

滤料中重金属迁移特性及其在 BAF 中的应用

邹金龙¹, 代莹²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 黑龙江工程学院土木工程系, 哈尔滨 150050)

摘要:以含重金属的干污泥为添加剂, 自行研制出生物滤料, 并以此滤料为对象进行浸出试验研究. 结果表明, 在浸出时间为 24 h 和 30 d 时, Cd、Cr、Cu 和 Pb 在 pH=1 时浸出量最大, 当 pH $\geq$ 3 时, Cd、Cr、Cu 和 Pb 的浸出量迅速下降, 说明强酸性条件是影响重金属迁移特性的重要因素. XRD 分析表明, 原料中的重金属经过一系列的物相转化和反应过程, 固定在 Si—O 等玻璃结构网格中, 在晶体结构中以 Pb₂O(CrO₄)、CdSiO₃、CuO 等稳定的形态存在; 在曝气生物滤池(BAF)中应用自制滤料进行脱氮(同步硝化反硝化)效能研究, 当原水 C/N 为 11.5 和 25.5 左右时, 对 NH₄⁺-N 和 TN 的去除率可分别达到 85.5%、90.3%、46.6% 和 49.6%, 高于江西陶粒、广州陶粒和山西活性炭的去除率; 试验结果对重金属固化、迁移特性机理研究和自制滤料广泛应用有进一步促进作用.

关键词:生物滤料; 重金属; 迁移特性; BAF

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2404-05

Leaching Characteristics of Heavy Metals and Utilization of Filter Media in BAF

ZOU Jin-long¹, DAI Ying²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Civil Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China)

Abstract: A series of leaching tests were conducted to study the solidification of heavy metals in biological filter media made with dried sludge as an additive. The maximum leaching contents of Cd, Cr, Cu and Pb are obtained when pH is 1; leaching contents of heavy metals have an obvious decrease as pH is greater than or equal to 3; and it can be concluded from the results that pH has a significant influence on the leaching characteristic of heavy metals at leaching time of either 24 h or 30 d. X-ray diffraction analysis performed on filter media reveal the main compounds of the 4 heavy metals are Pb₂O(CrO₄), CdSiO₃ and CuO, and the heavy metals are solidified in the mesh structure of Si—O. Heavy metals (such as Cd, Cr, Cu and Pb) can be solidified in filter media through a series of crystalline phase changes and chemical reaction after high temperature sintering. The new filter media (obtained in test) were used in biological aerated filter (BAF) to treat wastewater (C/N about 11.5 and 25.5) in a simultaneous nitrification and denitrification (SND) system. Based on the mechanism of SND, the average removal efficiencies of NH₄⁺-N and TN filled with the new filter media (obtained in test) are about 85.5%, 90.3%, 46.6% and 49.6%, respectively, and it is higher than those of other 3 medias (Jiangxi ceramicsite, Guangzhou ceramicsite and Shanxi activated carbon). The results provide a better understanding of factors that may affect the immobilization and leaching characteristics of heavy metals in ceramicsite, which promotes the extensive use of filter media in BAF.

Key words: biological filter media; heavy metal; leaching characteristics; biological aerated filter

目前, 对含有较高浓度重金属的污泥处置方法, 似乎焚烧法被认为是比较合理的, 通过高温焚烧, 污泥中的重金属被部分固化于底灰中^[1-5], 在一定条件下, 可保证固化的重金属在一定时期内的稳定性, 但是焚烧法依然存在外界条件改变, 重金属重新溶出对环境带来的二次污染的潜在危害, 因此寻求一种经济高效的污泥处置方式是当务之急^[2,6,7]. 目前, 人们的研究焦点已由污泥无害化处置转向污泥资源化(材料化)方向, 污泥被压制成型后, 在一定温度下可以烧制出性能良好的陶瓷材料^[8,9]; 干污泥还可以作为主要添加剂, 在一定烧制温度下制备生物膜载体产品, 为污水厂污泥的处置提供了一条经济合理的途径^[10]. 以粘土为主要原料, 经过试验得到制备生物滤料的最佳工艺条件为^[10]: 污泥添加量为 33%

(质量分数)、粘结剂添加量为 15% (质量分数)、烧成温度为 1 000℃、保温时间为 10 min. 目前, 利用城市污水处理厂的污泥为添加剂之一, 制备的生物滤料是否具有使用安全性和可用性是人们关注的焦点.

1 材料与方法

1.1 主要仪器和材料

SX2-10-12 箱式电阻炉; YK-60 摇摆式颗粒机; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱; SHA-A 水浴恒温振荡器; Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光

收稿日期: 2006-10-27; 修订日期: 2006-12-08

作者简介: 邹金龙(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固废资源化新技术, E-mail: hit1102_zjl@yahoo.com.cn

谱仪(ICP-AES), 工作状况: RF 功率 1.3 kW, 等离子气流量 15 L/min, 辅助气流量 0.8 L/min, 蠕动泵流速 1.5 mL/min, 样品冲洗时间 60 s, 积分时间 55 s, 观测方向为轴向; D/max- γ β 旋转阳极 X 射线衍射仪.

1.2 试验方法

根据最近几年我国城市污水处理厂的重金属含量^[11~13], 可以统计出污泥中 Cd、Cr、Cu 和 Pb 的含量情况, 据此在试验污泥中加入不同量的重金属.

重金属 Cr、Cd、Cu 和 Pb 的溶液配制用分析纯的 K_2CrO_4 、 $Cd(NO_3)_2$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 $CuSO_4$; 对污泥添加一定量的重金属, 使干污泥中重金属含量达到试验设计要求(见表 1), 按参考文献[10]所示方法进行生物滤料的制备, 然后对样品进行浸出试验.

表 1 人为添加后干污泥中重金属的含量/ $mg \cdot kg^{-1}$

Table 1 Contents of heavy metals in dried sludge after synthesis/ $mg \cdot kg^{-1}$

添加量编号	Cr	Cd	Cu	Pb
1	100	1	100	50
2	500	25	250	500
3	1 000	50	500	1 000

2 结果与讨论

2.1 酸碱环境对滤料中重金属的固化影响

浸出溶液的 pH 值分别为 1、3、5、7、9 和 12, 由浓硫酸和氢氧化钠溶液配制而成, 浸出时间分别为 24 h 和 30 d. 在第 24 h 和第 30 d 时, 对滤料浸出液中的重金属含量进行测定, 探讨 pH 同重金属浸出量及固化机理之间的关系.

由图 1 可以看出, 滤料样品中 Cd 的浸出量随着 pH 值的升高而逐渐减小. 浸出时间为 24 h 时, Cd 添加量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的滤料样品浸出量由 $0.0128 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.0016 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Cd 添加量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样品浸出量由 $0.1955 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.0021 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Cd 添加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样品浸出量由 $0.3778 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.0007 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 浸出时间为 30 d 时, Cd 添加量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}$ 的滤料样品浸出量由 $0.0726 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.0018 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Cd 添加量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样品由 $0.449 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.016 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Cd 添加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样品由 $0.511 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.012 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 浸出 30 d 与浸出 24 h 相比, 浸出量只是略有增加.

滤料样品中重金属 Cr 的浸出量随着 pH 值的升高而降低(图 2). 这是因为在高温还原气氛下, Cr(VI)可大部分还原为 Cr(III), 还原后的铬以 Cr_2O_3 形式存在, 在其后的烧制和保温工艺过程中, 作为成

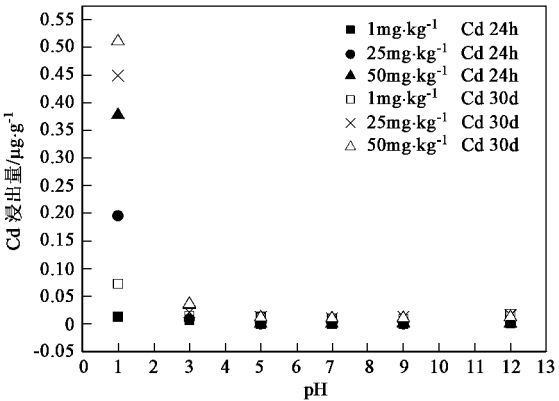


图 1 滤料中 Cd 浸出量与 pH 的关系
Fig.1 Relation of leaching content of Cd and pH

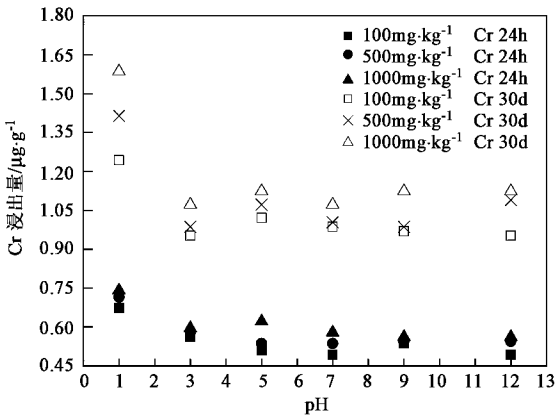


图 2 滤料中 Cr 浸出量与 pH 的关系
Fig.2 Relation of leaching content of Cr and pH

核剂诱导结晶, 其它离子围绕晶核聚集长大, 所以 Cr_2O_3 大部分位于晶粒的中心, 未参与结晶的少数 Cr(III)及少量未被还原的 Cr(VI)冷却后也被牢固地固定在玻璃结构网络中, 不会造成二次污染. 在试验的 pH 值范围内, Cr 添加量为 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样品中的 Cr 的浸出量平均只比 Cr 添加量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样品多 $0.0007 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 可见, 随着原料中添加 Cr 含量的增加, 样品的使用安全性并不降低, Cr 很好地固化于滤料中.

样品中 Cu 的浸出量随着 pH 值的升高而逐渐减小(图 3). 在滤料的烧结过程中, 重金属元素在滤料中的转化是非常复杂的过程, 通过一系列反应之后, 重金属(如 Cu 等)能够固化于滤料的晶体结构中, 当外界环境发生强烈改变, 在材料表面的并与其它物质结合在一起的重金属, 有可能随着其他物质的溶出而迁移出来^[14~17].

由图 4 中可以看出, Pb 的浸出量随着 pH 值的

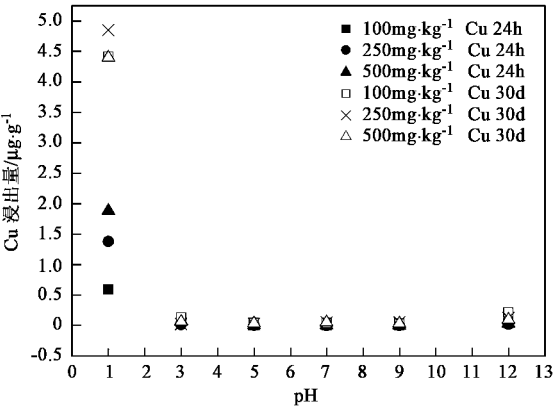


图 3 滤料中 Cu 浸出量与 pH 的关系

Fig.3 Relation of leaching content of Cu and pH

升高而逐渐减小. 在 pH = 1 时, 样品中 Pb 的浸出量达到最大, 分别为 0.125 8、0.215 8 和 0.318 6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (24 h); 0.18、0.306 6 和 0.381 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (30 d). 在 pH 值为 3、5、7、9 和 12, 浸出时间 24 h 下, 样品 Pb 的平均浸出量为 0.001 4、0.003 56 和 0.004 28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 浸出时间 30 d 时, Pb 的平均浸出量为 0.002 56、0.007 56 和 0.016 76 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 长时间的浸出对滤料中重金属的浸出并没有促进作用, 重金属 Pb 很好的固化于滤料晶体结构中.

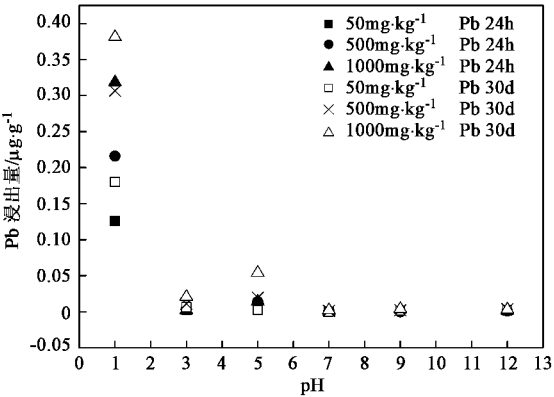


图 4 滤料中 Pb 浸出量与 pH 的关系

Fig.4 Relation of leaching content of Pb and pH

样品在1 000℃烧制时, 原料中 SiO_2 在熔融烧制过程中形成 Si—O 网状结构, 把原料中的重金属转移到滤料晶体结构中, 在网格中进行包封固化, 形成极稳定的玻璃质结构^[16], 重金属溶出(浸出)的束缚力较强, 从而不会对环境造成危害, 滤料中的重金属主要以 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CrO}_4)$ 、 CdSiO_3 、 CuO 等稳定的化合物形态存在(图 5), 且滤料表面均匀分布着粒径为 0.5 ~ 10 μm 的小孔(图 6).

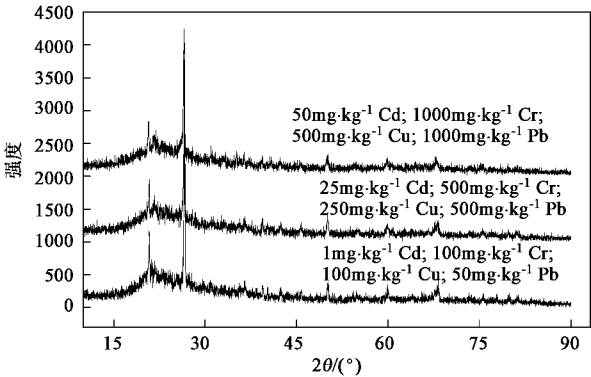


图 5 滤料 XRD 分析(1 000℃)

Fig.5 XRD patterns for filter media (1 000℃)

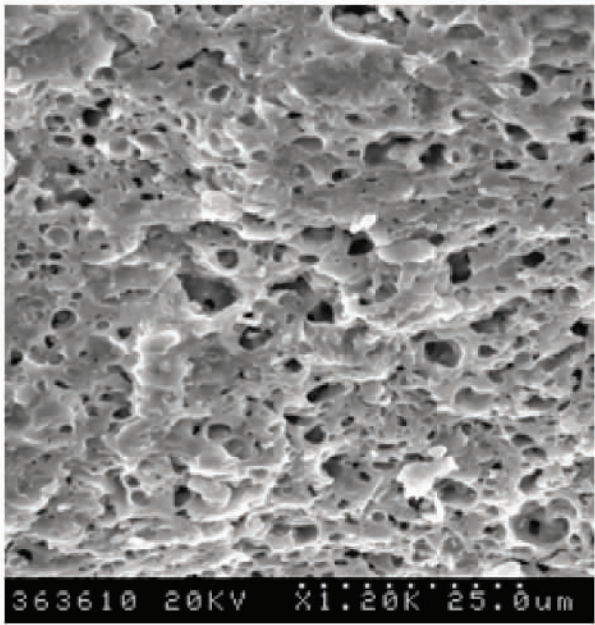


图 6 滤料表面的电镜照片(1 000℃)

Fig.6 SEM of the surface of filter media (1 000℃)

2.2 C/N 为 11.5 时生物滤料脱氮效果研究

基于上述重金属浸出试验结果, 可以认为生物滤料在一定条件下(pH > 3)使用, 固化在其中的重金属不会迁移出来, 具有使用安全性, 所以大量制备生物滤料, 应用于曝气生物滤池(BAF)中, 进行可用性研究.

试验所用滤柱高为 200 cm, 直径为 5 cm, 滤层厚为 120 cm, 承托层为 10 cm, 在试验中为了消除边壁效应的影响, 对滤柱内壁进行了特殊的边壁粗糙处理. 4 个滤柱所用滤料依次为: 1 号为江西陶粒(4 ~ 6 mm)、2 号为广州陶粒(4 ~ 6 mm)、3 号为煤质柱状活性炭、4 号为自制生物滤料(4 ~ 6 mm). 如图 7 所示, 试验装置采用曝气管曝气, 曝气位置设置较常规方

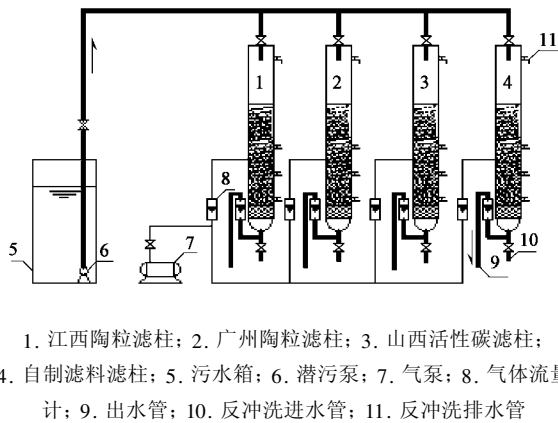


图 7 BAF 试验装置

Fig.7 Flow chart of the biological aerated filter (BAF)

法有所改进,在距承托层 45 cm 处,进水方式采用下向流.试验过程中,原水 COD 在 150 ~ 320 mg/L 之间变化,COD/ NH_4^+ -N 保持平均为 11.5 左右,pH 在 7.1 ~ 8.3 之间,温度为 20 ~ 25℃ 条件下运行,效果见图 8 和图 9.

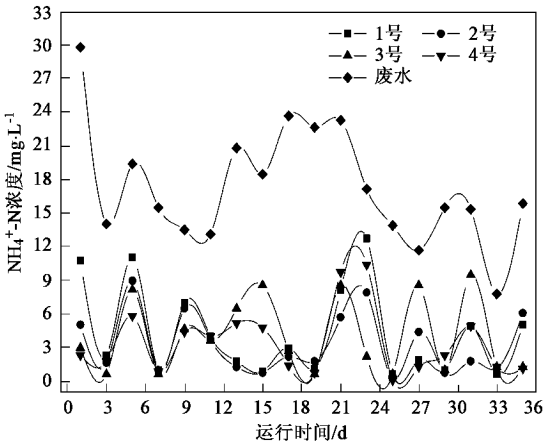


图 8 4 种滤料 NH_4^+ -N 去除率比较

Fig.8 Performance of NH_4^+ -N removal in four filters

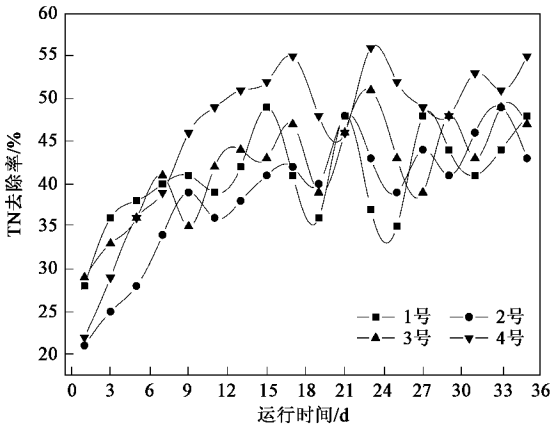


图 9 4 种滤料 TN 去除率比较

Fig.9 TN removal efficiencies of the four filters

曝气段 DO 保持在 2.5 mg/L 左右,上部生物膜内部微环境好养区大于缺氧区,下向流的水携带一部分溶解氧,生物膜内部好氧区与缺氧区比例增大,这时同步硝化反硝化作用(SND)逐渐明显,4 个滤柱都出现很好的 NH_4^+ -N 的去除效果,去除率分别为 81.1%、82.0%、81.3% 和 85.5%;同时伴随着反硝化作用,使 4 个反应器 TN 去除率分别可以达到 40% 以上;在同步硝化反硝化过程中,由于硝化菌是自养型好氧菌,反硝化菌是异养型兼性缺氧菌,生物膜结构直接影响了生物膜内部好氧区与缺氧区比例的大小和菌胶团内部物质的传质效果,进而影响微生物对 DO 和底物获取的难易程度.

自制滤料的表面孔隙发达且粗糙,就为生物膜附着提供了良好的条件和增加了缺氧微环境的比例;其他滤料均为购买的材料,表面光滑、孔隙少,强度较高,附着的生物量比自制滤料要少,且传质阻力大,水中的有机碳源难以渗透至生物膜内部,处于内部的微生物难以接触到碳源,影响反硝化,进而影响它们的硝化反硝化效果^[18].

2.3 C/N 为 25.5 时生物滤料脱氮效果研究

考察针对不同水质,生物滤料是否具有应用效果的广泛性.试验中保持原水 COD/ NH_4^+ -N 平均 25.5 左右,其他条件不变,运行效果如图 10 和图 11 所示.

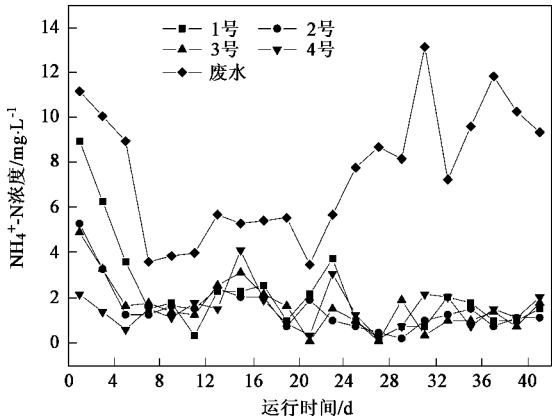


图 10 4 种滤料 NH_4^+ -N 去除率比较

Fig.10 Performance of NH_4^+ -N removal in four filters

SND 可以使废水处理周期缩短、处理空间缩小、处理能耗降低;并且避免一部分 NO_2^- -N 氧化成 NO_3^- -N,再还原成 NO_2^- -N 这一多余的反应,可以节省 DO 和有机碳,从而使处理费用大为减少^[19~21].自制滤料在硝化效果上和其它 3 种滤料差不多,而反硝化效果上自制滤料要优于其它 3 种滤料,原因在

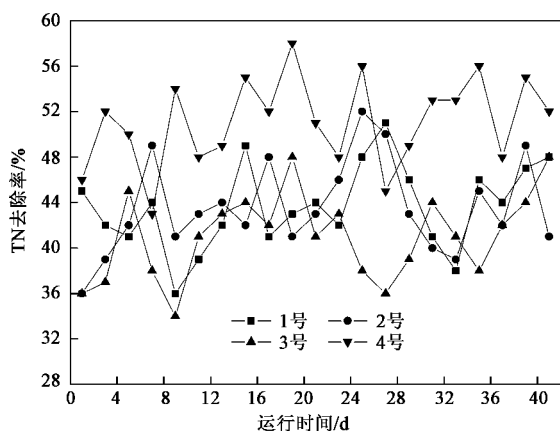


图 11 4 种滤料 TN 去除率比较

Fig. 11 TN removal efficiencies of the four filters

于滤料表面粗糙程度、孔隙多少和大小的不同,使生物膜内部的缺氧微环境差别较大,影响了传质效率,使反硝化作用效果相差明显,1 号(江西陶粒)、2 号(广州陶粒)、3 号(山西活性炭)和 4 号(自制滤料)的总氮平均去除率分别为 43.7%、43.6%、41.0% 和 49.6%。

3 结论

(1)pH 值的大小对生物滤料中重金属的迁移特性有重要影响,强酸性(pH=1)条件下,Cd、Cr、Cu 和 Pb 的浸出量较大;当 pH 值 ≥ 3 时,Cd、Cr、Cu 和 Pb 的浸出量基本保持不变;表明利用含有重金属污泥作为添加剂,制成的滤料具有使用安全性。

(2)当原水 C/N 为 11.5 时,自制生物滤料依靠表面粗糙和多孔隙的性质,达到良好的脱氮效果;C/N 为 25.5 时,有机碳源浓度增加,使 BAF 反硝化作用增强,自制滤料依靠自身物理化学性质优势,脱氮效果明显优于其它 3 种滤料。

(3)自制生物滤料同其它滤料相比,有强度不够的问题,优化材料的制作工艺来改善强度是今后研究工作的重点。

参考文献:

- [1] Veecken A H, Hamelers H V. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids[J]. *Water Science and Technology*, 1999, **40**(1): 129 ~ 136.
- [2] Cenni R, Frandsen F, Gerhardt T, *et al.* Study on trace metal partitioning in pulverized combustion of bituminous coal and dry sewage sludge[J]. *Waste Management*, 1998, **18**(6-8): 433 ~ 444.
- [3] Krebs W, Bachofen R, Brandl H. Growth stimulation of sulfur oxidizing bacteria for optimization of metal leaching efficiency of fly

ash from municipal solid waste incineration[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, **59**(2-3): 283 ~ 290.

- [4] Wang K S, Chiang K Y, Tsai C C, *et al.* The effects of FeCl₃ on the distribution of the heavy metals Cd, Cu, Cr and Zn in a simulated multimetal incineration system [J]. *Environment International*, 2001, **26**(4): 257 ~ 263.
- [5] 谭中欣,严建华,蒋旭光,等.电镀污泥焚烧过程中的热分析以及重金属的迁移规律[J].*环境科学*, 2006, **27**(5): 998 ~ 1002.
- [6] Endo H, Nagayoshi Y, Suzuki K. Production of glass ceramics from sewage sludge[J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(11): 235 ~ 241.
- [7] Kikuchi R. Vittrification process for treatment of sewage sludge and incineration ash[J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1998, **48**(11): 1112 ~ 1115.
- [8] Khalili N R, Vyas J D, Weangkaew W, *et al.* Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, **26**(2-3): 295 ~ 304.
- [9] Cheeseman C R, Sollars C J, McEntee S. Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, **40**(1): 13 ~ 25.
- [10] Xu G R, Zou J L, Dai Y. Utilization of dried sludge for making ceramics[J]. *Water Science and Technology*, 2006, **54**(9): 69 ~ 79.
- [11] 邓晓林,王国华,任鹤云.上海城市污水处理厂的污泥处置途径探讨[J].*中国给水排水*, 2000, **16**(5): 19 ~ 22.
- [12] 陈才丽,彭超.长沙市城市污水处理厂污泥资源化可行性初探[J].*企业技术开发*, 2004, **23**(5): 30 ~ 32.
- [13] 张衍国,奉华,邓高峰,等.城市污水污泥焚烧过程中的重金属迁移特性[J].*环境保护*, 2000, **12**: 35 ~ 36.
- [14] Corella J, Toledo J M. Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and partitioning of six targeted heavy metals. I. Pilot plant used and results[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **80**(1-3): 81 ~ 105.
- [15] Andrés A, Ibáñez R, Ortiz I, *et al.* Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/ stabilization process of heavy metal sludges[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **57**(1-3): 155 ~ 168.
- [16] Young J P, Soon O M, Jong H. Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash [J]. *Ceramics International*, 2003, **29**(2): 223 ~ 227.
- [17] Jiang J G, Wang J, Xu X, *et al.* Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration flyash using heavy metal chelating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **113**(1-3): 141 ~ 146.
- [18] 刘建广,张晓健,王占生. BACF 处理高氨氮进水的硝化与反硝化作用[J].*环境科学*, 2003, **27**(1): 69 ~ 73.
- [19] 杨麒,李小明,曾光明,等. SBR 系统中同步硝化反硝化好氧颗粒污泥的培养[J].*环境科学*, 2003, **24**(4): 94 ~ 98.
- [20] Pochana K, Keller J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND)[J]. *Water Science and Technology*, 1999, **39**(6): 61 ~ 68.
- [21] Patel J, Nakhla G. Simultaneous nitrification and denitrification with anoxic phosphorus uptake in a membrane bioreactor system[J]. *Water Environment Research*, 2006, **78**(11): 2193 ~ 2202.