

文章编号:1006-2467(2003)05-0801-04

## 污泥中重金属的生物沥滤及其机理分析

朱南文<sup>1</sup>, 蔡春光<sup>1</sup>, 吴志超<sup>2</sup>, 道路<sup>3</sup>, 张乐华<sup>1</sup>, 高廷耀<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;  
3. 镇江环境保护局, 镇江 212001)

**摘要:**为解决污泥农用的主要障碍之一——污泥中重金属含量超标的问题,采用生物法对污泥中的重金属沥滤进行了研究.试验结果表明,在土著硫杆菌的作用下,可使污泥中的Cu、Zn、Cd、Cr、Ni、Pb分别有77.7%、80.3%、54.1%、38.5%、71.6%和26.4%溶出;而硫氧化成硫酸可使污泥中的总大肠菌群大量减少.污泥经生物沥滤后,其重金属含量大大低于污泥农用质量标准.

**关键词:**重金属;硫杆菌;生物沥滤;总大肠菌群;污泥

**中图分类号:** X 799.3 **文献标识码:** A

## Fate of Heavy Metals in the Bioleaching of Municipal Sewage Sludge and Its Mechanism Analysis

ZHU Nan-wen<sup>1</sup>, CAI Chun-guang<sup>1</sup>, WU Zhi-chao<sup>2</sup>  
DAO Lu<sup>3</sup>, ZHANG Le-hua<sup>1</sup>, GAO Tin-yao<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Eng., Shanghai Jiaotong Univ., Shanghai 200240, China;  
2. School of Environmental Science and Eng., Tongji Univ., Shanghai 200092;  
3. Zhenjiang Environmental Protection Bureau, Zhenjiang 212001)

**Abstract:** In order to solve the problem that high concentration of heavy metals in wastewater sludge limit the application of the sludge on agricultural land, an experiment for metals bioleaching by indigenous sulfur-oxidizing bacteria present in sludge was conducted and evaluated. It was found that the heavy metals solubilization results reach 77.7%, 80.3%, 54.1%, 38.5%, 71.6% and 26.4% for Cu, Zn, Cd, Cr, Ni and Pb respectively, and the sulfate, as a result of sulfur oxidation by indigenous thiobacilli of sludge, allows a considerable reduction in the total coliforms.

**Key words:** heavy metals; thiobacilli; bioleaching; total coliforms; sewage sludge

城市污水厂每天都产生大量的污泥.污泥的处理处置需要大量的资金,从欧美工业发达国家的经验看,一个完善的污泥处理处置系统,其运行成本往往占了污水厂总运行成本的50%以上<sup>[1]</sup>.在我国,由于经济、技术等原因,已建成的300多家城市污水厂中绝大部分尚未建成系统、完整的生产性处理处

置装置,污泥的主要出路是将其适当浓缩后运往市郊处置,从而在病原体扩散、重金属污染及运输等环节管理上埋下隐患.目前在可行的农用、填埋、焚烧、湿式氧化、建材利用等几种处置办法中,污泥农用法颇受重视,如欧盟和美国已将其与焚烧一起作为未来污泥处置的主要手段来加以实施和应用<sup>[2]</sup>.

我国是发展中国家,又是农业大国,污泥农处置是一种符合国情的首选方法.但是依据污泥质量标准(GB4284-84),我国大多数城市污水厂污泥中,有1种或1种以上重金属含量超标<sup>[3]</sup>,上海11家城

收稿日期:2002-05-27

基金项目:上海市水务局资助项目

作者简介:朱南文(1968-),男,浙江武义人,副教授,博士,从事固体废弃物处理处置与水污染控制研究.

市污水厂的污泥中 Cu、Zn、Ni 重金属含量偏高<sup>[4]</sup>, 这些污泥都不适合在我国酸性农田土壤上使用。

为提高污泥农用的安全性, 扩大污泥农用使用面(不同类型土壤上应用)并减缓施用污泥的土壤中重金属的积累, 人们对氯化、螯合、酸化、生物沥滤等各种方法去除污泥中的重金属进行了研究<sup>[1]</sup>, 其中, 生物沥滤法因其成本低廉、沥滤效果好(能达到酸化沥滤相同的效果)、操作简单、工程化可能性大而倍受瞩目。从 20 世纪 70 年代以来, 尤其是进入 90 年代以来, 国外相关的报道逐渐增多<sup>[5-9]</sup>, 但主要偏向于有关工程学和毒性方面的研究, 有关机理方面的探讨较少。本文就生物法沥滤污泥中的重金属及其杀菌效果的有关机理展开初步研究。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验污泥

泥样取自曹阳污水厂离心机前的高位贮泥槽, 为初沉池和二沉池排放后混合并经重力浓缩 4~5 h 的污泥, 其基本性质和组分列于表 1。

表 1 泥样的基本性质和组分

Tab. 1 Characteristics of the tested sludge

pH	含固率/ %	挥发性悬 浮固体/%	重金属含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
			Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Ni
6.71	1.91	61.4	967.0	398.5	104.9	15.7	119.6	75.1

### 1.2 试验污泥的处理

**1.2.1 污泥的驯化** 取 1.5 L 污泥, 按 0.01 g/mL 的量投入硫磺粉, 充分混合后置于 2.5 L 硫酸瓶中, 进行连续曝气驯化培养 7 d 后, 污泥 pH 下降到 3.1, 此时的污泥即为试验所需的驯化污泥。

**1.2.2 泥样的处理** 由于上海城市污水厂污泥中 Cu、Zn 含量往往超过了酸性土壤上污泥质量标准(GB4248-84)中规定的重金属控制标准, 为了突出考察 Cu、Zn 的去除效果, 在 200 mL 试验泥样中以 200 mg/L (重金属/污泥) 的比例, 加入配制好的 CuSO<sub>4</sub> 和 ZnSO<sub>4</sub> 溶液, 并以 0.005 g/mL 的量加入元素硫。泥样在置入摇床(180 r/min, 28~30 °C)前, 按 φ=5% 的量加入驯化污泥。设置对照泥样(不加元素硫)。

### 1.3 分析测试

pH、氧化还原电位(ORP)采用 Mettler Toledo 生产的 320-S 型 pH 计测试; 重金属在上清液中的溶出采用 Varian 生产的 Spectr AA 220 测试(测上清液中重金属含量)。污泥中微生物及大肠菌群数量分别采用平板法和多管发酵法测试<sup>[10]</sup>。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 pH 值、ORP 随时间的变化

泥样 pH 和 ORP 的变化如图 1 所示。由图可见, 对照泥样的 pH、ORP 随曝气时间( $t_c$ )的延长都有所上升, 在开始的 1~3 d 增加较快, 第 3 天后接近最大值。

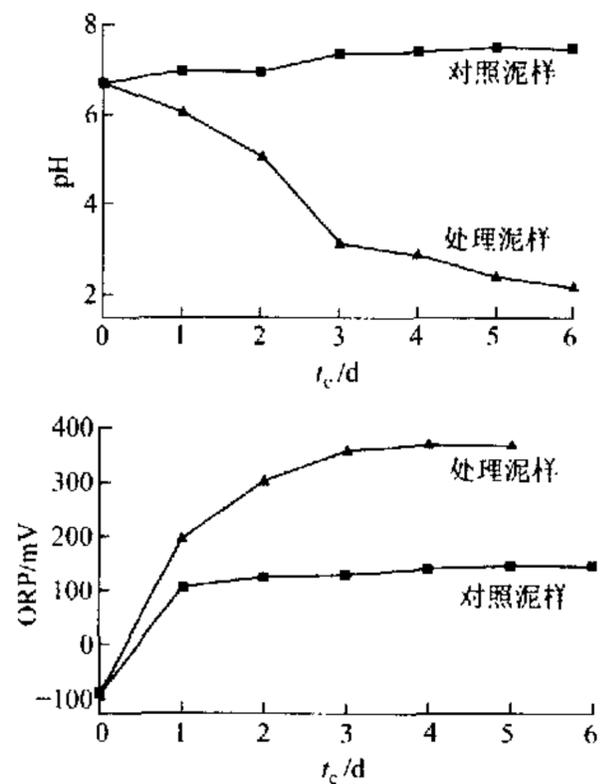


图 1 pH、ORP 随时间的变化

Fig. 1 Variation of pH, ORP with treatment time

pH 起初的增加, 可能是因为随曝气时间的延长, 污泥中的有机物氧化分解的量增加所致。有机物的氧化分解, 一方面产生 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 并产生一部分难降解的残余物质; 另一方面, 有机物降解过程中的产物(尤其是一些有机酸类)为微生物所利用, 形成新的细胞物质。有机物代谢的结果, 使污泥中的 pH 值有所升高, 但到一定值后, 由于代谢过程中产生的 CO<sub>2</sub> 及有机酸的均衡作用, 污泥 pH 值就稳定于一定的范围内。而 ORP 的上升, 则是因为有机物在好氧条件下的快速氧化分解所致。

但是, 当污泥中加入元素硫后(处理泥样), 污泥的 pH 值随曝气时间的延长, 大幅下降, 差异明显。由图 1 可见, 处理泥样 pH 到第 3 天迅速降至 3.14, 而 ORP 则从 -86 mV 升至接近最大值 374 mV 的水平。随后, pH、ORP 的变化趋缓, 培养 6 d 后, 处理泥样的 pH 值降至 2.18, 而 ORP 则已达到曲线峰值。处理泥样中 pH、ORP 这种变化的原因可能在于, 硫杆菌群以硫为基质, 进行代谢繁殖, 同时将元素硫和与重金属(这部分重金属约占污泥中重金属总量的 70%)处于化合态的硫转化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 从而

导致 pH 的下降和 ORP 的上升. 由于 pH 的下降和代谢产物的积累, 硫杆菌的代谢作用在 pH 值降至一定程度后其变化趋势逐渐趋缓, 引起元素硫氧化和  $H_2SO_4$  的形成速率下降, ORP 的变化随之转慢.

## 2.2 微生物数量随时间的变化

这里的微生物数量是指细菌总数和大肠菌群总数, 图 2 是其随曝气时间增加的变化曲线, 其中大肠菌群的单位以干泥为基准.

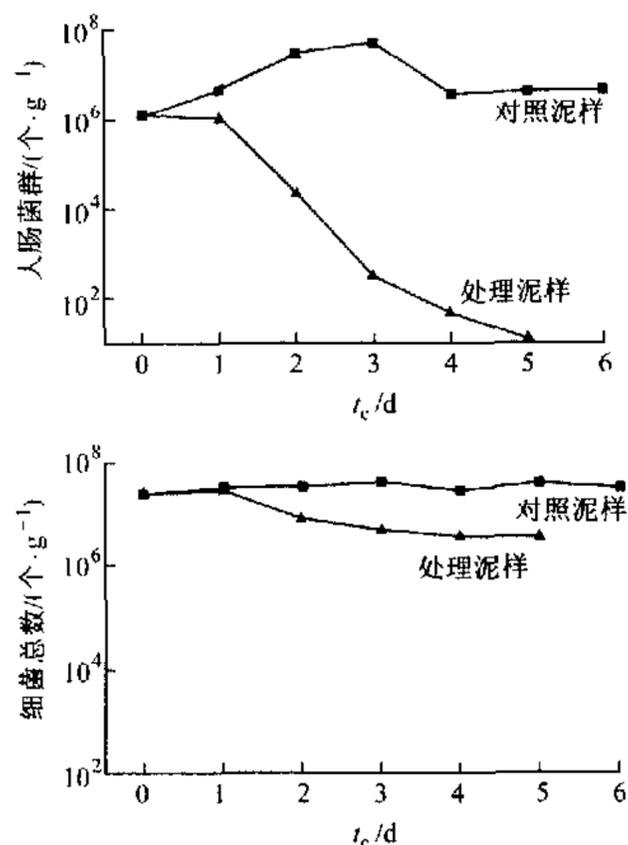


图 2 微生物数量随时间的变化

g. 2 Variation of the amount of microorganisms with treatment time

由图 2 可见, 在不添加基质的曝气处理中, 污泥的细菌总数及大肠菌群总数变化不明显, 即仅仅对污泥进行短期的曝气好氧消化处理可能对污泥中的病原体及其他微生物并无杀灭作用. 污泥中病原体及其他微生物在曝气过程中, 一方面利用了污泥分解的有机质进行代谢生长; 另一方面, 也随着自身的代谢而消亡. 在污泥中可供利用的养分尚还充足的情况下, 病原体和其他微生物按自身的规律进行消长. 而在添加了基质的泥样处理中, 大肠杆菌在曝气 3 d 后, 数量明显减少, 到第 4 天, 已基本消亡(每 mL 污泥所含的大肠菌总数在 10 个以下即可认为污泥已消毒彻底). 大肠菌群数目减少可能是由于硫酸根离子浓度升高对其产生了生理毒害作用, 而低 pH 值环境可能仅对大肠杆菌活性起抑制作用. 细菌总数之所以没有改变, 是因为细菌中主要的种属类群能免于高硫酸根离子的毒害, 污泥所能达到的低 pH 环境仅仅抑制了一些种属的活性, 而某些对

硫酸盐敏感的种属的消亡, 由于细菌种属构成的复杂性并未对细菌总量构成根本性的影响. 因此, 当进行稀释培养计数时, pH 值对细菌的抑制状态即被解除, 于是在计数过程中即可得到其总量.

## 2.3 重金属含量随曝气时间的变化

污泥中常见的重金属主要有 6 种, 即 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb、Ni. 污泥农用质量标准中限制的另两种有毒有害物 Hg、As 的含量一般很低<sup>[11]</sup>. 上海市污水厂污泥中, 其状况也是如此<sup>[1]</sup>. 因此, 本文仅以 6 种主要的重金属为沥滤考察指标.

图 3 为重金属随曝气时间的变化曲线. 由图 3 可见, 污泥连续曝气 6 d 后, 其中的重金属除 Pb 外, 都有了较大程度的去除. 其中, Cu、Zn、Cd、Ni 的去除率分别为 77.7%、80.3%、54.1% 和 71.6%. 这些重金属的滤出, 一方面可能是硫杆菌直接代谢金属硫化物; 另一方面可能是硫杆菌利用基质元素硫形成硫酸而降低了 pH 值的结果(此即为污泥酸化去除重金属的原理). 比较 pH 值与重金属的去除关系可以看出, pH 值变化与重金属的沥滤作用显然密切相关. 当 pH 值下降到 4.0 以下时, 污泥中的 Cu、Zn、Cd 开始明显减少(减少了近 30% 或以上); 而当 pH 值下降到 3.0 以下时, Cu、Zn、Cd 进一步明显地得到滤除(滤除了近 50% 或超过 50%), 此时, Cr、Ni 的滤除也开始比较明显地增加. 随着 pH 值的继续降低, 各种重金属在污泥中的含量继续减少, 但是直到 pH 值下降到 2.2 以下时, Cr、Ni 的滤除才有十分明显的增加. 这一结果表明, Cu、Zn、Cd 比较容易滤出, 在 pH=3.0 左右时即有比较好的去除效果, 而 Cr、Pb 则对 pH 的要求比较高, 甚至当 pH 值低于 2.2 时, 也只有小部分从污泥颗粒中溶出.

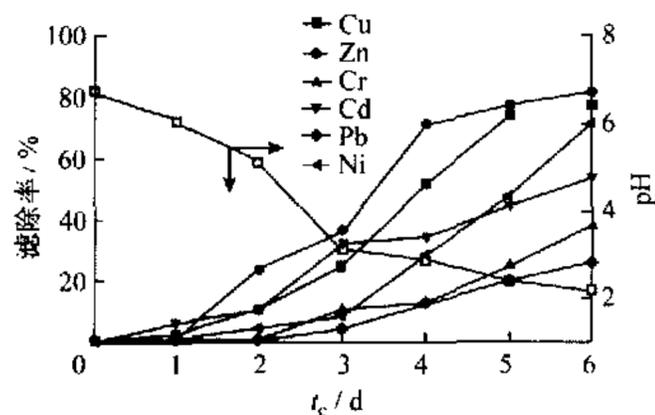


图 3 重金属含量随曝气时间的变化

Fig. 3 Variation of the metals content with treatment time

为了解图 3 培养过程中有机物分解对重金属在污泥中滞留的影响, 本试验在考察处理泥样重金属沥滤的过程中, 进行了对照处理, 在曝气的最后一天测定了泥样的重金属含量(数据未列出). 结果表明,

除 Zn 有 2.8% 的滤除外, 污泥中其他的重金属含量几乎没有改变. 由此可见, 在不添加能量基质的情况下, 曝气培养过程对污泥中的重金属几乎没有影响.

### 3 结 论

(1) 在以硫为生长基质的土著硫杆菌作用下, 可使污泥中 Cu、Zn、Cd、Cr、Ni、Pb 分别有 77.7%、80.3%、54.1%、38.5%、71.6% 和 26.4% 的溶出.

(2) 在重金属生物沥滤过程中, 污泥的 pH、ORP、大肠菌群数量都发生了较大改变, 细菌总数没有改变. pH 的改变对重金属的滤除有直接影响.

(3) 生物沥滤过程具有杀灭大肠菌群的功能, 污泥沥滤 6 d 后, 大肠菌群几乎被全部杀灭; 同时还具有明显的滤毒功能, 可使城市污泥在农用上较易超标的 Cu、Zn、Cd、Ni 得到较好地去除 (Cr、Pb 在污泥中的含量均较低), 达到了污泥农用的质量标准. 污泥经石灰中和后即可进行农用.

(4) 生物沥滤具有操作简单、成本较低的优点. 在设置有污泥好氧稳定设施的污水厂, 可直接将好氧消化池改为生物沥滤池.

#### 参考文献:

- [1] Tyagi R D, Blais J F, Suclair J C, *et al.* Bacterial leaching of toxic metals from municipal sludge: influence of sludge characteristics[J]. *Wat Environ Res*, 1993, 65(3): 196-204.
- [2] Matthews P. Sustainability in biosolids management [J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38(2): 97-102.
- [3] Wang Min Jiang. Land application of sewage sludge in China[J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 197: 149-160.
- [4] 朱南文. 城市污水厂污泥农用处置相关的处理技术的研究[D]. 上海: 同济大学, 2000.
- [5] 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]. *Water Research*, 2000, 34(3): 751-758.
- [6] Abdallah Shanableh, Pushpa Ginige. Impact of metals bioleaching on the nutrient value of biological nutrient removal biosolids[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 39(6): 175-181.
- [7] Meknessi F, Tyagi Y D, Narasiah S. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration [J]. *Progress Biochemistry*, 2000, 36: 263-273.
- [8] Renoux A Y, Tyagi R D, Réjean S. Assessment of toxicity reduction after metal removal in bioleached sewage sludge[J]. *Water Research*, 2001, 35(6): 1415-1424.
- [9] Xiang L, Chan L L, Wang J W C. Removal of heavy metal from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1-2): 283-287.
- [10] 贾金平, 陈兆娟, 张柳珍, 等. 电镀污泥氨浸提铬渣的物性评价及综合利用[J]. *上海交通大学学报*, 1996, 30(12): 95-98.
- JIA Jin-ping, CHEN Zhao-juan, ZHANG Liu-zhen, *et al.* The property of the sediment of ammonia soaked and Cr extracted electroplate sludge and its comprehensive utilization [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 1996, 30(12): 95-98.
- [11] Couillard D, Zhu S. Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge for agricultural application [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1992, 63: 67-80.

(上接第 800 页)

#### 参考文献:

- [1] Park S J, Kim C B, Kim C J, *et al.* Comfortable driving postures for Koreans[J]. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 2000, 26: 489-497.
- [2] Sato N, Kamada T, Miyake S, *et al.* Subjective mental workload in type A women [J]. *Industrial Ergonomics*, 1999, 24: 331-336.
- [3] Noguchi Y, Mochizuki M, Toyofuku K, *et al.* A primary study on quantitative evaluation of driver fatigue [A]. *Transaction of Society of Automotive Engineers of Japan*[C]. Japan: Society of Automotive Engineers of Japan, 1997. 111-115.
- [4] 焦 昆, 李增勇, 王成焘. 模拟驾驶过程中精神疲劳的试验分析[J]. *上海交通大学学报*, 2003, 37(1): 130-132.
- JIAO Kun, LI Zeng-yong, WANG Cheng tao. Experimental analysis for simulating mental fatigue in driving process[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2003, 37(1): 130-132.