

污泥用作渗透性反应壁填料的可行性研究

张虎元¹, 王宝², 董兴玲², 范志明², 鞠圆圆²

(1. 兰州大学西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 兰州 730000; 2. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘要: 渗透性反应壁(permeable reactive barrier, PRB) 现已被广泛用来治理酸性采矿废水。寻求高效的有机反应填料是运用渗透性反应壁技术的关键。采用批式吸附实验和批式微生物培养实验研究了城市污水处理厂的消化污泥作为渗透性反应壁有机填料的可行性。批式吸附实验结果表明, 污泥对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 具有较强的吸附能力, 最大吸附量分别为 $13.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在批式微生物培养实验中, SO_4^{2-} 浓度从实验初期 $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右下降到结束时的 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 去除率为 $60\% \sim 70\%$; Fe 和重金属污染物(Zn、Cd)都得到了完全去除。结果表明, 污泥是一种合适的渗透性反应壁填料。

关键词: 酸性采矿废水; 渗透性反应壁; 污泥; 填料; 重金属

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)05-1280-07

Feasibility of Sewage Sludge Used as Filling Material in Permeable Reactive Barrier

ZHANG Hu-yuan¹, WANG Bao², DONG Xing-ling², FAN Zhi-ming², JU Yuan-yuan²

(1. Key Laboratory of Mechanics on Western Disaster and Environment in Western China, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. College of Resource and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Permeable reactive barriers (PRB) have been used widely as an alternative technique to treatment of acid mine drainage (AMD). Selection of the appropriate filling materials is the most important procedure to application of this treatment. Batch adsorption tests and bacteria culture batch tests were conducted to assess the possibility of sewage sludge served as filling material for PRB. Results from batch adsorption tests showed that the maximum adsorption capacities of the sewage sludge were $13.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Zn^{2+}) and $15.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Cd^{2+}). Bacteria culture batch tests indicated that SO_4^{2-} concentrations in reactors decreased from initial concentrations of $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to below $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Sulfate removal efficiency ranged from 60% to 70% . Fe and heavy metals, including Zn and Cd, were removed completely in two reactors. This study suggested that sewage sludge is a suitable filling material for PRB.

Key words: acid mine drainage (AMD); permeable reactive barrier (PRB); sewage sludge; filling material; heavy metals

采矿、选矿过程中所产生的尾矿砂等废弃物,除了少量得到资源化利用以外,其余绝大部分都是通过尾矿库进行处置。采矿废弃物中一般都含有大量的硫化矿物(主要是 FeS_2),在与空气、水相接触后会产生酸性采矿废水(acid mine drainage, AMD)^[1, 2]。图1是酸性采矿废水产生的示意图。由于尾矿砂中硫化矿物的氧化,尾矿库顶部形成酸性空隙液,在降水的带动下进入含水层形成地下污染羽。由于受到尾矿库内部未氧化尾矿砂和含水层中矿物的中和作用,污染羽一般呈弱酸性($4.0 < \text{pH} < 7.0$),所含重金属离子的量并不高。但在污染羽排泄到地表后,其中所含 Fe^{2+} 会被氧化为 Fe^{3+} ,并产生了大量的酸,导致排出水的 pH 迅速下降。pH 的降低增加了重金属离子的溶解度,最终形成了含有大量硫酸盐、Fe 和重金属(Zn、Cd 等)污染物的酸性采矿废水,对矿区周围的地表和地下水环境造成严重的污染。

传统的处理 AMD 方法是中和法,通过向酸性采矿废水中投加石灰等碱性物质提高其 pH,使重金属离子沉淀^[4]。这种处理方法不仅费用高,而且会产生大量的 CaSO_4 和重金属氢氧化物沉淀,造成严重的二次污染。

生物还原硫酸盐技术被认为是处理 AMD 的重要方法^[5, 6]。在厌氧条件下,硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacterial, SRB)代谢氧化有机物,通过电子传递体系将氧化有机物产生的电子传递给 SO_4^{2-} ,使其还原产生 H_2S 。而 H_2S 可以与 AMD 中的重金属离子反应生成重金属硫化物沉淀。该反应过程可以通过以下 2 个反应方程表示:



收稿日期:2009-06-29;修订日期:2009-11-05

基金项目:国家自然科学基金项目(50678075)

作者简介:张虎元(1963~),男,教授,主要研究方向为环境岩土工程, E-mail: zhanghuyuan@lzu.edu.cn

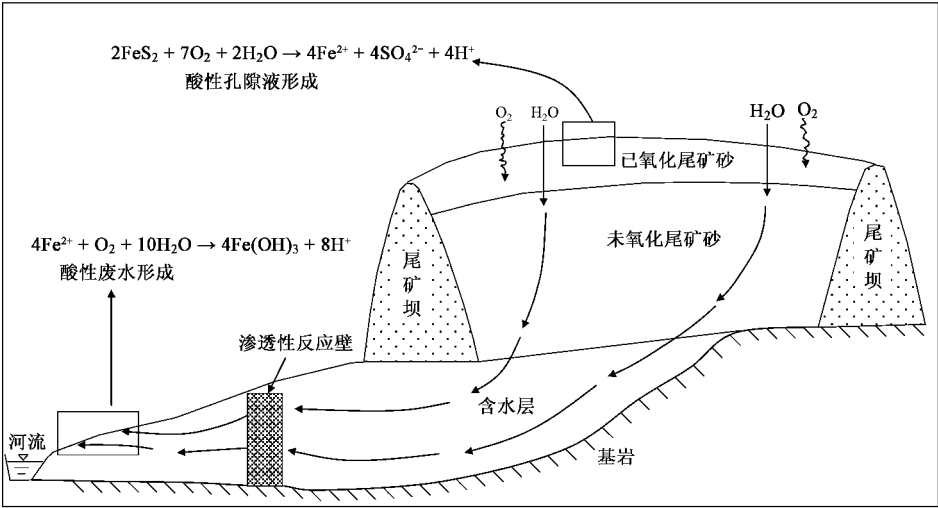


图1 尾矿堆及酸性废水形成示意(根据文献[3]修改)
Fig.1 Schematic diagram of an tailing impoundment and formation of AMD

反应(1)中 CH_2O 代表有机物;反应(2)中 Me^{2+} 代表重金属离子. 反应(1)中产生的 HCO_3^- 还可以消耗 AMD 中的 H^+ , 有利于提高 AMD 的 pH 值^[7].

近年来,PRB 技术被广泛应用于酸性采矿废水的治理^[8~12],其基本原理就是利用生物还原硫酸盐,通过在污染羽的流经路径设置反应区,在反应区投加有机物,强化硫酸盐还原菌的代谢活动,还原 SO_4^{2-} 产生 H_2S ;利用 H_2S 与重金属离子反应生成硫化物沉淀,降低污染羽中重金属离子和 SO_4^{2-} 的浓度. PRB 一般设置在污染羽进入地表以前(如图1),属于治理 AMD 污染的前端技术措施.

能否找到来源充足、费用低廉的有机填料,是 PRB 技术成功应用的关键. 大量研究表明,树叶、锯末和一些农业废弃物都是 PRB 良好的有机填料^[10]. Neculita 等^[13]对多种有机废弃物作为 PRB 填料的可行性进行了比较. 城市生活污水处理厂的消化污泥中含有大量可供微生物代谢的有机物,如果能将污泥作为 PRB 的有机填料,不仅解决了 PRB 有机反应填料的来源问题,还为污泥的资源化利用找到了新的途径. 本研究通过批式吸附实验和批式微生物培养实验,探讨了城市污水处理厂消化污泥作为 PRB 有机填料的可行性.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用消化污泥取自兰州大学榆中校区生活污水处理厂. 污泥取样后,立即测定其基本物理、化学性质(如表1). 将污泥置于室内自然风干,并过

0.5 mm 筛,去除其中的树叶等杂物,供实验使用.

表1 实验用污泥基本物理和化学性质
Table 1 Physical & chemical property of sewage sludge

基本性质	数值	基本性质	数值	基本性质	数值
含水率/%	50.80	TOC/%	12.80	Fe_2O_3 /%	6.86
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.20	$\text{Zn}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	650.00	$\text{CaO}/\%$	7.14
pH(污泥:水=1:1)	8.03	$\text{Cd}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.75	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	2.02
$\text{CEC}/\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$	0.37	$\text{SiO}_2/\%$	37.47	$\text{K}_2\text{O}/\%$	1.37
有机质含量/%	27.84	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	11.52	$\text{MgO}/\%$	1.86

1.2 实验方法

1.2.1 批式吸附实验

称取过 0.075 mm 筛的风干污泥 2 g,置于 100 mL 的锥形瓶中. 用 ZnCl_2 、 CdCl_2 配制不同浓度(10~1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的重金属溶液. 向锥形瓶中加入 50 mL 不同浓度的重金属溶液,使固液比为 1:25. 将锥形瓶放置到水平振荡器上,振荡速度为 150 r/min,振荡时间为 24 h. 静置后,以 3 500 r/min 的速度离心 30 min,取上层清液过 0.45 μm 微孔过滤头后进行化学分析. 采用原子吸收分光光度法测定其中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度(日本日立,Hitachi 180-80 原子吸收分光光度计).

1.2.2 批式微生物培养实验

图2是实验所用反应器的示意图. 在抽滤瓶的橡胶塞上打通2个孔,并穿入PE塑料管. 一根塑料管用于持续通入氮气,以维持反应器内厌氧环境;另一根用于抽取悬液,进行化学分析. 在抽滤瓶中加入磁子,用来搅拌污泥悬液. 抽滤瓶的出口连接橡胶软管并通入水中,这样可以使抽滤瓶内维持一定的正压力,防止空气进入反应器^[14]. 为模拟现场条件,整

个反应器放置于黑暗处;实验温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

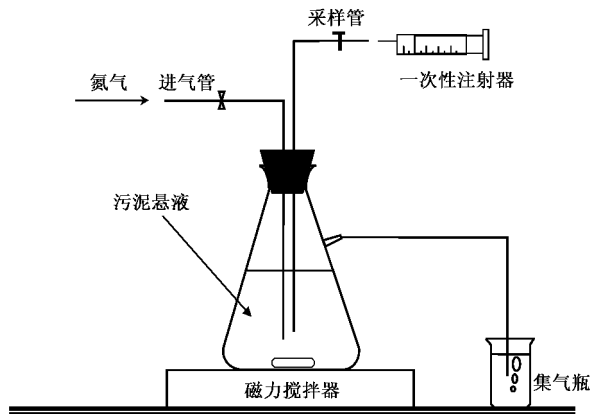


图2 批式微生物培养实验反应器示意
Fig.2 Schematic diagram of the setup in bacterial culture batch test

称取过 0.5 mm 筛后干重为 100 g 的污泥放入 1 000 mL 抽滤瓶中. 将 FeCl_3 、 ZnCl_2 和 CdCl_2 溶于去离子水中以配制模拟酸性采矿废水, FeCl_3 、 ZnCl_2 和 CdCl_2 的浓度都为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 加入 1 000 mL 的模拟酸性采矿废水, 使土水比达到 1:10. 为促进悬液内微生物生长, 向悬液中加入 CH_3COONa 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 目标浓度为 $1\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验前测定污泥中总硫含量为 $22\,782\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 因此, 在配制酸性采矿废水时没有再次加入硫酸盐. 污染羽的 pH 一般介于 4.0 ~ 7.0 之间, 因此, 通过添加浓盐酸调节污泥悬液 pH, 使其形成酸性梯度, 以研究不同 pH 条件下硫酸盐、Fe 和重金属离子的去除效果. 污泥悬液基本性质如表 2 所示.

表2 批式微生物培养实验中污泥悬液的基本性质

反应器	固液比	重金属浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			初始 pH	初始 Eh /mV
		FeCl_3	ZnCl_2	CdCl_2		
NO.1	1:10	100	100	100	5.54	32
NO.2	1:10	100	100	100	5.93	24

在设定的取样时间, 用一次性注射器从反应器中抽取 20 mL 左右的污泥悬液. 其中 10 mL 用于立即测量 pH 和氧化还原电位 (Eh); 另外 10 mL 悬液以 3 500 r/min 的速度离心 30 min, 上层清液经 0.45 μm 微孔过滤头过滤后用于化学分析. SO_4^{2-} 的浓度采用离子色谱仪测定 (美国戴安, ICS-2500 研究型离子色谱仪); Fe、重金属离子浓度采用原子吸收分

光光度法测定 (日本日立, Hitachi 180-80 原子吸收分光光度计); 总有机碳 (total organic carbon, TOC) 采用总有机碳分析仪测定 (德国 Elementar), 用来表示悬液中溶解性有机物 (dissolved organic carbon, DOC) 的含量^[15].

2 结果与分析

2.1 批式吸附实验结果

图 3 是污泥对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附情况, 其中采用 Langmuir 等温吸附方程对实验数据进行了拟合. Langmuir 等温吸附方程表达式为:

$$\frac{c_f}{q_e} = \frac{1}{bX_m} + \frac{c_f}{X_m} \quad (3)$$

式中, c_f 为平衡溶液中重金属离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为单位质量污泥对重金属离子的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; X_m 为污泥对重金属离子的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 常数. 拟合结果如表 3 所示, 从中可以看出, 污泥对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 $13.62\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.60\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 与其他有机废弃物相比 (见表 4), 污泥表现出了较强的吸附能力. 因此, 将污泥作为 PRB 的有机填料可以有效发挥其对重金属离子的吸附能力, 实现对酸性采矿废水中重金属的高效去除.

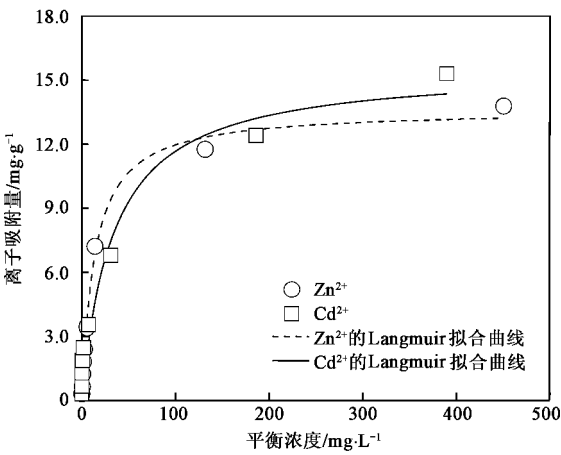


图3 污泥对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的等温吸附曲线
Fig.3 Isotherms of Zn^{2+} and Cd^{2+} on sewage sludge

表3 污泥对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的 Langmuir 拟合结果

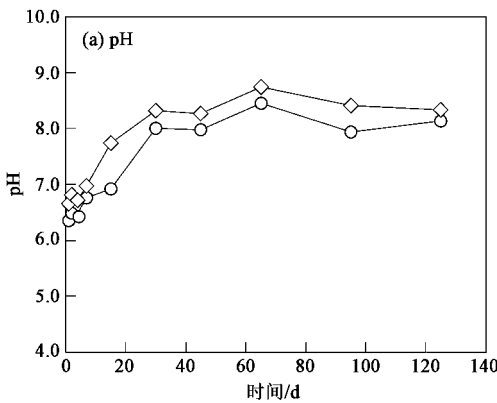
Table 3 Langmuir isotherm constants for the adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on sewage sludge			
离子	$X_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	b	R^2
Zn^{2+}	13.62	0.072	0.992
Cd^{2+}	15.60	0.029	0.956

有机质	最大吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		文献
	Zn^{2+}	Cd^{2+}	
杜松木	—	8.55 ~ 10.26	[16]
桉木皮	—	14.53	[17]
甘蔗渣	—	10.70	[18]
长白松锯末	—	9.29	[19]
木瓜树	13.45	17.22	[20]
南瓜	13.30	3.79	[21]
海洋绿藻	13.50	—	[22]
甜菜渣	17.78	—	[23]
堆肥	3.90	—	[24]
消化污泥	13.62	15.60	本研究

2.2 批式微生物培养实验结果

2.2.1 pH 和 Eh 的变化

图 4(a) 是悬液体系的 pH 随时间的变化情况.



可以看出,污泥悬液的 pH 在前 65 d 的时间内不断升高,增加了 1 个单位以上,随后 pH 逐渐趋于稳定. pH 升高应该是由硫酸盐还原反应所引起的. 硫酸盐还原反应可以产生 HCO_3^- , 见式(1), 它可以消耗悬液中的 H^+ , 促进悬液的 pH 升高.

图 4(b) 是污泥悬液氧化还原电位 (Eh) 随时间的变化情况. 在前 65 d 的时间内, 悬液体系的 Eh 持续降低, 从开始时的 0 mV 左右降低到 -200 mV 以下. 微生物呼吸代谢作用是 Eh 降低的主要驱动因子; 另外, 持续曝入的氮气, 也有助于 Eh 的微弱下降. Connell 等^[25] 的研究表明, 一旦 Eh 降低到 -150 mV 以下, 硫酸盐还原反应便开始进行. 据此, 从图 4(b) 可以判断, 在实验进行 7d 以后, 硫酸盐的还原反应已经开始.

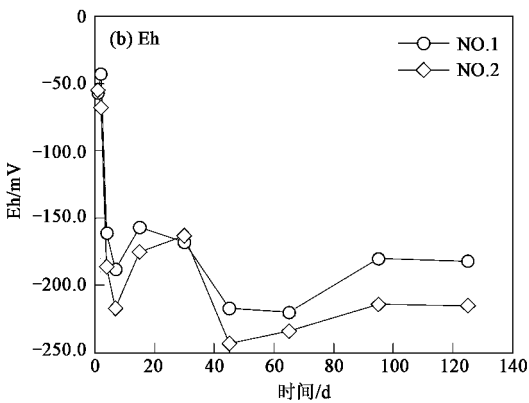


图 4 悬液体系的 pH 和 Eh 随时间的变化
Fig.4 Changes in pH and Eh of sewage sludge suspensions with time

2.2.2 SO_4^{2-} 的去除效果

图 5 是悬液体系中 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化. 可以看出, 在前 7 d 的反应时间内, 悬液体系中 SO_4^{2-} 的浓度不断升高. 不断增加的 SO_4^{2-} 应该来自于污泥本身所含硫酸盐的溶解与释放(污泥中总硫含量为 $22\,782\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 在随后的时间内, SO_4^{2-} 浓度快速下降, 由刚开始时的 $700\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右下降到 $300\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, SO_4^{2-} 的最终去除率在 60% ~ 70% 之间. SRB 持续的代谢作用是 SO_4^{2-} 浓度不断降低的主要原因. 虽然 2 种悬液的 pH 不同, 但 SO_4^{2-} 的去除率并没有明显差异.

表 5 列出了已报道的各种 PRB 有机填料对 SO_4^{2-} 的去除效果. 对比已有的相关实验, 在本实验中, SO_4^{2-} 的去除并不彻底. 这与有机填料的组成有关, 污泥的 TOC 含量仅为 12.8% (见表 1), 而锯末、树叶等纤维质废弃物的 TOC 含量都在 45% 左

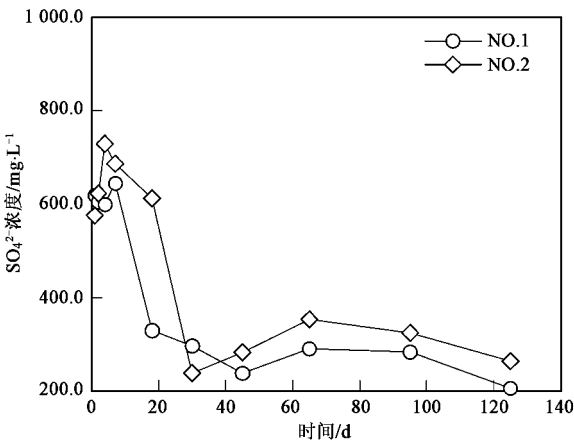


图 5 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化情况
Fig.5 Changes in concentration of SO_4^{2-} for batch tests with time

右^[13, 26]. 由于污泥本身的 TOC 含量较低, 所以污泥悬液中 DOC 的浓度, 与其他有机填料相比要小得多

表 5 PRB 有机填料组成及对 SO_4^{2-} 的去除效果Table 5 Composition of organic filling substrate and SO_4^{2-} removal efficiencies

编号	有机填料组成	固:液	污泥悬液内 DOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	硫酸盐去除率/%	文献
1	锯末、树叶等	1:5	200	99.2	[10]
2	枫木木屑、树叶堆肥	1:4	500	95.5 ~ 97.2	[13]
3	针叶树木屑、树叶堆肥	1:4	1 145	99.8	[26]
4	消化污泥	1:10	17.9 ~ 20.7	63.7 ~ 70.0	本研究

(尽管存在着固液比的影响)见表 5, 较低的 DOC 含量限制了 SRB 等微生物的活性, 影响了硫酸盐还原反应的持续进行. 污泥悬液的 Eh 在实验后期出现上升的现象[图 4(b)], 就是微生物厌氧代谢活动降低的具体表现. 另外, 与污泥相比, 纤维质有机填料(如木屑、树叶等)可以长时间连续释放出 SRB 代谢所需的溶解性有机碳, 延长了有机填料的使用周期, 从而持续发挥对硫酸盐的去除作用^[13].

2.2.3 Fe 和重金属的去除效果

图 6(a) 是反应器中可溶态 Fe 的浓度随时间的变化情况. 可以看出, NO.1、NO.2 反应器中初始可溶态 Fe 的浓度分别为 $49.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $40.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 随后, 可溶态 Fe 的浓度分别升高至 $102.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $58.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验时加入的 Fe^{3+} 可能会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 导致初始状态时悬液中可溶态 Fe 浓度较低; 污泥对 Fe^{3+} 的吸附作用也是初始状态时可溶态 Fe 浓度较低的原因. 但随着 Eh 的不断降低[图 4(b)], 前期形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可以被还原, 释放出溶解度较大的 Fe^{2+} , 导致悬液中出现了可溶态 Fe 浓度升高的现象. 另外, 污泥中原本存在的、难溶性铁的氧化物或氢氧化物(以 Fe_2O_3 计, 铁的含量为 6.86%, 见表 1), 在 Eh 不断降低的情况下也可以被还原为游离 Fe^{2+} , 促使污泥悬液中可溶态 Fe 浓度升高.

实验进行到第 7 d 时, 反应器中可溶态 Fe 的浓度迅速降低, 到实验结束时, 反应器中已经检测不到可溶态 Fe(检测限 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). SO_4^{2-} 还原反应产生的 S^{2-} 或 HS^- 可以与 Fe^{2+} 反应生成 FeS 沉淀, 最终导致可溶态 Fe 浓度降低. 对比图 5 和图 6(a) 可以发现, 可溶态 Fe 浓度的下降趋势与悬液中 SO_4^{2-} 浓度减少的趋势相一致, 也证明可溶态 Fe 浓度的下降与 SO_4^{2-} 还原反应之间有着直接关系. 在实验结束时, 2 个反应器中可溶态 Fe 的浓度相当, 这说明在该实验中, pH 并不会影响 Fe 的去除效果.

图 6(b) 是反应器中可溶态 Zn 的浓度随时间的变化情况. 除了在第 1 次取样时检测到少量可溶态 Zn 以外, 在后续的取样中, 可溶态 Zn 的浓度都低于

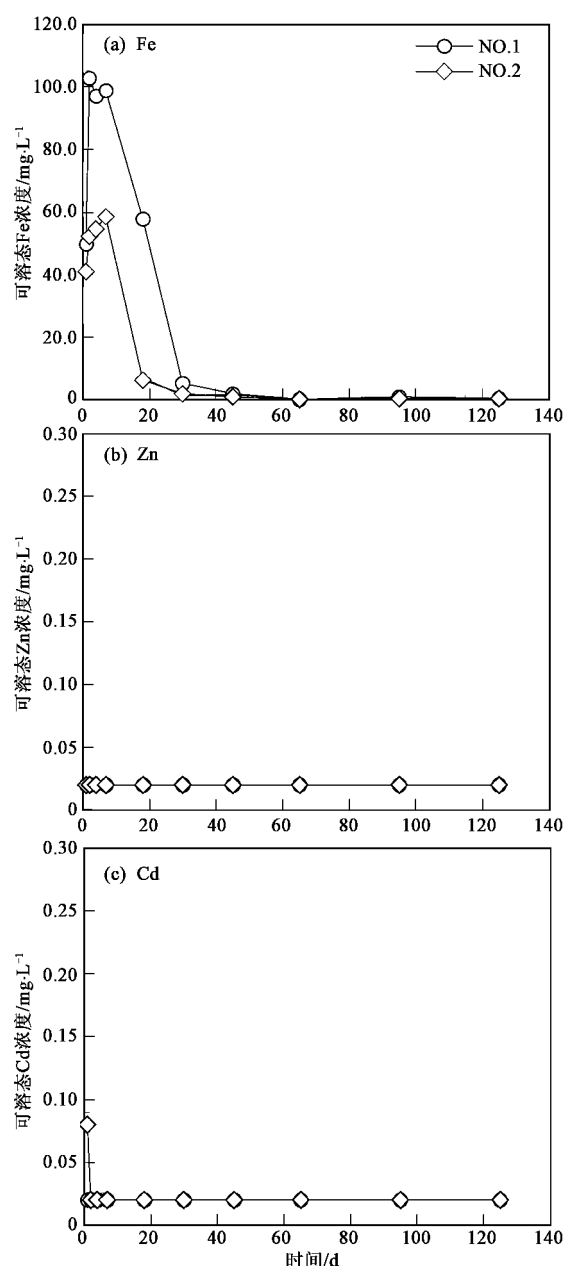


图 6 可溶态 Fe、Zn、Cd 的浓度随时间的变化情况

Fig. 6 Variation of dissolved Fe, Zn and Cd concentration with time in batch tests

检测下限 ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 可溶态 Cd 在反应器中的浓度变化情况与 Zn 类似, 只在第 1 次所取试样中检测到少量的可溶态 Cd, 如图 6(c) 所示. 在硫酸盐

还原反应开始之前,污泥的吸附作用应该是重金属离子得以大量去除的主要原因. 批式吸附实验结果表明,污泥对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量分别为: $13.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Amos 等^[27] 研究了牛粪、绿草堆肥等有机废弃物作为 PRB 填料的可行性,他们也将实验初期重金属离子浓度快速下降的现象归结为有机填料对重金属离子的吸附作用. 另外, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 可以与污泥悬液中的 CO_3^{2-} 、 OH^- 形成沉淀也是其得以去除的原因之一. 在研究锯末等有机废弃物作为 PRB 填料的批式实验中, Zagury 等^[26] 通过 Visual Minteq 软件模拟发现,在硫酸盐还原反应开始之前,碳酸盐沉淀的生成是重金属离子快速

下降的主要原因.

随着反应的进行,SRB 逐渐在悬液体系中开始生长,污泥悬液的 Eh 不断降低,当 Eh 降低到 -150 mV 以下、硫酸盐的还原反应便开始进行. 硫酸盐还原反应产生的 S^{2-} 或 HS^- 可以与重金属离子反应,生成重金属硫化物沉淀,从而降低重金属离子在悬液中的含量. 图 7 是反应进行 18d 后,污泥悬液中 Zn 和 Cd 组分的 Eh-pH 图. 可以看出,污泥悬液中的重金属主要以硫化物的形式存在. 图 6(b) 和图 6(c) 显示,在 2 个反应器中 Zn 和 Cd 都得到了较好地去除,去除率接近 100%,可见它们的去除效果几乎不受 pH 的影响.

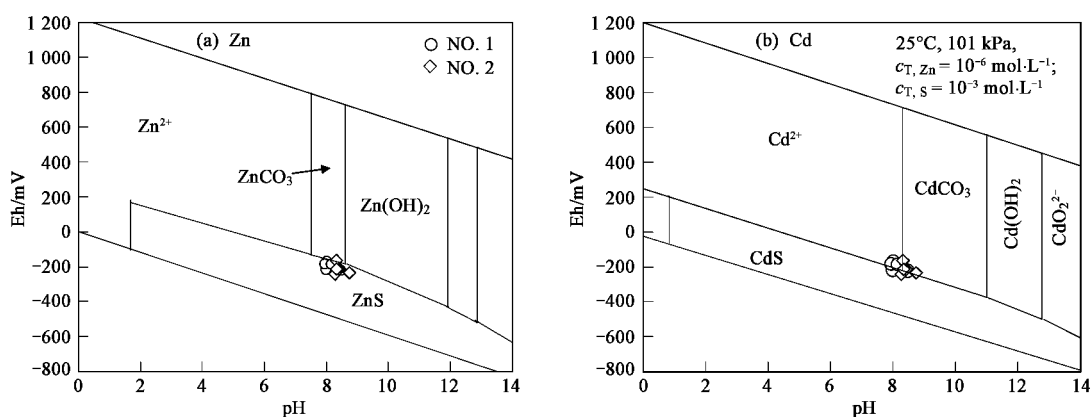


图 7 污泥悬液中 Zn、Cd 组分的 Eh-pH 图

Fig. 7 Eh-pH diagram for Zn and Cd in sewage sludge suspension

3 结论

(1) 采用消化污泥作为 PRB 有机填料是可行的,其不仅可以为 SRB 等微生物提供生长所需要的碳源,同时还对重金属污染物表现出了较强的吸附能力.

(2) 硫酸盐的去除效果较好,去除率为 60% ~ 70%. 硫酸盐的去除与 pH 之间没有明显的相关性. 可以通过向污泥中添加纤维质有机废弃物(如锯末等)来进一步提高硫酸盐的去除率.

(3) Fe 和重金属 (Zn 和 Cd) 的去除率接近 100%,且去除效果不受 pH 的影响;在实验初期,金属污染物主要通过吸附作用、碳酸盐和氢氧化物沉淀的形式得以去除;在硫酸盐还原反应开始以后,硫化物沉淀的生成是金属污染物被去除的主要原因.

参考文献:

[1] 丛志远,赵峰华. 酸性矿山废水研究的现状及展望[J]. 中国矿业, 2003, 12(3): 15-18.

[2] Lottermoser B G. Mine Wastes [M]. New York: Springer, 2007. 91-101.

[3] Ribet I, Ptacek C J, Blowes D W, *et al.* The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings[J]. J Contam Hydrol, 1995, 17(3): 239-273.

[4] Feng D, Aldrich C, Tan H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange [J]. Miner Eng, 2000, 13(6): 623-642.

[5] 李亚新,苏冰琴. 利用硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(2): 13-16.

[6] Neculita C M, Zagury G J, Bussière B. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs[J]. J Environ Qual, 2007, 36(1): 1-16.

[7] Tuttle J H, Dugan P R, Randles C I. Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure[J]. Appl Microbiol, 1969, 17(2): 297-302.

[8] Benner S G, Blowes D W, Ptacek C J. A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage[J]. Ground Water Monit R, 1997, 17(4): 99-107.

[9] Ludwig R D, McGregor R G, Blowes D W, *et al.* A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals[J]. Ground Water,

- 2002, **40**(1): 59-66.
- [10] Waybrant K R, Blowes D W, Ptacek C J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**(13): 1972-1979.
- [11] Waybrant K R, Ptacek C J, Blowes D W. Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(6): 1349-1356.
- [12] Benner S G, Blowes D W, Gould W D, *et al.* Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(6): 2793-2799.
- [13] Neculita C M, Zagury G J. Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: long-term treatment and reactive mixture characterization [J]. J Hazard Mater, 2008, **157**(2-3): 358-366.
- [14] Kamon M, Zhang H, Katsumi T. Redox effects on heavy metal attenuation in landfill clay liner[J]. Soil Found, 2002, **42**(3): 115-126.
- [15] Zhou L X, Won J W C. Microbial decomposition of dissolved organic matter and its control during a sorption experiment[J]. J Environ Qual, 2000, **29**(6): 1852-1856.
- [16] Shin E W, Karthikeyan K G, Tshabalala M A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood [J]. Bioresource Technol, 2007, **98**(3): 588-594.
- [17] Ghodbane I, Nouri L, Hamdaoui O, *et al.* Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark[J]. J Hazard Mater, 2008, **152**(1): 148-158.
- [18] Basso M C, Cerrella E G, Cukierman A L. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, **41**(15): 3580-3585.
- [19] Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C, *et al.* Removal of Cd (II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*[J]. J Hazard Mater, 2003, **105**(1-3): 121-142.
- [20] Saeed A, Akhter M W, Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent[J]. Sep Purif Technol, 2005, **45**(1): 25-31.
- [21] Jr M H, Spiff A I. Sorption of lead, cadmium, and zinc on sulfur-containing chemically modified wastes of fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* Hook f.) [J]. Chem Biodiver, 2005, **2**(3): 373-385.
- [22] Prasanna K Y, King P, Prasad V S R K. Adsorption of zinc from aqueous solution using marine green algae—*Ulva fasciata* sp. [J]. Chem Eng J, 2007, **129**(1-3): 161-166.
- [23] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, *et al.* Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(9): 2067-2073.
- [24] Gibert O, de Pablo J, Cortina J L, *et al.* Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: metal retention mechanisms[J]. Appl Geochem, 2005, **20**(9): 1648-1657.
- [25] Connell W E, Patrick W H. Sulfate reduction in soil: effects of redox potential and pH[J]. Science, 1968, **159**(3810): 86-87.
- [26] Zagury G J, Kulnieks V I, Neculita C M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacterial in acid mine drainage treatment [J]. Chemosphere, 2006, **64**(6): 944-954.
- [27] Amos P W, Younger P L. Substrate characterisation for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate [J]. Water Res, 2003, **37**(1): 108-120.