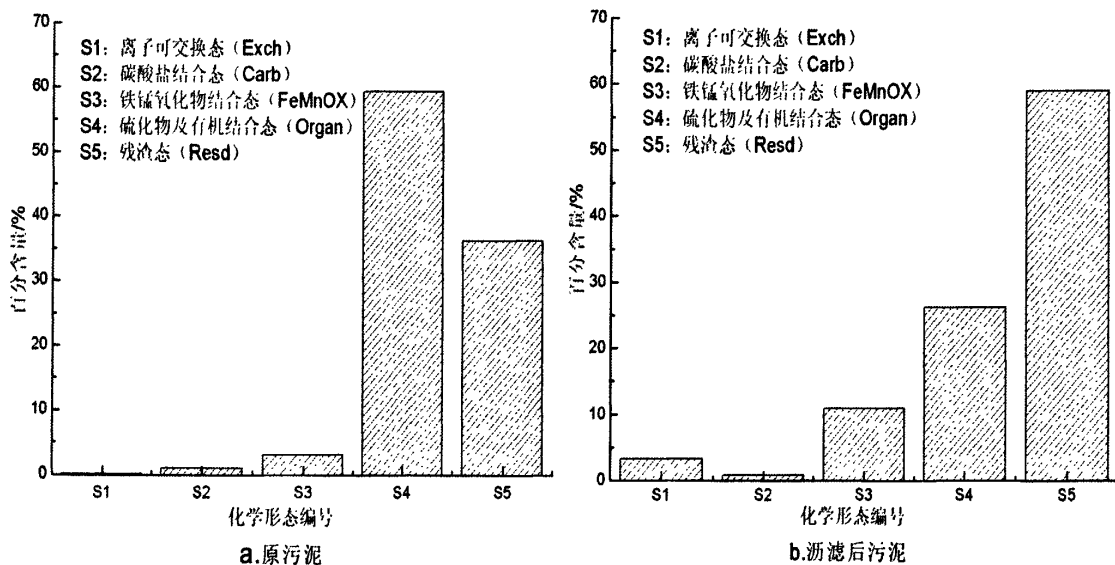


图 5.1 生物沥滤前后污泥中 Cu 化学形态分布情况

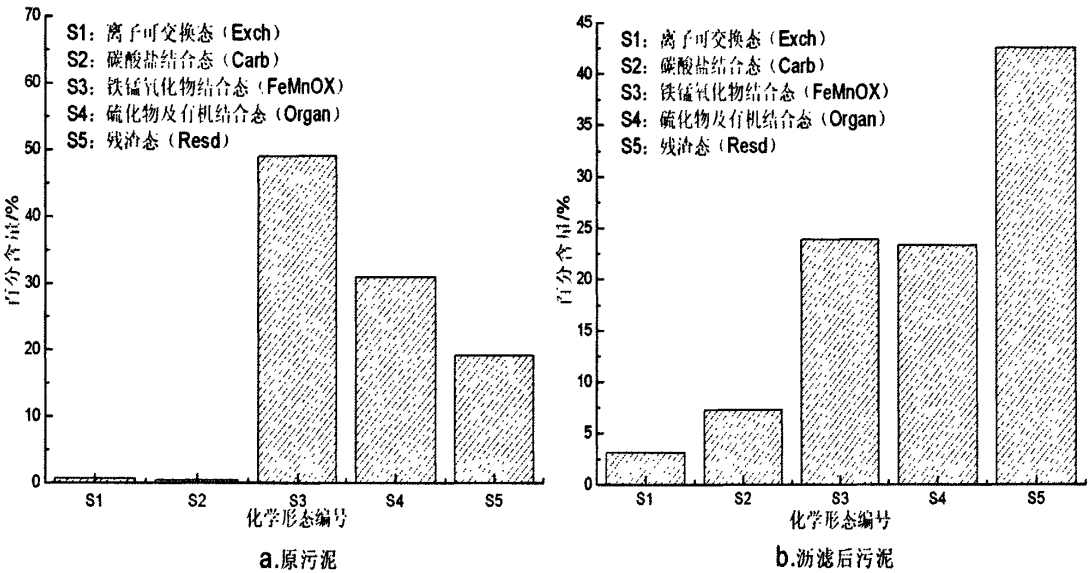


图 5.2 生物沥滤前后污泥中 Zn 化学形态分布情况

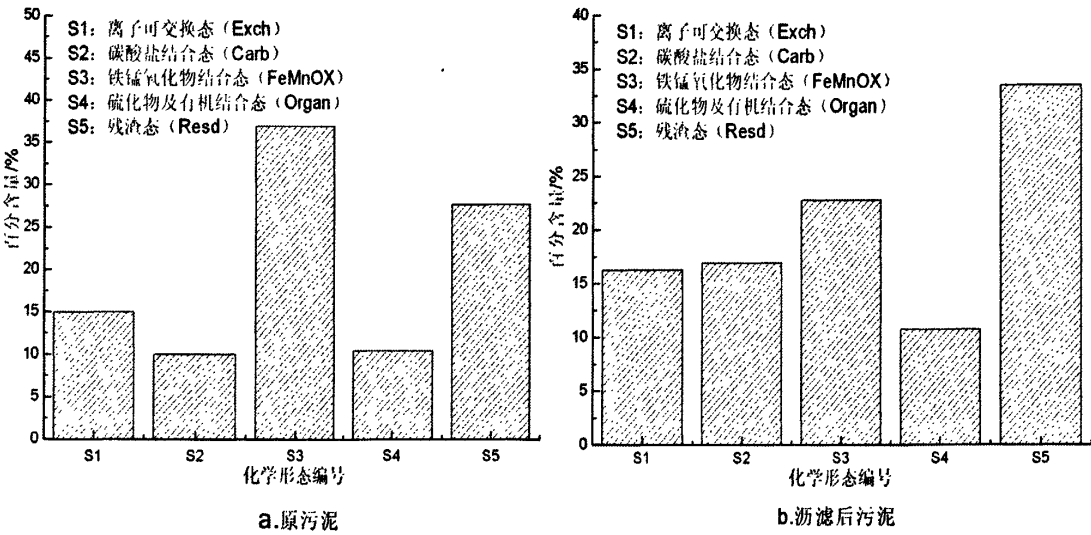


图 5.3 生物沥滤前后污泥中 Cd 化学形态分布情况

表5.1 沥滤前后污泥中重金属各化学形态含量

| 污泥样       |    | 离子交换态<br>(Exch) | 碳酸盐结合<br>态(Carb) | 铁锰氧化态<br>(FeMnOX) | 硫化物及有机结<br>合态(Organ) | 残渣态<br>(Resd) |
|-----------|----|-----------------|------------------|-------------------|----------------------|---------------|
| 沥滤后污<br>泥 | Cu | 4.91            | 1.21             | 16.54             | 39.38                | 88.97         |
|           | Zn | 6.65            | 15.57            | 51.13             | 49.94                | 91.20         |
|           | Cd | 0.39            | 0.10             | 0.26              | 0.30                 | 0.63          |
| 原污泥       | Cu | 0.89            | 6.32             | 18.67             | 350.83               | 214.17        |
|           | Zn | 5.70            | 3.74             | 436.46            | 275.01               | 169.74        |
|           | Cd | 2.18            | 1.46             | 5.38              | 1.52                 | 4.03          |

图 5.1~图 5.3 和表 5.1 显示, 经沥滤后, 污泥中 Cu、Zn 的 Cd 的化学存在形态均发生一定变化。原物泥中 Cu 经沥滤前后均能以化学稳定性较好的硫化物及有机结合 (Organ) 态和残渣态 (Resd) 态形式存在, 沥滤前后污泥中 Cu 的稳定态部分的百分含量 (浓度) 分别为 95.63% (565.01mg/kg) 和 85.0% (128.35mg/kg)。原污泥中 Zn 主要以铁锰氧化物结合 (FeMnOX) 态形式存在, 占总量的 49.01%, 稳定性较好的有机结合态和残渣态所占比重为 44.93%, 而离子可交换态 (Exch) 和碳酸盐结合态 (Carb) 所占比重仅为 6.06%。经过沥滤后污泥中各种化学形态 Zn 均发生酸溶, 并通过离子态形式释放到沥滤液中, 沥滤 2d 后污泥中 Organ 态和 Resd 态 Zn 的百分含量升高至 65.8%, 而直接生物毒性较大的 Exch 态所占比重却有所增大, 由原污泥的 0.64% 升高至 3.10%。原污泥中的 Cd 的含量较高, 且以不稳定态形式存在部分占总量的 61.89%, 其中 Exch 态 Cd 含量达到 2.18mg/kg, 表现出较高的生物毒性, 而经过生物沥滤后其所占比重降低至 44.85%, 但是其中的 Exch 态 Cd 的百分含量却增大至 23.24%, 含量为 0.39mg/kg。因此, 从以上结果表明, 经过生物沥滤后, 污泥中 Cu、Zn、Cd 的残余含量均能达到相关农用标准, 沥后污泥中各元素仍已化学性质稳定的 Oragn 态和 Resd 态存在。

根据表 5.1, 计算沥滤后污泥中 Cu 的 Exch 态、Carb 态、FeMnOX 态、Organ 态和 Resd 态化学形态重金属的沥出率分别为: -454.37%、80.93%、11.40%、88.78%、58.46%。Zn 的 Exch 态、Carb 态、FeMnOX 态、Organ 态和 Resd 态化学形态重金属的沥出率分别为: -16.69%、67.75%、88.29%、78.33%和 46.24%; Cd 的 Exch 态、Carb 态、FeMnOX 态、Organ 态和 Resd 态化学形态重金属的沥出率分别为: 93.24%、95.11%、91.03%、80.48%、84.47%。该结果也显示, 沥滤后污泥中 Exch 态 Cu 和 Zn 的含量较原污泥增大, 这种负释放特征主要是因为沥滤过程中释放出的重金属离子在泥水分离过程通过吸附、共沉以及脱水污泥中残留沥滤液等原因残留于沥后污泥中。除 Exch 态外, 其它四种化学形态的 Cu、Zn 在沥滤过程中均呈正释放特征, 即其各自含量随着沥滤进行而逐渐减少。污泥中 Cd 的各化学形态均呈现正释放特征, 这主要由于 Cd 较为活泼且在原污泥中

Exch-Cd 的本底含量较高,随着沥滤过程中大量 Cd 的沥出,使得 Exch-Cd 在污泥中滞留的含量相对减少,从而表现出正释放特征。

由于生物沥滤过程中污泥重金属均通过离子态形式释放到污泥液相中,并且污泥中 Exch 态在沥滤过程中既有自身的释放过程,又存在其它形态向 Exch 态累积的过程,难以确定其由本底形态的释放量和去除量。故研究中仅对其他四种化学形态部分重金属在沥滤过程中的释放能力进行分析,由各重金属不同化学形态的沥滤率大小,得到各化学形态释放能力大小为,Cu: Organ 态>Carb 态>Resd 态>FeMnOX 态; Zn: FeMnOX 态>Organ 态>Carb 态>Resd 态; Cd: Carb 态>FeMnOX 态> Resd 态>Organ 态。

### 5.3.2 生物沥滤污泥中重金属潜在生物毒性风险评价

#### 5.3.2.1 沉积物(污泥)中重金属潜在生物毒性评价方法

世界各国的研究均表明,重金属污染物一旦进入水体中,便会迅速地结合到悬浮物和沉积物中,完成由水相向固相的转变。城市污水处理时污水中重金属的这种液相到固相的转变过程则尤为突出,污水中的 50%~80% 的重金属会浓缩到城市污泥中。这些进入到沉积物或污泥中的重金属随水流搬运作用或污泥的资源化利用而对水体生物或土壤耕作植物产生一定的毒害作用。因此,如何更好的评价沉积物(污泥)中重金属的生物毒性,成为沉积物(污泥)重金属污染防治的又一重要课题。目前,英国、日本、德国等发达国家的科学家均根据重金属性质及环境行为特点,从沉积学角度提出了对重金属污染及其环境风险进行研究评价的方法,其中地质积累指数法(Index of Geo-accumulation)、污染负荷指数法(The Pollution Load Index)、回归过量分析法(Regression Excessive Analyse)、沉积物质量基准法(Sediment quality guidelines, SQGs)、潜在生态危害指数法(The Potential Ecological Risk Index)等均代表了国际上有关沉积物中重金属生态毒性评价研究的先进方法。上述五种方法的研究对象不同,各有其特点。其中瑞典科学家 Hakanson 的潜在生态危害指数法不仅能反映某一特定环境中的各种污染物的影响,而且能反映多种污染物的综合影响程度,并且用定量的方法划分出潜在生态危害的程度,该方法已成为沉积物中重金属潜在生态危害研究和评价中应用最广泛的方法。如国内刘文新等人以污染严重的乐安江河流沉积物为研究对象,利用生态危害系数  $E_i$  及生态危害指数 RI 等定量的评价指标,开展沉积物中重金属污染的潜在生态风险评价<sup>[137]</sup>。李章平等利用 Hakanson 指数法对重庆市主城区土壤中重金属的潜在生态危害进行评价,认为重庆市旅游区土壤重金属的潜在生态危害达到了强度生态危害水平<sup>[138]</sup>。单丽丽采用 Hakanson 的生态风险指数法对不同来源沉积物中重金属进行风险评价,确定各重金属的单因子生态危害程度为  $Cd>Cu>Pb>Cr>Zn$ ,并根据综合潜在生态风险指数分析了不同来源重金属的危害程度<sup>[139]</sup>。

Hakanson 指数法作为当前沉积物中重金属潜在生态毒性分析评价的先进方法,在国内已开始得到应用,而采用 Hakanson 指数法对城市污泥中重金属的生态毒性进行评价的研究报道却较少<sup>[140]</sup>。实际上,河流沉积物中的评价对象 Cu、Zn、Cd、Pb 等重金属也正是城市污泥中的主要控制项目,且满足基于元素丰度和释放原则的生态评价体系所需的若干前提条件。因此,本研究中采用该方法对城市污泥及沥滤脱毒后污泥中重金属的潜在毒性进行分析。

5.3.2.2 Hakanson 指数法评价城市污泥中重金属潜在生物毒性风险

Hakanson 指数法计算方法和步骤如下<sup>[140]</sup>:

单个重金属的潜在生态危害系数  $E_r^i$  为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot \frac{C_i}{C_0}$$

式中  $C_i$ 、 $C_0$ 、 $T_r^i$  分别为第  $i$  种重金属的实测浓度、参比值、毒性系数。

Hakanson 根据“元素丰度原则”和“元素稀释度”,认为某一重金属的潜在毒性与其丰度成反比,或者说与其稀少度成正比。 $T_r^i$  为某一重金属的潜在生物毒性,与“元素的稀释度”有关,易于释放的对生物的潜在毒性较大,反映了金属在水相、沉积物固相和生物相之间的响应关系。Hakanson<sup>[141]</sup> 提出的重金属毒性系数  $T_r^i$  为:  $Hg>Cd>As>Pb>Cu>Cr=Ni>Zn$ , 对毒性响应系数作规范处理后定值为:  $Hg=40$ ,  $Cd=30$ ,  $As=10$ ,  $Pb=Cu=5$ ,  $Cr=Ni=2$ ,  $Zn=1$ 。

多种重金属的综合潜在生态危害指数  $RI$  计算如下:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i$$

根据  $E_r^i$  和  $RI$  大小,参照沉积物中重金属潜在生态危害系数、生态危害指数和污染程度的关系,将沉积物的潜在生态危害状况进行分级。

表5.2 Hakanson潜在生态危害评价指标<sup>[142]</sup>

| 单一重金属潜在生态风险因子 $E_r^i$ | 多重金属综合潜在生态风险指数 $RI$ | 潜在生态危害程度 |
|-----------------------|---------------------|----------|
| <40                   | <150                | 轻度生态危害   |
| 40~80                 | 150~300             | 中度生态危害   |
| 80~160                | 300~600             | 强度生态危害   |
| 160~320               | ≥600                | 很强生态危害   |
| ≥320                  |                     | 极度生态危害   |

在 Hakanson 法中对于参比值  $C_0$  的选择,一般采用全球化工业以前的沉积物重金属最高值或当地沉积物的背景值。本研究中根据城市污泥资源化利用于当地的实际情况,选择当地土壤背景值作为参比<sup>[143]</sup>。为能更直接反映污泥中各重金属的生物毒性,样品实

测浓度  $C_i$  采用污泥重金属的不稳定态的总和代入计算（即 Exch 态、FeMnOX 态和 Carb 态）。生物沥滤前后污泥样品中 Cu、Zn、Cd 含量及污染评价指数计算如下表 5.3。

表5.3 沥滤前后污泥样品中重金属含量及其潜在生态危害评价

| 项目                  |      | Cu*     | Zn*    | Cd*     | Pb    | Cr    | Ni    |
|---------------------|------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|
| 桂林市土壤背景值 $C_0$      |      | 26.14   | 71.53  | 0.267   | 22.14 | 81.48 | 20.96 |
| 实测样品浓度 $C_i$        | 原污泥  | 56.55   | 506.88 | 10.67   | 7.54  | 10.05 | 21.76 |
|                     | 沥后污泥 | 22.56   | 43.8   | 0.7     | 2.57  | 7.01  | 4.38  |
| 单一金属潜在生态危害系数 $E'_r$ | 原污泥  | 10.82   | 7.09   | 1198.88 | 1.70  | 0.25  | 2.08  |
|                     | 沥后污泥 | 4.32    | 0.61   | 78.65   | 0.58  | 0.17  | 0.42  |
| 多金属潜在生态危害指数 $RI$    | 原污泥  | 1220.81 |        |         |       |       |       |
|                     | 沥后污泥 | 84.75   |        |         |       |       |       |

根据评价结果表 5.3 可知，沥滤前污泥中 Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Ni 的潜在生态危害性强弱为：Cd > Cu > Zn > Ni > Pb > Cr，沥滤后污泥中各重金属的潜在生物危害性强弱为：Cd > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr。污泥中除 Cd 外，其它元素的潜在生态危害性均较弱，属于轻度生态危害程度。而原污泥中 Cd 的化学不稳定态所占比重较大，表现出较高的生物毒性，计算得到的 Cd 的潜在生态危害系数为 1198.88，达到极强的生态危害程度。经过沥滤后污泥中 Cd 的绝对含量得到大幅减少，从而大大减低了其生态危害性，但是由于沥后污泥呈现一定的酸性，沥后污泥中仍存有一定的游离态 Cd，经 *T.ferrooxidans* 菌沥滤后污泥中不稳定态 Cd 所表现出的潜在生态危害系数为 78.65，处于中度生态危害水平。从多金属潜在生态危害指数计算结果可知，由于原污泥中 Cd 处于较高浓度，选择桂林土壤背景值作参比值时，计算得到原污泥的综合潜在生态危害指数达到 1220.81 >> 600，表现出极强的综合生态危害性，而沥滤后污泥重金属的综合潜在生物毒性被大大降低，其 RI 指数为 84.75，属轻微生态危害水平。

5.4 本章小结

（1）对生物沥滤前后的重金属形态进行分析，生物沥滤过程中污泥重金属均通过离子态形式释放到污泥液相中，除重金属 Exch 态难以确定其由本底形态的释放量和去除量外，其他四种化学形态部分在重金属沥滤过程中的释放能力大小为，Cu: Organ 态 > Carb 态 > Resd 态 > FeMnOX 态；Zn: FeMnOX 态 > Organ 态 > Carb 态 > Resd 态；Cd: Carb 态 > FeMnOX 态 > Resd 态 > Organ 态。

(2) 采用 Hakanson 潜在生态危害指数法对污泥中重金属潜在生物毒性风险进行评价, 沥滤前污泥中 Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Ni 的潜在生态危害性强弱为:  $Cd > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr$ , 沥滤后污泥中各重金属的潜在生物危害性强弱为:  $Cd > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr$ 。污泥中除 Cd 外, 其它元素的潜在生态危害性均较弱, 属于轻度生态危害程度, Cd 在经过生物沥滤后其生态危害程度由极强降低为中度水平; 选择桂林土壤背景值作参比值时, 原污泥的综合潜在生态危害指数 (RI) 达到  $1028.19 >> 600$ , 表现出极强的综合生态危害性, 而沥滤后污泥重金属的综合潜在生物毒性被大大降低, 其 RI 指数为 90.80, 属轻微生态危害水平。

## 第6章 结论与建议

本文以桂林城市污水处理的污水污泥为研究对象,以有效去除和降低城市污泥中高浓度重金属含量和生物毒性为目标,利用氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)作为主要沥滤微生物,从生物沥滤运行参数优选、生物沥滤过程中污泥中重金属迁移及各化学形态释放特征和沥滤后污泥潜在生态危害评价等几个方面对工程中应用生物沥滤技术这一课题进行了系统的研究。

### 6.1 结论

(1)通过对桂林城市污泥组分的分析测试发现,桂林城市污泥中营养成分含量较高,总氮、总磷、总钾和有机质含量分别比我国平均水平分别高67.5%、203%、50.7%、10.9%,有很高的农业利用价值,但桂林城市污泥中Cu、Zn、Cd含量超标,农用时必须降低这些重金属的含量使其达到国家标准;

(2)以硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )为底物,通过对不同条件下生物沥滤的研究,确定了以二沉池出泥(剩余污泥)作为沥滤对象时进行生物沥滤的各运行参数,氧化亚铁硫杆菌沥滤体系的最佳运行条件为:底物投加量10g/L、温度25℃、曝气强度0.4L/(min·L)、接种量为30%。在此条件下,污泥的酸化速率较快,重金属的去除效果较好,沥滤后污泥中超标的重金属元素Cd、Cu、Zn含量均能满足我国污泥农用标准的要求;对氧化亚铁硫杆菌沥滤体系的适宜运行周期和多批次运行的稳定性分析表明氧化亚铁硫杆菌沥滤体系的最佳运行周期为2天,经多批次运行时污泥的酸化和重金属去除效果较好且运行稳定;

(3)对生物沥滤前后的重金属形态进行分析,沥滤后污泥中Cu、Zn和Cd均以化学性质较稳定的Organ态和Resd态形式存在;生物沥滤过程中污泥重金属均通过离子态形式释放到污泥液相中,除重金属Exch态难以确定其由本底形态的释放量和去除量外,其他四种化学形态部分在重金属沥滤过程中的释放能力大小为,Cu: Organ态>Carb态>Resd态>FeMnOX态;Zn: FeMnOX态>Organ态>Carb态>Resd态;Cd: Carb态>FeMnOX态> Resd态>Organ态;

(4)采用Hakanson潜在生态危害指数法对污泥中重金属潜在生物毒性风险进行评价,生物沥滤对Cu、Cd、Ni具有较强的脱毒作用,沥滤后污泥中除Cd外,其它元素的潜在生态危害性均较弱,属于轻度生态危害程度,Cd在经过生物沥滤后其生态危害程度由极强降低为中度水平;选择桂林土壤背景值作参比值时,沥滤后污泥重金属的综合潜

在生物毒性相比沥滤前污泥大大降低,其RI指数由1028.19降低至90.80,其综合生态危害性由极强转变为轻微生态危害水平。

## 6.2 建议

城市污泥的资源化农业利用已成为污泥安全处理处置的主要出路之一,有助于我国城市污水处理事业的良性发展,具有广泛的发展前景。但是城市污泥中不被微生物降解的重金属元素的存在,严重制约了城市污泥的土地利用。生物沥滤作为一种经济有效的去除重金属的方法手段有着广阔的应用前景,而污泥的生物沥滤去除重金属研究与应用历史较短,研究尚不深入,仍需进一步探索。

(1) 从生物沥滤的工程应用角度出发,加大对生物沥滤反应器的研制及运行参数的研究,以期使生物沥滤应用于实际工程;

(2) 研究生物沥滤去除污泥中重金属的机理,从生物化学反应、物质形态变化等微观角度描述生物沥滤的过程和机理;

(3) 研究生物沥滤后污泥土地利用对农作物及土壤环境的影响,研究包括短期和长期土地施用后,重金属在植物体内的积累以及在土壤和水体迁移转化等多种环境化学行为;

(4) 研究污泥生物沥滤完成,污泥固液分离后滤液中重金属的合理回收利用技术,避免滤液中重金属对环境的二次污染。

## 致 谢

毕业论文是在导师张学洪教授悉心指导下完成的。在这三年的求学生涯里，我学会了许多，也收获许多。导师渊博的学识、严谨的治学态度、率直的个性，都深深地影响着我，受益非浅。从他那里，我学会了学习，学会了思维，学会了做人。同时，导师也为学生创造了严谨而又不失自由，严肃而又不失活泼的学术氛围，使学生能在这个大集体中得到熏陶，为学生的全方位发展提供了良好的平台。借此论文完成之际，谨向导师致以最衷心的感谢！

特别感谢黄明、黄海涛老师等在试验开展、论文构思及撰写方面给予的指导和帮助；同时环境工程中心梁延鹏老师在试验中也给予了大量指导和帮助，在此表示最诚挚的谢意！

感谢王敦球教授、曾鸿鹄教授、朱义年教授，在生活和学习中给予的关怀和帮助！

感谢陶笈汛、宫宇周、王晓明、徐何杰、田海涛等师兄弟；实验室张力、梁美娜、黄月群等老师；教研室游少鸿、魏彩春、刘杰等老师给予的支持和帮助！

感谢我的父母和亲人，感谢你们一直以来支持我！关心我！爱护我！

在此，谨以此篇献给所有关心、支持我的人！

林 华

2009年6月 于桂林

参考文献

- [1] 黄雅曦, 李季, 李国学, 等. 污泥资源化处理和利用中控制重金属污染的研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(1): 156-158
- [2] 于晓东. “十一五”全国城镇污水处理及再生利用设施建设规划的总体思路[J]. 中国科技成果 2005 年第 23 期
- [3] 《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》, 2006.3.16
- [4] 张新华, 朱维斌, 张龙江. 污泥的处置技术探讨[J]. 四川环境, 2003, 22(2): 35-38
- [5] 尹军, 谭学军. 污水污泥处理处置与资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [6] 曾祥文, 王海霞. 我国污水处理厂污泥处置的回顾与展望[J]. 工业安全与环保, 2007, 33(7): 20-22.
- [7] 徐勤. 污泥填埋的工程化应用研究[J]. 环境卫生工程, 2006, 14(4): 50-51
- [8] Webers H A A F, Visser M. Strategic studies on sludge.: L'Hermite P, treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural waste, London, Elsevier Applied science. 1991, 15: 34-45
- [9] 李兵, 尹庆美, 张华, 等. 污泥的处理处置方法与资源化[J]. 安全与环境工程, 2004, 11(4): 52-56.
- [10] 陈涛, 熊先哲. 污泥的农林处置与利用[J]. 环境保护科学, 2000. 26(6): 32-36
- [11] 刘红梅, 熊文美. 城市污水处理厂污泥资源化利用途径探讨[J]. 环境保护科学, 2007, 33(4): 81-83
- [12] 李艳霞, 陈同斌, 罗维, 等. 中国城市污泥有机质及养分含量与土地利用[J]. 生态学报, 2003, 23(11): 2464-2474
- [13] 钟四姣. 污泥资源化利用的研究进展[J]. 广东化工, 2007, 34(4): 68, 72-74
- [14] 马芳, 刘晓丹. 浅谈城市污泥资源化利用的途径[J]. 中国资源综合利用, 2007, 25(8): 16-18
- [15] 咎元峰, 王树众, 沈林华, 等. 污泥处理技术的新进展[J]. 中国给水排水, 2004, 20(6): 25-28
- [16] 党争光. 污泥处理处置研究进展[J]. 广州化工, 2007, 35, (4): 58-63
- [17] 刘涛, 魏先勋, 翟云波, 等. 剩余污泥的资源化利用[J]. 资源节约与环保, 2006, 22(3): 37-40
- [18] 陈苏, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 城市污泥处理处置技术及资源化利用研究[J]. 生态科学, 2006, 25(4): 375-378
- [19] 李亚东, 李海波. 利用剩余活性污泥水解蛋白质制备蛋白质泡沫灭火剂的研究[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2005, 27(1): 91-93;
- [20] 马娜, 陈玲, 熊飞. 我国城市污泥的处置与利用[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 92-95
- [21] 张学洪, 李金城, 解庆林, 等. 城市污水污泥有机复合肥水稻施肥试验[J]. 广西科学. 2000, 7 (3) : 232-234
- [22] 李捷, 熊必永, 张杰. 城市污水处理厂污泥的处置与农业的可持续发展[J]. 给水排水, 2003, 29(9): 23-26
- [23] 马利民, 陈玲, 吕彦, 等. 污泥土地利用对土壤中重金属形态的影响[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 151-153

- [24] 朱南文, 蔡春光, 吴志超, 等. 污泥中重金属的生物沥滤及其机理分析[J]. 上海交通大学学报, 2003, 37(5): 801-804
- [25] Wang Min-Jiang.. Land application of sewage sludge in China[J]. The Science of Total Environment, 1997, 197: 149-160
- [26] 李国学, 黄焕忠, 黄铭洪. 施用污泥堆肥对土壤和青菜重金属累积特性的影响[J]. 中国农业大学学报, 1998, 3(1): 113-118;
- [27] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 21-27
- [28] S.Tokalioglu, S.Kartal, L.Elci. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. Anal. Chim. Acta.2000, 413: 33-40
- [29] 张雪英, 周顺桂, 周立祥. 堆肥处理对污泥腐殖物质形态及其重金属分配的影响[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1):30-33
- [30] 梁丽, 赵秀兰. 污水厂污泥堆肥前后养分及重金属的变化[J]. 环境科学与管理. 2006, 31(1): 63-65
- [31] 张增强, 唐新保. 污泥堆肥化处理对重金属形态的影响[J]. 农业环境保护. 1996, 15(4): 188-190
- [32] GAO Ding, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, et al. Changes of Cu, Zn, and Cd speciation in sewage sludge during composting[J]. Journal of Environmental Sciences.2005, 17(6): 957-961
- [33] Wong, J. W. Coal fly ash as a composting material for sewage sludge:Effect on microbial activities. 1995, 16(5): 527-537
- [34] M.Fang,J.W.C.Wong.Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composing.Environmental Pollution.1999,106:83-89
- [35] Antonis A.Z., Inglezakis V,Maria.L.Particle size effect on uptake of heavy metal from sewage sludge compost using natural zeolite clinoptilolite[J]. Journal of colloid and Interface Science.2002, 250: 1-4
- [36] Hsiau P C, Lo S L. Extractabilities of heavy metals in chemically-fixed sewage sludges [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 58(1-3): 73-82
- [37] Logan TJ, et al. Field assessment of trace element uptake by six vegetables from N-Viro soil [J]. Water Environ. Water Environ. Res., 1997, 69(1): 28-33
- [38] H Dinel, T Pare, M Schnitzer, N Pelzer.Direct land application of cement kiln dust- and lime-sanitized biosolids: extractability of trace metals and organic matter quality. Geoderma, 2000. 96(4). 307-320(14)
- [39] Obrador A, Rico M I, Alvarez J M, et al. Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behaviour trace metals in a contaminated sewage sludge [J]. Bioresource Technology , 2001 , 76(3) : 259-264
- [40] Liang Q.The effects of clay amendment and composting on metal speciation in digested sludge[J]. Water Res, 1997. 31(5): 931-964
- [41] Veeken A H M.Hamelers H V M.Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids[J]. Wat Sci Tech.1999, 40(1): 129-136

- [42] Hung-Yee Wu, Yen-Peng Ting. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash—chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme and Microbial Technology*. 2006, 38: 839-847
- [43] Wu Q. T, Nyirandeghe. P, Mo C.H. Removal of heavy metals from sewage sludge by low costing chemical method and recycling in agriculture. [J]. *Journal of Environmental Sciences*. 1998, 10(1): 122-128
- [44] B. Sun, F.J. Zhao, E. Lombi. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA [J]. *Environmental Pollution*. 2001, 113: 111-120
- [45] K. Fytianos, E. Charantoni. Leaching of heavy metals from municipal sewage sludge. *Environment International*. 1998, 24(4): 467-475
- [46] 吴忠艳, 田宏君, 王丽影, 等. 生化剩余活性污泥中重金属脱除技术的研究 [J]. *石油化工环境保护*. 2002, 25(2): 43-46
- [47] 廖凌. 电修复法和植物修复法联合治理污泥重金属 [D]. 华南农业大学. 2002
- [48] Zhao, D., Sengupta, A.K. and Zhu, Y. Trace contaminants sorption through polymeric ligand exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1995), 34, 2676-2684
- [49] Sengupta, S. and Sengupta, A.K., Characterizing a new class of sorptive/desorptive ion exchange membranes for decontamination of heavy-metal-laden sludges [J]. *Environ. Sci. Technol.* (1993), 27, 10, 2133-2140
- [50] SUN Fu-sheng, ZHAN Zhong-ying, ZHANG Kun-song. Application of ultrasonic to speciation analysis of heavy metals in soil [J]. *Journal of Environmental Sciences*. 2004, 16(6): 957-961
- [51] T. G. Kazi, M.K. Jamali, A. Siddiqui, An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples. *Chemosphere*. 2006, 63: 411-420
- [52] Sengupta S, SenGupta A K. Characterizing a new class of sorptive/desorptive ion exchange membranes for decontamination of heavy-metal-laden sludges [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(10): 2133-2140.
- [53] Frost, H.L. Land application, biological decontamination, and speciation of metal-laden sewage sludge [D]. Notre Dame: 2001. 19-20
- [54] Olver JW, Kreye WC, King PH. Heavy metal release by chlorine oxidation of sludges, *Journal Water Pollution Control Federation*. 1975, 47(10): 2490-2497
- [55] 刘小丽. 蚯蚓处理对城市污泥肥效及重金属生物有效性的影响 [D]. 华中农业大学, 2003
- [56] 王伟, 林均民. 应用细菌采矿的现状与前景 [J]. *微生物学通报*, 1997, 24(6): 357-359
- [57] 陈素华, 孙铁珩, 周启星, 等. 微生物与重金属间的相互作用及其应用研究 [J]. *应用生态学报*, 2002, 13(2): 239-242
- [58] 李雅琴. 嗜酸菌及其应用 [J]. *微生物学通报*, 1998, 25(3): 170-172
- [59] Yang.S.R., Xie J.Y, Qiu G.Z, et al. Research and application of bioleaching and biooxidation technologies in china [J]. *Minerals Engineering*. 2002, 15: 361-363
- [60] J.J. Plumb, B. Gibbs, M.B. Stott, W.J. Robertson, et al. Enrichment and characterisation of thermophilic acidophiles for the bioleaching of mineral sulphides [J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(11): 787-794
- [61] Douglas E.R. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the

- p>recovery of metals from minerals and their concentrates[J]. Microbial cell factories. 2005, 2005, 13(4): 1-15
- [62] Picker S, Drogui P, Guay R, Blais J F. Wastewater sludge and pig manure used as culture media for bioleaching of metal sulphides[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(2-3): 177-186
- [63] Zagury G J, Narasiah K S and Tyagi R D. Bioleaching of metal-contaminated soil in semicontinuous reactor [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, 127(9): 812-817
- [64] Loser C, Seidel H, Hoffmann P, Zehnsdorf A. Remediation of heavy metal-contaminated sediments by solid-bed bioleaching[J]. Environ Geology, 2001, 40(4-5): 643-650
- [65] Seidel A, Zimmels Y and Armon R. Mechanism of bioleaching of coal fly ash by *Thiohacillus thiooxidans*[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(2):123-130
- [66] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 王电站, 王世梅. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 62-66
- [67] 韩金玉, 吴懿琳, 李毅. 生物脱硫技术的应用研究进展[J]. 化工进展. 2003 22(10):1072-1075
- [68] 李建锁, 刘建秋, 张现林. 微生物填料塔净化  $H_2S$  的实验与实践. 洁净煤技术. 2005, 11(1): 64-68
- [69] L. Jyur. K. C. Yun, S. F. Chen, et al. Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching Water Research, 2003. 37: 2449-2457
- [70] Solisio C, Lodi A, Veglio F. Bioleaching of Zinc and aluminum from industrial waste sludges by means of *thiobacillus ferrooxidans*[J]. Waste Manage. 2002, 22: 667-675
- [71] Taylor J H and Whelan P F. The leaching of cuprous pyrite and the precipitation of copper at Rio Tinto . Spain Trans Inst Min Metal , 1943, 52: 35-71
- [72] Catherine N Mulligan, Mahtab Kamali. Bioleaching of copper and other metals from low-grade oxidized mining ores by *Aspergillus niger*. J Chem Technol Biotechnol. 2003, 78:497-503
- [73] I. M. Castro, J. L. R. Fietto, R. X. Vieira, et al. Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus niger* cultures. Hydrometallurgy. 2000, 57: 39-49
- [74] M. Valix, F. Usai, R. Malik. Fungal bio-leaching of low grade laterite ores. Minerals Engineering. 2001, 14(2): 197-203
- [75] Paula Bacelar-Nicolau, D. Barrie Johnson. Leaching of pyrite by Acidophilic Heterotrophic iron-oxidizing bacteria in pure and mixed cultures. Applied and Environmental Microbiology. 1999, 65(2): 585-590
- [76] D. B. Johnson, T. A. M. Bridge. Reduction of ferric iron by acidophilic heterotrophic bacteria: evidence for constitutive and inducible enzyme systems in *Acidiphilium* spp[J]. Journal of Applied Microbiology. 2002, 92: 315-321
- [77] Wu. H. Y, Ting. Y. P, Metal extraction from municipal solid waste(MSW) incinerator fly ash-chemical leaching and fungal bioleaching. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38: 839-847
- [78] Klaus Bosecker. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews. 1997, 20: 591-604

- [79] Schippers A, Jozsa P. G, Sand W. Sulfur Chemistry in Bacterial Leaching of Pyrite. Appl[J]. Environ. Micro. 1996, 62(9): 3424-3431
- [80] E.Donati; C.Oliver; G.Curutchet.Reduction of chromium (VI) by the indirect action of Thiobacillus thio-parus. Braz. J. Chem. Eng. 2003, 20(1): 69-73
- [81] Sand W, Gehrke T, Hallmann R, et al. In Situ Bioleaching of Metal Sulfides: The Importance of Leptospirillum Ferrooxidans. In Biohydrometallurgical Technologies. Vol. I: Bioleaching Processes; United States. 1993: 15-27
- [82] Sand, W., Rohde, K., Sobotke, B.Evaluation of Leptospirillum ferrooxidans for leaching. Appl[J]. Environ. Microbiol. 1992, 58: 85-92
- [83] Rawling D E, Tributsch H, Hansford, G S. Reasons why Leptospirillum-like species rather than Thiobacillus ferrooxidans are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial process for the biooxidation of pyrite and related ores. Microbiology, 1999, 145: 5-13
- [84] K.Blight, D. E. Ralph, S. Thrugate.Pyrite surfaces after bio-leaching a mechanism for bio-oxidation. Hydrometallurgy. 2000, 58: 227-237
- [85] T.A.Fowler, P. R. Holmes, F. K. Crundwell. Mechanism of Pyrite Dissolution in the Presence of Thiobacillus ferrooxidans[J]. Applied and Environmental Microbiology. 1999, 65(7): 2987-2993
- [86] Gabriel da Silva.Kinetics and mechanism of the bacterial and ferric sulphate oxidation of galena.Hydrometallurgy2004,75:99-110
- [87] S.Y. Chen, J.G. Lin, Effect of substrate concentration on bioleaching of metal-contaminated sediment, J. Hazard. Mater. B82 (2001): 77-89
- [88] Wolfgang Sand, Tilman Gehrke, Peter-Georg. Jozsa, et al. (Bio) chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. Hydrometallurgy. 2001, 59: 159-175
- [89] Fowler, T. A., Holmes, P. R. , Crundwell, F. K.On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of Thiobacillus ferrooxidans[J]. Hydrometallurgy 2001, 59: 257-270
- [90] Helmut Tributsch.Direct versus indirect bioleaching[J].Hydrometallurgy. 2001, 59: 177-185
- [91] Fowler T. A, Holmes P. R, Crundwell F.K.The mechanism of bacterial leaching of pyrite by Thiobacillus ferrooxidans[J]. Appl.Environ.Microbiol.1999,65:2987-2993
- [92] Guangji Zhang, Zhaoheng Fang.The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite[J]. Hydrometallurgy. 2005, 80: 59-66
- [93] Rohwerder, T, Gehrke, T, Kinzler, K, et al. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation.Appl[J]. Microbiol Biotechnol, 2003, 63: 239-248
- [94] Olson G J, Brierley J .A, Brierley C. L. Bioleaching review part B:progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. Appl Microbiol Biotechnol. 2003, 63: 249-25
- [95] Sand W. , Gerle T., Hallman R, et al. sulphur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism: a critical evaluation of bacterial leaching.Applied Microbiology and Biotechnology. 2001, 43 (6): 961-966

- [96] Schippers. A, Wolfgang.S.Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(1): 319-321
- [97] Jose A, Rojas-Chapana, Michael G, et al.The path of sulfur during the bio-oxidation of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Fuel, 1996, 75(8): 923-930
- [98] Rohwerder T, Sand W. The sulfane sulfur of per sulfides is the actual substrate of the sulfur-oxidizing enzymes from *Acidithiobacillus* and *Acidiphillum* spp[J]. Microbiology. 2003,149: 1699-1709
- [99] A. Schippers, W. Sand., Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulphur[J]. Appl.Environ. Microbiol. 1999, 65(1): 319-321
- [100] Tyagi R D, Blais J F, Auclair J C, et al. Bacterial leaching of toxic metals from municipal sludge: influence of sludge characteristics[J]. Water environment Research. 1993, 65(3): 196-204
- [101] 许晓路, 申秀英.污泥中金属的生物沥滤处理.中国给水排水[J]. 2000, 16(3): 54-56
- [102] R.D.Tyagi, J.F.Blais, N.Meunier, et al.Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching-effect of sludge solids concentration[J]. Wat. Res. 1997, 31(1): 105-118
- [103] Ayumi Ito, Teruyuki Umita, Jiro aizawa, et al. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate[J]. Wat. Res. 2000, 34(3): 751-758
- [104] Chen S. Y, Lin J.G. Bioleaching of heavy metals from livestock sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of sludge solids concentration Chemosphere, 2004, 54(3): 283-289
- [105] 赵一德, 张鹏, 吴志超. 生物沥滤去除污泥中的重金属[J]. 环境工程, 2002, 20(1): 47-50
- [106] 吴烈, 潘志平. 含重金属离子废水的生物处理[J]. 中国给水排水. 2001, 17(10): 31-34
- [107] Benmoussa H, Tyagi R. D, Campbell P.G.C. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching using an internal loop reactor[J]. Water Research, 1997, 31(10): 2638-2654
- [108] R.D.Tyagi, N. Meunier, J. F. Blais Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching-effect of temperature [J]. Applied Microbiology and Biotechnology .1996, 46(4): 422-431
- [109] Tyagi R D, Sreekrishnan T R, Blais J F, et al. Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge: temperature effect[J]. Wat Res. 1994, 28: 2367-2375
- [110] J. F.Blais, Tyagi R D, Auclair J C. Bioleaching of Metals from sewage sludge: Effect of Temperature [J]. Water Research, 1993, 27(1): 111-120
- [111] 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠. 生物淋滤技术在去除污泥中重金属的应用[J]. 生态学报. 2002, 22(1): 125-133
- [112] Jain D. K, Tyafi R.D. Bacterial leaching of heavy metal from anaerobic sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria[J]. Enzym.Microb Technol, 1992, 14: 376-383
- [113] Liu, M S; Branion, R M R; Duncan, D W. The Effects of Ferrous Iron, Dissolved Oxygen, and Inert Solids Concentrations on the Growth of *Thiobacillus Ferrooxidans*. Can. J. Chem. Eng, 1988, 66(3): 445-451
- [114] Meknassi Y.F, Tyagi R.D, Narasiah K.S, et al. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration[J]. Process Biochemistry, 2000, 36: 263-273

- [115] Holugue L, Herrera L, Phillips OM, et al. CO<sub>2</sub> fixation by mineral-leaching bacteria :characteristics of the ribulose biphosphate carboxylase-oxygenase of *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 1987, 9: 497-505
- [116] J. Haddadin, D. Morin, P. Ollivier and M. Fick. Effect of different carbon dioxide concentrations on ferrous iron and pyrite oxidation by a mixed culture of iron and/or sulfur-oxidizing bacteria[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1993, 15(10): 832-841
- [117] L.C. Chan, X.Y. Gu, J. W. C. Wong. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria[J]. *Advances in Environmental Research*. 2003, 7(3): 603-607
- [118] E. Donati, G. Curutchet, C. Pogliani, et al. Bioleaching of Covellite Using Pure and Mixed Cultures of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*[J]. *Process Biochemistry*. 1996, 31(2): 129-134
- [119] Qiu. M.Q, Xiong S. Y, Zhang W. M. Efficacy of chalcopyrite bioleaching using a pure and a mixed bacterium[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2006, 13(1): 7-10
- [120] Jain D. K, Tyagi R. D. Bacterial leaching of heavy metal from anaerobic sewage sludge by sulfur oxidizing bacteria[J]. *Enzym. Microb Technol*, 1992, 14: 376-383
- [121] TR Sreekrishnan, RD Tyagi, JF Blais. Kinetics of Heavy Metal Bioleaching from Sewage Sludge-I. Effects of Process Parameters[J]. *Water research*. 1993, 27(11): 1641-1651
- [122] Wong J. W. C, Xiang L, Chan L. C. pH Requirement for the Bioleaching of Heavy Metals from Anaerobically Digested . Wastewater Sludge Water, Air, & Soil Pollution, 2002, 138(1-4): 25-35
- [123] 华玉妹, 陈英旭, 田光明. 初始 pH 值对污泥中重金属生物沥滤的影响[J]. *农业环境科学学报*. 2006, 25(1): 128-131
- [124] Chen Y. S, Lin J.G. Bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an air-lift bioreactor: effects of sulfur concentration *Water Research*, 2004, 38: 3205-3214
- [125] Jenkins R.L., Scheybeler B. J, Smith M.L. Metals removal and recovery from municipal sludge[J], *JWPC*, 1981, 53 (1): 25-32
- [126] Tessier A, Campell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51: 844-851.
- [127] 全国农业技术推广中心. 中国有机肥料养分志[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [128] 周立祥, 周顺桂. 污泥洁净化与再生利用新技术—微生物淋滤技术[C]. 污泥处理处置技术与装备国际研讨会, 2003, 121-128
- [129] Lizama H M, Suzuki L. Synergistic competitive inhibition of ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* by increasing concentration .of ferric iron and cells [J]. *Appl. Environ Microbiol*. 1989, 55(5): 2588-2591
- [130] Gabriel Meruane, Tomás Vargas .Bacterial oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the pH range 2.5–7.0[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 71: 149-158

- [131] Couillard, D. , chartier, M. and Mercier, G, Optimisation de la solubilization biologique des metaux lourds dans les boues aerobies en mode cuvee, Rapport Scientifique No.348, INRS-Eau, Universite du Quebec, 1999, pp. 212
- [132] J. W. C. WONG, L.XIANG and L. C. CHAN. pH Requirement for the Bioleaching of Heavy Metals from Anaerobically Digested Wastewater Sludge[J]. Water,Air, & Soil Pollution. 2002, 138: 1-4, 25 -35
- [133] Jain D. K, Tyafi R. D, Bacterial leaching of heavy metal from anaerobic sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria[J]. Enzym. Microb Technol, 1992, 14: 376-383
- [134] MODAK JMNATARAJAN K A. Biosorption of metals using nonliving biomass: A review[J]. Minemls and Metallurgical Processing 1995, (12): 189-196
- [135] Kyle MA, McClintock SA.The availability phosphorus in municipal wastewater sludge as a function of the phosphorus removal process and sludge treatment method[J]. Water Environment Research.1995, 67: 282-289
- [136] 和苗苗, 俞一统, 华玉妹, 等. 生物淋滤法对污泥中 Cu、Zn 的去除效果及污泥养分损失研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1359-1364
- [137] 刘文新, 栾兆昆, 汤鸿霄. 乐安江沉积物中金属污染的潜在生态风险偏评价[J]. 生态学报, 1999, 19(2): 206-211
- [138] 李章平, 陈玉成, 扬学春, 等. 重庆市主城区土壤重金属的潜在生态危害评价[J]. 西南农业大学学报(自然科学版). 2006, 28(2): 227-230
- [139] 单丽丽, 袁旭音, 茅昌平, 等. 长江下游不同源沉积物中重金属特征及生态风险[J]. 环境科学. 2008. 29(9): 2399-2404
- [140] 任福民, 周玉松, 牛牧晨, 等. 污泥中重金属特征分析和生态风险评价[J]. 北京交通大学学报. 2007, 31(1): 102-105
- [141] Hakanson Lars. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14: 975-1001
- [142] 李莲芳, 曾希柏, 李国学, 等. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价[J]. 环境科学学报. 2007, 27(2): 289-297
- [143] 广西环境保护科研所. 广西壮族自治区土壤环境背景值图集[M]. 成都地图出版社. 1992. 6

## 个人简介

林华，男，1984年6月生，广西荔浦人，2002年9月至2006年7月在桂林工学院就读本科，环境工程专业，获工学学士学位。2006年9月至2009年7月在桂林理工大学攻读硕士，环境工程专业。

### 1. 三年来参加的主要科研项目

- (1) 国家自然科学基金项目“李氏禾对铬的超富集特征及机制研究”(40663002);
- (2) 广西科学基金项目“生物法去除污泥中重金属的机理及关键技术研究”(编号: 桂科青 0542008);

### 2. 三年来参加的主要工程项目

- (1) 桂林市冲口垃圾填埋场渗滤液应急处理工程的设计、调试与运行;
- (2) 参与编制《广西荔浦生态县建设规划》、《广西临桂生态县建设规划》;
- (3) 参与《桂林永福德佳纛丝有限公司生丝生产项目环境影响报告书》、《桂林微邦生物技术有限公司酶工程生产魔芋甘露低聚糖产业化项目环境影响报告书》等十数个环评报告的编制。

### 3. 已发表的学术论文

- (1) 林华, 黄明, 许立巍, 等. 含氰含铬电镀废水的分类处理工程实例[J]. 工业水处理. (已录用)
- (2) 黄明, 林华, 张学洪, 等. 施肥对大白菜吸收电镀污染土壤中重金属的影响[J]. 生态与农村环境学报. (已录用)