

# SBR 工艺去除城市污泥中重金属的研究

黄明<sup>1,2</sup>, 何强<sup>1</sup>, 张学洪<sup>2</sup>, 朱义年<sup>2</sup>, 邹建<sup>1</sup>

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2. 桂林工学院 资源与环境工程系, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 以桂林市某城市污水处理厂二沉池的生污泥为培养介质、以硫酸亚铁为底物, 利用简化的 SBR 工艺对城市污泥中以氧化亚铁硫杆菌为主的沥滤微生物进行驯化培养, 研究了沥滤微生物对城市污泥中重金属的去除效果。结果表明, 在底物投配比为 10 g/L、污泥接种量为 30%、室温为 25 的条件下连续曝气运行 2 d, 对 Cu 和 Zn 的去除率达 78.3% 和 77.7%, 对 Cd 的去除率接近 99%。沥滤处理后污泥中的残余重金属含量符合污泥农用的国家标准。

**关键词:** SBR 工艺; 氧化亚铁硫杆菌; 重金属; 微生物沥滤

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)13-0090-04

## Research on Application of SBR Process in Heavy Metals Removal from Municipal Sludge

HUANG Ming<sup>1,2</sup>, HE Qiang<sup>1</sup>, ZHANG Xue-hong<sup>2</sup>, ZHU Yi-nian<sup>2</sup>, ZOU Jian<sup>1</sup>

(1. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Department of Resource and Environmental Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** The removal effects of heavy metals were studied by bioleaching microorganisms using the improved and simplified SBR process. In the domestication of bioleaching microorganisms, fresh sludge taken from a Guilin sewage treatment plant was used as the cultivating medium and ferrous sulfate was selected as the substrate for bioleaching. The results show that the removal rates of copper (Cu), zinc (Zn) and cadmium (Cd) are 78.3%, 77.7% and 99%, respectively, after two days of running the SBR. The reactor starts with the substrate dosage of 10 g/L and 30% inoculum concentration at the room temperature of 25. The concentrations of residual heavy metals fully meet the national criterion for agricultural usage after bioleaching.

**Key words:** SBR process; *thiobacillus ferrooxidans*; heavy metal; bioleaching

城市污水处理过程中产生的大量剩余污泥含有丰富的 N、P、K 及微量的氨基酸和多种植物生长所需的微量元素, 其资源化利用潜力巨大。但污泥中常含有一些有毒、有害的重金属元素, 若将其农用则

会使重金属元素在土壤中发生累积, 并经食物链的富集和传递对人体健康产生危害。因此, 污泥中高浓度重金属元素的存在成为制约污泥资源化利用技术推广的关键因素<sup>[1,2]</sup>。国内外众多学者就如何有

效去除污泥中的重金属所展开的研究表明,利用微生物去除污泥中重金属的方法较传统的化学方法处理成本低、去除效果明显<sup>[3-6]</sup>。笔者以广西桂林某污水厂的污泥为对象,采用简化的 SBR 工艺,对以氧化亚铁硫杆菌为主的沥滤微生物去除污泥中的重金属进行了试验研究,力图使污泥中重金属含量得到有效降低,以提高城市污泥后期资源化利用的安全性。

表 1 城市污泥中主要营养元素及重金属含量

Tab 1 Content of main nutrient element and heavy metals in municipal sludge

项目	pH	有机质含量 / %	TN / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	K <sub>2</sub> O / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	速效氮 / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	速效磷 / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	速效钾 / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)
数值	6.6	39.6	48.3	21.1	8.5	13.0	1.0	1.6
项目	Cu / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	Zn / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	Ni / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	Cd / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	Cr / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	Hg / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	As / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)	Pb / (mg · kg <sup>-1</sup> 干污泥)
数值	444.6	971.6	57.2	19.4	111.1	2.8	18.8	139.2
限制标准 (pH < 6.5)	250	500	100	5	600	5	75	300

1.2 试验方法

1.2.1 沥滤微生物的驯化

采用经 20% 硫酸预酸化的污泥 (pH = 4.0) 和未预酸化污泥作为沥滤微生物驯化的培养介质,并按不同投配比 (2、5、10、15、20 和 30 g/L) 向污泥中投加 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O,在室温 25 °C 条件下进行曝气培养。根据污泥 pH 值和 ORP 值变化情况以及 Fe<sup>2+</sup> 利用率来判断污泥的酸化程度,进而确定沥滤微生物驯化阶段的最佳底物投配比和驯化时间。

1.2.2 序批式生物沥滤反应器的运行

将驯化培养后的污泥作为 SBR 反应器启动的接种污泥。根据试验设计,按反应器进泥量的 5%、15%、30% 和 50% 进行接种,并以此确定各反应器的排水比为 1/1.05、1/1.15、1/1.3 和 1/1.5。将接种污泥注入反应器内至排放控制液面,同时将生活污水和底物在混合池内充分混合后送入 SBR 至工作液面,进行连续曝气培养。监测反应器内 pH、ORP、Fe<sup>2+</sup> 和污泥重金属浓度的变化情况,确定运行周期。反应器运行一个周期后按各设计排水比进行排泥,反应器中剩余污泥作为接种污泥参与下一周期的生物沥滤反应,主要工序为:投料 曝气反应 曝气排泥 投料,工艺流程如图 1 所示。

1 试验材料和方法

1.1 试验污泥

试验污泥取自广西桂林市某污水处理厂二沉池的生活污泥,污泥浓度为 15 ~ 20 g/L, pH 值为 6.5 ~ 7.0,污泥中含有氮、磷、钾及有机质和 Cu、Zn、Ni、Cd、Cr 等,其中 Cu、Zn 和 Cd 的含量均超过我国酸性 (pH < 6.5) 土壤施用污泥的农用标准。污泥中主要营养元素及重金属的含量见表 1。

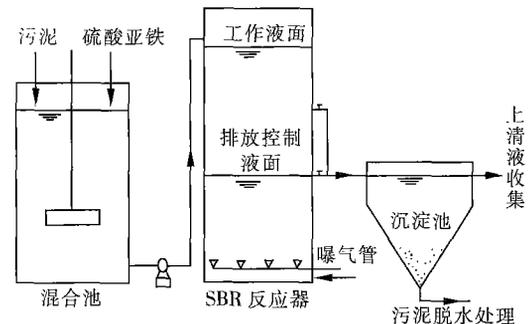


图 1 序批式生物沥滤法工艺流程

Fig 1 Flow chart of SBR for metal removal from municipal sludge by bioleaching

1.2.3 测试项目及方法

pH 和 ORP 值采用精密 pHs-3c 型 pH 仪测定; Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定; 沉淀污泥取出后在低温水浴烘干,碾磨至 100 目后用湿式混合酸剂法 (HCl + HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>) 进行消解,采用 PE-AAAnalyst700 型原子吸收光谱仪测定消解液中重金属浓度。

2 结果与讨论

2.1 沥滤微生物驯化条件的优化

为确定沥滤微生物驯化培养的最佳底物投配比和污泥预处理条件,采用生活污水和预酸化污泥作为培养介质,然后按不同底物投配比 (2、5、10、15、20

和 30 g/L)加入硫酸亚铁进行连续曝气培养。

试验结果表明,采用预酸化污泥进行沥滤微生物驯化培养的前 3 d,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,使得各反应器内污泥的 pH 值均下降缓慢,ORP 值变化也不大。驯化培养 3 d 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  $\text{Fe}^{3+}$ ,而  $\text{Fe}^{3+}$ 迅速发生一系列复杂的水解反应,其产酸速度大于体系的耗酸速度,致使污泥的 pH 值快速下降。随着底物的消耗,污泥中耗酸物质不断减少,当  $\text{Fe}^{3+}$ 水解产酸量与微生物氧化  $\text{Fe}^{2+}$ 的耗酸量达到平衡时,体系的 pH 值趋于稳定。随着驯化时间的延长,不同底物投配比对污泥酸化的影响逐渐显著:当底物投配比为 2 g/L 时,反应器内  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度较低,其产酸量不足,导致污泥无法继续酸化,5 d 后 pH 值达到最低(约 3.25),此后又缓慢上升;当底物投配比 > 5 g/L 时驯化培养 6 d 后污泥的 pH 值趋于稳定,并达到各自的最低值,同时 ORP 值接近各自的最高值,此时可认定污泥中氧化亚铁硫杆菌已形成优势种属。污泥最终 pH 和 ORP 值表明,底物投配比大的污泥产酸量大,能使污泥 pH 值降至 2.0,ORP 值提高至 550 mV。

同样条件下以未预酸化处理的生污泥作为沥滤微生物的驯化培养介质,其结果表明,底物投配比为 2 g/L 时无法满足微生物生长需要,污泥的 pH 值较高(约 5.5);当底物投配比为 5 g/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,使污泥的 pH 值很快降至 3.0,ORP 值升至 250 mV,此后  $\text{Fe}^{2+}$ 的减少使污泥中的  $\text{H}^+$ 发生亏耗,pH 值逐渐上升至 3.7,同时 ORP 值也在缓慢下降。当底物投配比 > 10 g/L 时,污泥的产酸量大于体系的耗酸量,5 d 后其 pH < 2.5 且保持稳定状态,ORP 值在 450 ~ 550 mV。

由两种条件下沥滤微生物驯化的结果可知,只有当底物投配比达到 10 g/L 时,底物浓度才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 2.0 ~ 2.5,略高于其他文献报道的最低 pH 值<sup>[7,8]</sup>。但采用未预酸化污泥进行驯化培养能节省耗酸费用,避免投酸使污泥酸碱度发生剧烈变化,并可缩短微生物适应时间。因此,在底物投配比为 10 g/L 时,以未预酸化的生污泥作为培养介质进行 6 d 的驯化可使污泥中的沥滤微生物形成优势种属。

## 2.2 污泥接种量对其酸化速度的影响

以驯化培养的酸化污泥作为接种污泥,预先将生污泥与底物按投配比为 10 g/L 充分混合后送入各反应器,考察接种污泥量(5%、15%、30%、50%)对污泥酸化速度的影响。结果如图 2 所示。

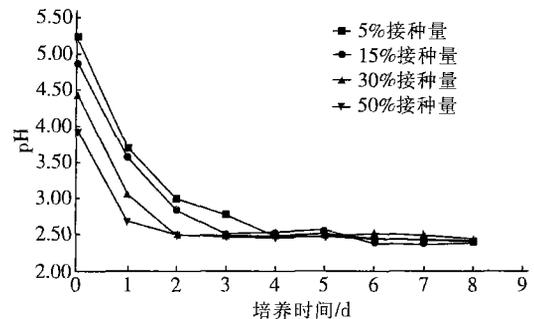


图 2 不同接种量时污泥 pH 值变化

Fig 2 Variation of pH value with different inoculum concentration

生污泥与接种污泥(接种量分别为 5%、15%、30%、50%)在曝气作用下混合均匀后其 pH 值分别为 5.21、4.86、4.41 和 3.93,ORP 值为 121、136、170 和 206 mV。由图 2 可知,各反应器的 pH 值在第一天迅速下降,2 d 后接种量为 30%和 50%的污泥 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 天其 pH 值也达到了 2.5。这是由于生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迅速地转变为三价铁离子,进而发生水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或黄铁矾  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ ,并释放大量  $\text{H}^+$ 使污泥酸化。此外,对 ORP 值的监测结果显示,接种量大的污泥 ORP 初始值和稳定值较接种量小的高。

该处理工艺运行后不涉及投加接种污泥的电耗成本,因此为了使污泥获得最快的酸化速度和最大的单批处理污泥量,选用 30%的接种污泥量较为合适。

## 2.3 污泥接种量对重金属去除效果的影响

定期从反应器内取泥,经泥水分离后测定污泥中重金属元素(Cu、Zn 和 Cd)浓度的变化情况,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,运行第一天,接种量为 5%、15%的污泥中 Cu 的含量已达到污泥农用标准(其去除率 > 43.8%的达标去除率),运行至第 2 天则 4 组反应器中对 Cu 的去除率均大于达标去除率;污泥接种量对 Zn 去除效果的影响较小,4 组反应器中 Zn 的浓度都能在系统运行第 1 天达到预定效果,去

除率 >48.5% 的达标去除率;而 Cd 只有在接种量为 50% 时,才能在第一天达到预定处理效果。反应器运行 2 d 后,接种量为 5%、15%、30% 和 50% 的污泥中 Cu、Zn 和 Cd 均得到有效去除,其去除率均超过各自的达标去除率(43.8%、48.5% 和 75.6%);4 d 后对 Cu、Zn、Cd 的去除率达到最高值,分别为 78.3%、77.7% 和 99%,其中以对 Cd 的去除效果最好。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,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。

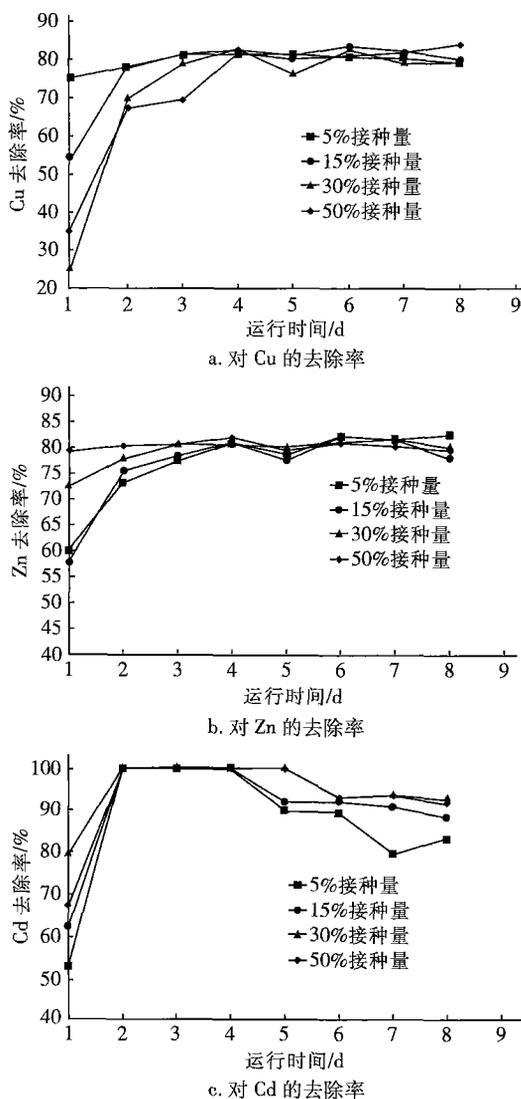


图 3 不同接种量下对 Cu、Zn、Cd 的去除效果  
Fig 3 Removal effect of Cu, Zn and Cd with different inoculum concentration

### 3 结论

利用桂林市某污水处理厂二沉池的生污泥作为介质,直接投加硫酸亚铁进行沥滤微生物的驯化培养,在底物投配比为 10 g/L 时,经过 6 d 的曝气培养可使沥滤微生物得到有效增殖,污泥的最终 pH 值和 ORP 值分别为 2.5 和 450 mV。

对 SBR 反应器的传统运行工艺进行改进,简化其运行工序为进料、曝气反应和曝气排泥 3 个阶段,并按 30% 的污泥接种量设计排水比为 1/1.3,连续运行 2 d 即可使污泥中超标元素 Cu 和 Zn 的去除率达到 78.3% 和 77.7%,对 Cd 的去除率接近 99%。

### 参考文献:

- [1] 王新,陈涛,梁仁禄. 污泥土地利用对农作物及土壤的影响研究[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 163 - 166
- [2] Krishan C J, Rainer G J, Markur R. Different sources of heavy metals and their long-term effects on soil microbial properties[J]. Bio Fertil Soils, 2001, 34: 241 - 247.
- [3] Arap L C, Erdinciler A, Onay T T. Heavy metal removal from wastewater and leachate co-treatment sludge by sulfur oxidizing bacteria[J]. Water Sci Technol, 2001, 44(10): 53 - 58
- [4] 周顺桂,周立祥,方迪,等. 黄铁矿与硫粉配合提高污泥重金属的淋滤效果[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 110 - 114.
- [5] 沈镭,张太平,贾晓珊. 利用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌去除污泥中重金属的研究[J]. 中山大学学报, 2005, 44(2): 111 - 115.
- [6] Solisio C, Lodi A, Veglio F. Bioleaching of zinc and aluminium from industrial waste sludges by means of Thiobacillus ferrooxidans[J]. Waste Manage, 2002, 22(6): 667 - 675.
- [7] Chen Y S, Sun Q J, Chen J, et al. Research on technology of bio-sorption of heavy metal[J]. Adv Environ Sci, 1997, 6: 34 - 43.
- [8] Wong J W C, Xiang L, Chan L C. pH requirement for the bioleaching of heavy metals from anaerobically digested wastewater sludge[J]. Water Air Soil Pollut, 2002, 138(1 - 4): 25 - 35.

电话: (023) 65120772

E-mail: huangriyue@163.com

收稿日期: 2006 - 03 - 20