

# 固体浓度对污染底泥中重金属生物沥浸去除效果的影响

赵亮<sup>1,2</sup>, 方迪<sup>1,2\*</sup>, 单红仙<sup>1,2</sup>, 贾永刚<sup>1,2</sup>

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100)

**摘要:**采用序批式摇床,研究了固体浓度为 3%~13% 的底泥浓度对生物沥浸法去除污染底泥中重金属(Zn、Cu 和 Cr)的影响。结果表明,随着固体浓度增加,底泥 pH 值下降和 ORP 上升速率减缓,重金属的沥浸去除速率相应降低;沥浸过程中,当底泥 pH 值由 5.0 降至 2.0,ORP 由 200 mV 升至 520 mV 时,重金属的去除率增加最为迅速;不同浓度的处理,沥浸 12 d, Zn、Cu 和 Cr 的去除率分别为 60%~85%、65%~100% 和 17%~35%。试验发现,底泥沥浸中 pH 值随时间的变化符合 Boltzmann 方程,此方程可估算底泥酸化进程。连续提取法对脱毒(沥浸)底泥中残留 Zn、Cu 和 Cr 的形态分级显示,底泥中未沥浸去除的重金属绝大部分以残渣态存在,环境风险较低。从经济角度考虑,固体浓度 10% 在底泥沥浸的实际应用中较为合适。

**关键词:**污染底泥;生物沥浸;硫氧化细菌;重金属;固体浓度

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)08-2347-06

## Effect of Total Solids Concentration on Heavy Metals Bioleaching from Contaminated Sediment

ZHAO Liang<sup>1,2</sup>, FANG Di<sup>1,2</sup>, SHAN Hong-xian<sup>1,2</sup>, JIA Yong-gang<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Environment & Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** The effect of total solids concentration on heavy metals bioleaching from contaminated sediment was investigated in shake flasks. The results demonstrated that an increase in total solids concentration reduced the rates of sediment pH reduction, ORP increase and metal removal. During this bioleaching process, the removal of Zn, Cu, and Cr rapidly enhanced and then gradually approached the maximum removal efficiency when sediment pH decreased from 5.0 to 2.0 and the ORP increased from 200 mV to 520 mV. After 12 days of bioleaching, about 60%-85% of Zn, 65%-100% of Cu, and 17%-35% of Cr could be removed from various sediments of 3%-13% solids content, respectively. It was found that the variation of sediment pH in this bioleaching process could be estimated by a modified Boltzmann model. The analysis of speciation distribution of metals indicated that the unremoved Cu, Zn, and Cr in the bioleached sediment mainly existed in residual fraction, and that the percentages of Cu, Zn, and Cr bound to this fraction were 76.2%, 81.2%, and 82.7%, respectively. From economical consideration, the recommended total solids concentration for the bioleaching of metals from the sediment is 10%.

**Key words:** contaminated sediment; bioleaching; sulfur-oxidizing bacteria; heavy metal; total solids concentration

河道疏浚、湖泊清淤、港口建设与维护以及水域污染治理时会产生一种泥态固体废物——疏浚底泥(简称“底泥”)。飞速的工业发展和剧增的能源消耗使底泥中某些重金属元素日益蓄积<sup>[1,2]</sup>。据报道,德国莱茵河、汉堡港,荷兰阿姆斯特港口以及北美五大湖等地的底泥中 Cu、Zn、Cr、Pb、Mn 和 Ni 等重金属含量达 500~2 000 mg·kg<sup>-1</sup>,某些工业密集区附近水域底泥重金属含量更是高达上万 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[3~5]</sup>。在我国经济发展相对较快的长三角、珠三角以及环渤海等地区,底泥重金属污染现状也不容乐观<sup>[6,7]</sup>。去除底泥中重金属已成为污染底泥处理处置领域关注和探索的热点问题。

基于硫氧化细菌(sulfur-oxidizing bacteria, SOB)催化氧化和生物产酸原理的生物沥浸(bioleaching,

也称生物淋滤或生物沥滤)是近 10 年发展起来的一种行之有效的固体废物(如城市污泥、垃圾焚烧灰和废旧电池等)脱毒新方法<sup>[8~10]</sup>。许多研究者发现,以元素硫为能源底物启动生物沥浸作用 6~22 d,沥浸体系的氧化还原电位(oxidation-reduction potential, ORP)通常大幅上升至 500 mV 左右, pH 值从初始的偏碱性降至 2.0 或以下,此时废弃物中 Cu、Zn、Ni 和 Mn 等重金属去除率可达 80% 以上, Cr 和 Pb 去除率约为 30%<sup>[8,11,12]</sup>。近几年, Zhou 等<sup>[13]</sup>和陈浩等<sup>[14]</sup>尝试采用生物沥浸技术处理含重金属 Cr 很高的皮革

收稿日期:2008-09-21;修订日期:2008-11-18

基金项目:国家自然科学基金项目(20707024)

作者简介:赵亮(1982~),女,硕士研究生,主要研究方向为固体废物处理与污染控制, E-mail: zli622@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: dfang@ouc.edu.cn

污泥(污泥 Cr 含量: 10 000 ~ 40 000 mg•kg<sup>-1</sup>)也获得了较满意的效果(Cr 去除率≥90%). 该研究大大拓宽了生物沥浸的应用范围, 也为污染底泥中重金属去除展现了广阔前景. 目前, 国内外有关污染底泥生物沥浸的研究尚不多见. 国际上, 主要是 Löser 等<sup>[15]</sup>和 Chen 等<sup>[16]</sup>在这方面做过一些研究, 如研究了底泥粒径组成与分布、能源底物类型与添加比、溶解氧和初始 pH 值等对重金属沥浸去除的影响. 事实上, 底泥沥浸过程十分复杂, 影响重金属去除效果的因素众多<sup>[8, 17]</sup>. 就处理成本而言, 底泥固体浓度越高, 越有利于沥浸处理成本的降低, 但沥浸周期会相应延长且重金属最终去除率难以保证. 选择适宜的固体浓度对底泥沥浸处理十分必要. 本研究通过序批

式摇床, 比较不同固体浓度下(3% ~ 13%)污染底泥中 Zn、Cu 和 Cr 生物沥浸去除效果, 以期到底泥沥浸技术实际应用中适宜工艺参数的选择提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 供试底泥和接种物

供试底泥为青岛市海泊河河道清淤泥. 该河道受生活污水和工业废水排放污染较为严重, 底泥淤积明显, 黑臭. 样品采集后剔除泥样中石块、砂砾和动植物残体等杂物, 统一保存于聚乙烯塑料桶中并置于 4℃ 冰箱备用. 底泥基本性质如表 1.

用于底泥重金属生物沥浸试验的接种物参照文

表 1 供试底泥的基本理化性质  
Table 1 Primary physicochemical properties of the selected sediments

| pH   | 有机质/% | 总氮/% | 全磷/% | Zn/mg•kg <sup>-1</sup> | Cr/mg•kg <sup>-1</sup> | Cu/mg•kg <sup>-1</sup> | Pb/mg•kg <sup>-1</sup> | Ni/mg•kg <sup>-1</sup> | Cd/mg•kg <sup>-1</sup> |
|------|-------|------|------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 7.96 | 3.36  | 0.18 | 0.14 | 731.5                  | 205.7                  | 173.6                  | 26.1                   | 29                     | 1.3                    |

献[15]的方法制备. 此接种物非纯种硫氧化细菌, 而是能以元素硫为能源底物的硫氧化细菌占优势的混合菌(接种物 pH = 2.1).

1.2 污染底泥生物沥浸的试验设计

本试验设 5 个处理, 3 个重复. 用自来水将已预先混合均匀的原始底泥(固体浓度 51%)稀释, 形成固体浓度分别为: 3%、5%、8%、10% 和 13% 的 5 个处理. 将固体浓度 3% ~ 13% 的底泥分装在 250 mL 的一系列三角瓶中, 每瓶装 150 mL 底泥, 接种 5 mL 含硫细菌的接种物, 同时添加 3 g•L<sup>-1</sup> 元素硫作为能源底物. 然后, 将上述培养物置于 28℃ 回旋式摇床(180 r•min<sup>-1</sup>)中振荡培养. 培养期间采用称重法补充蒸发的水分. 同时, 设置不接种且不添加元素硫的处理作为对照(以固体浓度 5.0% 的底泥为例).

培养期间底泥中重金属随着体系 pH 值降低而逐步溶出进入沥浸液. 每 1 d 取 10 mL 底泥沥浸液, 测定 pH 值和 ORP. 随后在 6 000 r•min<sup>-1</sup> 下离心 15 min, 0.45 μm 滤膜抽滤, 进行固液分离. 采用原子吸收光谱 AAS (SOLAAR-M6, Thermo Jarrell Ash Corporation)测定滤液中 Zn、Cu 和 Cr(底泥中 Pb、Ni 和 Cd 含量相对较低, 故未测定). 根据沥浸前后滤液中重金属含量变化, 计算底泥中重金属去除率. 元素硫氧化产生的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 采用比浊法测定<sup>[18]</sup>. 为沥浸处理后底泥(也称“脱毒底泥”)的后续处置提供依据,

本研究采用欧洲标准物质局提出的三步连续提取法<sup>[19]</sup>对脱毒底泥中残留重金属进行形态分级.

2 结果与讨论

2.1 底泥生物沥浸过程中 pH 值的变化

pH 值的变化是表征生物沥浸作用强弱的重要指标. 一般来说, 体系 pH 值下降越快, 说明硫细菌催化氧化底物硫产生的硫酸越多, 沥浸作用越强<sup>[13, 16]</sup>. 由图 1 可见, 固体浓度为 3% ~ 13% 的沥浸处理, 5 ~ 12 d 后, 底泥 pH 值均可从初始时的 7.6 左右降至极端酸性的 1.56 ~ 1.72, 且随着固体浓度升高, 底泥 pH 值下降速率变慢. 例如, 固体浓度 3% ~ 8% 的 3 个处理, 4 d 后底泥 pH 值即快速降至 2.0, 而相似的酸度, 固体浓度为 10% 和 13% 的处理则分别需要 7 d 和 10 d. 这可能是由于: 沥浸体系的缓冲性随固体浓度的升高而增强, 较高固体浓度的沥浸处理需要相对长的时间产生足量的硫酸而获得与低固体浓度处理相同的酸度环境<sup>[17]</sup>. 有研究报道<sup>[20, 21]</sup>, 沥浸处理后期极端酸性的 pH(如 pH < 1.5)和不断累积的重金属离子(沥浸液中 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 等含量可达几十至几百 mg•L<sup>-1</sup>)会对硫细菌的生长与增殖产生抑制. 本研究也发现了类似的现象, 底泥 pH 值降至 2.0 以后, 由于上述不利条件的形成以及沥浸液缓冲性的共同作用, 5 个不同浓度处理的 pH 下降均表现出明显减慢并逐渐趋于稳定. 试

验中未接种且不添加硫的对照底泥 pH 值在起初的 0~2 d 略有上升, 而后则一直维持在 7.6 左右, 显然沥浸反应没有启动.

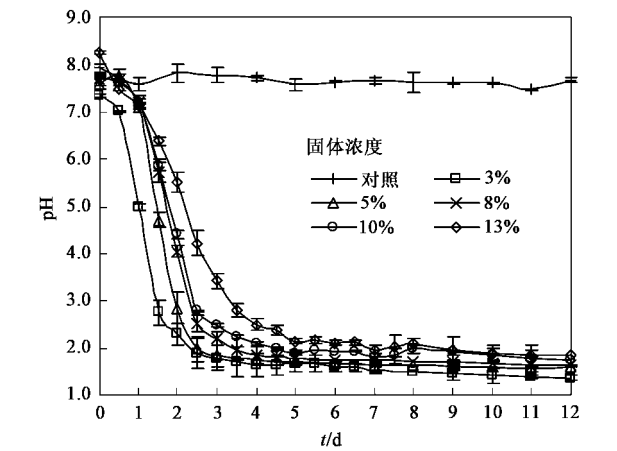


图 1 底泥沥浸过程中 pH 值的变化

Fig.1 Variation of sediment pH in the bioleaching process

表 2 用 Boltzmann 模型拟合不同固体浓度条件下底泥沥浸作用 pH 值变化的参数

Table 2 Parameters of Boltzmann model determined from sediment bioleaching process

| 固体浓度/% | $pH_{ini}$      | $pH_{lim}$      | $X_0/d$         | $\Delta x$      | $R^2$ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 3      | $7.69 \pm 0.23$ | $1.61 \pm 0.05$ | $1.08 \pm 0.05$ | $0.33 \pm 0.04$ | 0.993 |
| 5      | $7.83 \pm 0.11$ | $1.67 \pm 0.04$ | $1.53 \pm 0.03$ | $0.30 \pm 0.02$ | 0.998 |
| 8      | $7.88 \pm 0.09$ | $1.74 \pm 0.03$ | $1.78 \pm 0.03$ | $0.41 \pm 0.02$ | 0.998 |
| 10     | $7.91 \pm 0.11$ | $1.91 \pm 0.03$ | $1.83 \pm 0.03$ | $0.45 \pm 0.03$ | 0.997 |
| 13     | $8.11 \pm 0.19$ | $1.99 \pm 0.04$ | $2.16 \pm 0.07$ | $0.72 \pm 0.05$ | 0.998 |

5.0 之间. 这可能是因为, 该 pH 范围为硫细菌生长的最佳 pH 条件<sup>[20]</sup>, 此时不同浓度的沥浸处理中硫细菌的催化氧化活性均特别旺盛所致.

由式(1)可推导出式(2), 根据该式可计算不同底泥固体浓度的沥浸处理其 pH 值由某一数值降至  $pH_{lim}$  所需时间  $t$ .

$$\Delta t = dx \cdot \ln \left[ \frac{pH_{ini} - pH_{lim}}{pH - pH_{lim}} - 1 \right] + X_0 \quad (2)$$

图 2 比较了 5 个不同浓度的底泥沥浸处理 pH 值从初始 7.6 降至 2.0 所耗时间. 可见, 随着固体浓度增加, 底泥酸化至 pH 2.0 所需时间相应延长, 特别是当固体浓度由 10% 增至 13% 时, 酸化时间延迟 1.2 倍, 由 4 d 延长至 9 d. 因此, 仅从底泥 pH 值变化来看, 固体浓度 10% 在底泥沥浸的实际应用中较为合适.

2.2 底泥沥浸过程中 ORP 的变化

硫细菌对硫的催化氧化在降低底泥 pH 值的同时也会提高其 ORP. ORP 的上升是生物沥浸中硫细菌大量增殖的又一标志<sup>[8, 15]</sup>. 由图 3 可见, 0~4 d, 不

试验发现, 底泥沥浸过程中, 不同固体浓度下底泥 pH 值随时间的变化动态均可用修正的 Boltzmann 方程拟合 ( $R^2 \geq 0.993$ ), 即:

$$pH = pH_{lim} + \frac{pH_{ini} - pH_{lim}}{1 + \exp[(t - X_0)/dx]} \quad (1)$$

式中,  $pH_{ini}$  为底泥初始 pH 值;  $pH_{lim}$  为底泥 pH 值下降趋于稳定时的数值 (极限值);  $X_0$  表示 pH 下降速率最快 (曲线斜率最大) 时对应的时间;  $\Delta x$  指  $X_0$  值出现的区间;  $t$  是沥浸时间. 表 2 为采用 Boltzmann 模型拟合沥浸底泥 pH 值变化的各项参数. 据此方程估算出的固体浓度 3%~10% 的 5 个沥浸处理的  $pH_{lim}$  在 1.61~1.99 之间, 该范围与 Tyagi 等<sup>[22]</sup> 研究城市污泥生物沥浸时的报道相吻合. 笔者注意到, 沥浸处理的固体浓度增加后, 最大 pH 下降速率出现的时间 ( $X_0$ ) 明显延滞, 但不同浓度的沥浸处理底泥 pH 值下降速率最大时所对应的 pH 却大多都在 4.2~

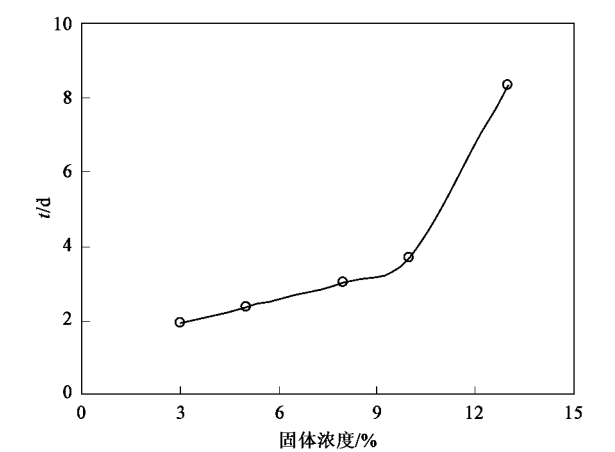


图 2 不同固体浓度的底泥沥浸处理 pH 值由 7.6 降至 2.0 所耗时间

Fig.2 Time needed for the variation of a certain range of sediment pH (from 7.6 to 2.0) in the bioleaching process with different sediment solids concentrations

同固体浓度的 5 个处理 ORP 均从 -80 mV 左右迅速上升到 400 mV, 之后随着底物硫的逐渐耗尽, ORP

上升趋势. 沥浸结束的第 12 d, 5 个处理的 ORP 均达 550 mV 以上. 此外, 与图 1(底泥 pH 值下降)相似, 整个沥浸过程中 ORP 的上升速率也随固体浓度增加而变慢. 对照处理的 ORP 虽也有明显上升, 但最高也只在 200 mV 以下. 振荡曝气所致的化学氧化是其 ORP 上升的主要原因.

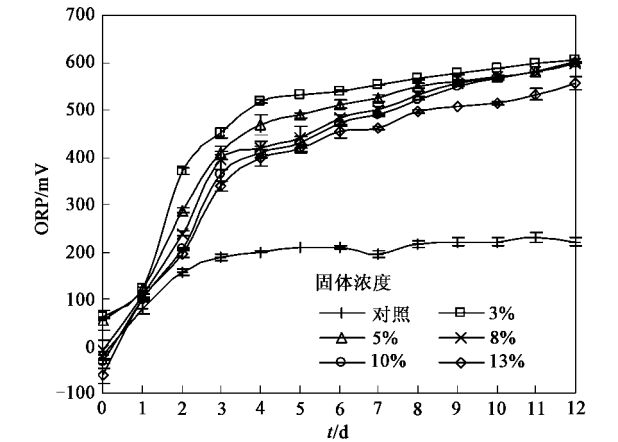


图 3 底泥沥浸过程中 ORP 的变化

Fig.3 Variation of sediment ORP in the bioleaching process

2.3 底泥沥浸过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  的变化

不同固体浓度的底泥沥浸处理  $\text{SO}_4^{2-}$  的变化如图 4. 随着生物氧化产酸的进行, 不同浓度的 5 个处理  $\text{SO}_4^{2-}$  含量持续增加, 并且整个沥浸过程中固体浓度较高的沥浸体系  $\text{SO}_4^{2-}$  含量一直高于较低的固体浓度. 例如, 沥浸 12 d 时, 固体浓度 13% 其  $\text{SO}_4^{2-}$  含量已达  $7\,558\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 10% 的处理为  $7\,024\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 8% 的为  $6\,005\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 5% 的为  $4\,937\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 3% 的仅为  $4\,549\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 对照的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量基本维持在最初的  $2\,100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 此外, 根据沥浸前后  $\text{SO}_4^{2-}$  变化所估算的硫的氧化率表明, 固体浓度越高的处理硫氧化率也越高, 第 12 d 时, 分别为 30%、33%、44%、53% 和 57%.

本试验中, 不同固体浓度下  $\text{SO}_4^{2-}$  含量随时间的变化几乎均呈线性增加(图 4). 据此可得出不同底泥浓度沥浸体系的  $\text{SO}_4^{2-}$  产生速率(sulfate production rate, SPR), 见表 3. 不难发现, SPR 随固体浓度(total solids, TS)的增加呈现线性递增(图 5). 例如, 固体浓度由 3% 增至 13%, SPR 由  $270.5\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  增至  $410.8\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ , 增加 1.5 倍. 许多研究发现(包括本试验)[8,22], 以硫粉为能源底物的沥浸反应结束时, 普遍会有 30%~40% 的硫未被利用. 显然, 底物硫不是沥浸体系中硫细菌生长的限制因子. 可以推

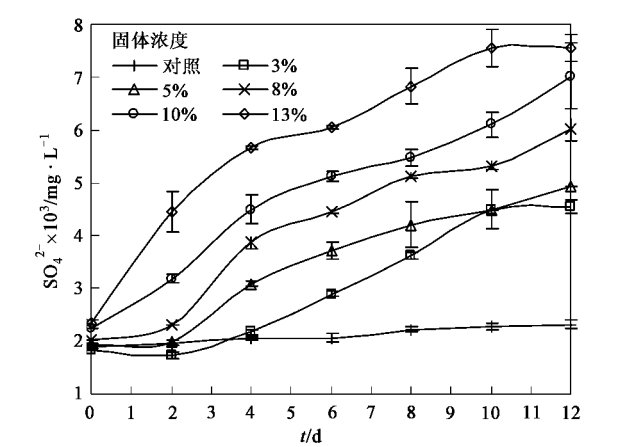


图 4 底泥沥浸过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  的变化

Fig.4 Variation of sulfate concentration in the bioleaching process

测, 在其它试验条件相同的前提下, 固体浓度较高的沥浸处理可为硫细菌生长供给更充足的养分(如 N、P 和微量元素等), 可能是其 SPR 较高的主要原因.

表 3 不同固体浓度的底泥沥浸过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  产生速率

Table 3 Predicted rate of sulfate production in the bioleaching process with different sediment solids concentrations

| 固体浓度/% | $\text{SO}_4^{2-}$ 产生速率 SPR/ $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ | $R^2$ |
|--------|---------------------------------------------------------------------------|-------|
| 3      | 270.5                                                                     | 0.94  |
| 5      | 271.3                                                                     | 0.96  |
| 8      | 342.8                                                                     | 0.95  |
| 10     | 377.3                                                                     | 0.97  |
| 13     | 410.8                                                                     | 0.93  |

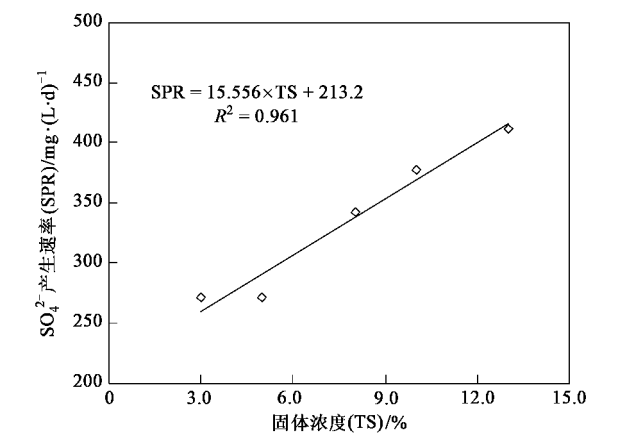


图 5 不同固体浓度下底泥沥浸过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  产生速率的变化

Fig.5 Rate of sulfate production in the bioleaching process with different sediment solids concentrations

2.4 底泥沥浸过程中 Zn、Cu 和 Cr 的去除效果

不同固体浓度下, 添加元素硫同时接种硫细菌的生物沥浸作用对污染底泥中 Zn、Cu 和 Cr 的去除均有极为显著的影响(图 6). 由图 6(a)可知, 随着沥

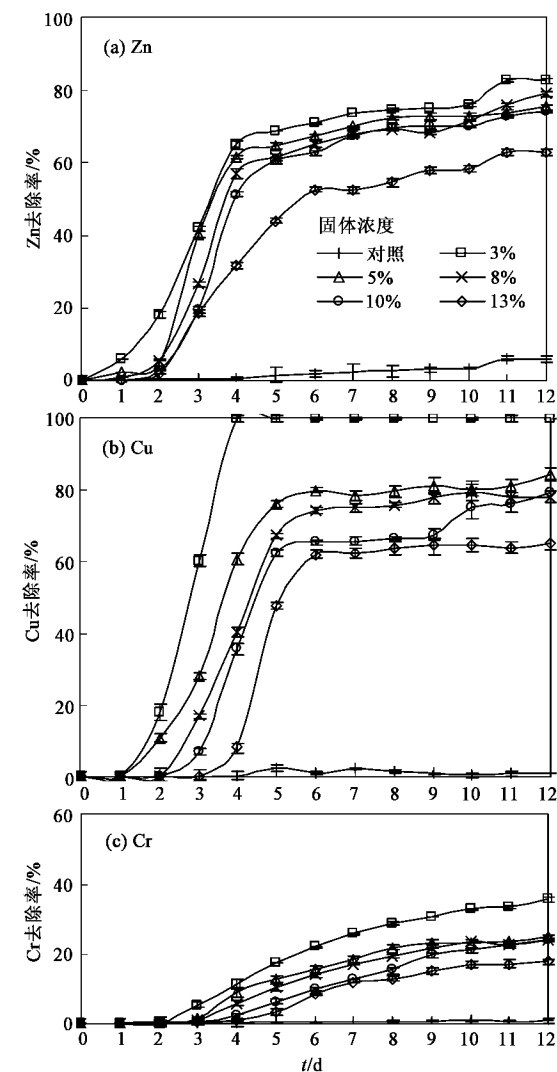


图6 底泥沥浸过程中 Zn、Cu、Cr 的去除效果  
Fig.6 Metal solubilization from sediment in the bioleaching process at different solids concentration

浸作用的启动,不同浓度的5个处理 Zn 的去除稳步增加.第2 d,各处理 Zn 去除率均在5%~20%,第6 d,底泥 pH 值降至1.7,ORP 升至450 mV,此时 Zn 去除率迅速增至52%~65%,随后去除率的增加变慢,沥浸结束时(12 d),Zn 去除率稳定在68%~82%之间.Cu 的去除动态与 Zn 类似[图6(b)].沥浸最初的0~2 d,各处理 Cu 去除率差别不大,均小于20%.3~5 d,Cu 去除率均出现加速增长.第6 d时,固体浓度3%~13%的5个处理 Cu 去除率分别为100%、82%、76%和62%.在随后的6~12 d,Cu 去除率变化无几.本试验中没有出现前人研究中生物沥浸末期 Cu 去除率又降低的现象<sup>[12,21,23]</sup>.图6(c)反映出 Cr 的生物沥浸去除相对 Zn 和 Cu 较难.表现在2 d内,各处理 Cr 去除率一直保持在1.5%以下,即

便是底泥 pH 值下降和 ORP 上升最为迅速的2~5 d,Cr 去除率仍<20%.第12 d,Cr 去除率达20%~35%.结合图1和图3不难发现,Zn 和 Cu 的沥浸去除均在pH 5.0~2.0,ORP 200~520 mV 这一范围增长最快,而随着沥浸液 pH 值的持续下降和 ORP 的上升,Cr 的去除仍在稳步增加.可见,不同重金属的沥浸溶出可能存在机制上的不同.综上,固体浓度对 Zn、Cu 和 Cr 的沥浸去除有明显阻控作用,固体浓度增加,沥浸去除速率有所下降,但试验中固体浓度8%~10%各金属的去除效果相差不大.从经济角度考虑,底泥沥浸处理时适宜的固体浓度可选在10%左右.

2.5 脱毒(沥浸)底泥中残余 Zn、Cu 和 Cr 的形态分级

重金属的环境风险不仅取决于重金属的总量,而且与其存在形态密切相关<sup>[24]</sup>.沥浸处理后的脱毒底泥中残留重金属的形态分级将为其最终妥善处理提供重要依据.本研究采用欧洲标准物质局推荐的三步连续提取法对沥浸12 d的脱毒泥(以固体浓度10%为例)中残余重金属进行形态分级,该法将重金属形态区分为:酸可提取态(可交换态及碳酸盐结合态)、可还原态(Fe/Mn 氧化物结合态)、可氧化态(有机物及硫化物结合态)和残渣态4种形态,结果见表4.显然,经沥浸处理后底泥中 Zn、Cu 和 Cr 的总量大大降低,未沥浸去除的残余重金属绝大部分是以稳定的残渣态存在,环境风险较大的酸可提取态和可还原态所占比例较小.其中,残渣态的 Zn 和 Cu 占76%以上,残渣态 Cr 占82.7%.可以推测,原泥中大部分的 Cr 以难沥浸去除的残渣态存在是本试验中 Cr 沥浸去除率一直低于35%的重要原因.最近对生物沥浸处理后的脱毒城市(工业)污泥所作的毒理学实验和作物田间实验已经证实,脱毒泥的毒性水平已大大降低,石灰中和后可安全土地利用<sup>[25,26]</sup>.

比较图6和表1、表4可以发现,根据沥浸液中金属含量变化折算的重金属去除率(图6)均略高于

表4 沥浸(脱毒)底泥中重金属含量与各形态所占比例<sup>1)</sup>

| Table 4 Binding fractions of Zn, Cu, and Cr in the bioleached sediment |       |      |       |
|------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|
| 存在形态                                                                   | Zn    | Cu   | Cr    |
| 酸可提取态/%                                                                | 7.1   | 2.6  | 未检出   |
| 可还原态/%                                                                 | 10.7  | 16.2 | 未检出   |
| 可氧化态/%                                                                 | 6.0   | 未检出  | 17.3  |
| 残渣态/%                                                                  | 76.2  | 81.2 | 82.7  |
| 总量/mg·kg <sup>-1</sup>                                                 | 204.8 | 37.3 | 154.7 |

1) 固体浓度10%

根据干物质中金属含量变化得到的去除率(表 4)。这可能是因为底泥生物沥浸处理是一个好氧消化过程,沥浸处理时底泥中矿物成分(如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)会部分分解而使得底泥干物质质量有所下降<sup>[15]</sup>,从而造成了 2 种换算方式所得出的去除率略有差异。

### 3 结论

(1) 以硫粉为能源底物,接种硫细菌的生物沥浸作用能有效去除污染底泥中  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Cr}$ 。沥浸处理 12 d,  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Cr}$  的去除率分别为 60% ~ 85%、65% ~ 100% 和 17% ~ 35%。沥浸处理后的脱毒底泥中残余的  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Cr}$  绝大部分以残渣态存在,环境风险较低。

(2) 固体浓度对底泥中  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Cr}$  生物沥浸去除效果有很大影响,随着固体浓度增加,底泥 pH 值下降和 ORP 上升速率减缓,重金属去除速率相应降低。底泥固体浓度 10% 在沥浸处理的实际应用中较为合适。

### 参考文献:

- [1] Akcaya H, Oguzb A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. *Water Res*, 2003, **37**: 813-822.
- [2] 杨清伟,束文圣,李慧. 乐昌铅锌矿区水道底泥中的重金属潜在生态风险评价[J]. *中国给水排水*, 2008, **24**(2): 106-108.
- [3] Blandine C, Véronique R, Cédric D, *et al.* Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds[J]. *Appl Geochem*, 2006, **21**: 1781-1798.
- [4] Lors C, Tiffreau C, Laboudigue A. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments[J]. *Chemosphere*, 2004, **56**: 619-630.
- [5] Zoubair L, Mazen S, Franck A, *et al.* Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol<sup>®</sup> process and valorization in clay bricks[J]. *Constr Build Mater*, 2008, **22**: 755-762.
- [6] 周立旻,郑祥民,殷效玲. 苏州河沉积物中重金属的污染特征及其评价[J]. *环境化学*, 2008, **27**(2): 269-270.
- [7] 孟伟,刘征涛,范薇. 渤海主要河口污染特征研究[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(6): 66-69.
- [8] Sreekrishnan T R, Tyagi R D, Blais J F. Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge: effects of process parameters[J]. *Water Res*, 1999, **27**(11): 1641-1651.
- [9] Wu H Y, Ting Y P. Metal extraction from municipal solid waste

- (MSW) incinerator fly ash—Chemical leaching and fungal bioleaching[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2006, **38**: 839-847.
- [10] 朱庆荣,辛宝平,李是. 生物淋滤直接浸出废旧电池中有毒重金属的实验研究[J]. *环境化学*, 2007, **26**(5): 646-650.
- [11] Gu X Y, Wong J W C. Identification of inhibitory substances affecting bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 2934-2939.
- [12] 和苗苗,俞一统,华玉妹,等. 生物淋滤法对污泥中  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  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.
- [13] Zhou L X, Fang D, Wang D Z, *et al.* Bioleaching of Cr from tannery sludge: the effects of initial acid addition and recycling of acidified bioleached sludge[J]. *Environ Technol*, 2005, **26**: 277-284.
- [14] 陈浩,周立祥,李超. 空气提升式反应器处理制革污泥的中试研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(9): 2046-2051.
- [15] Löser C, Zehndorf A, Görsch K, *et al.* Remediation of heavy metal polluted sediment in the solid bed: Comparison of abiotic and microbial leaching[J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(1): 9-16.
- [16] Chen S Y, Lin J G. Bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an air-lift bioreactor: effects of sulfur concentration[J]. *Water Res*, 2004, **38**: 3205-3214.
- [17] 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): 167-176.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 198-200.
- [19] Quevauviller P H, Rauret G, Lopez-Sánchez J F, *et al.* Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM601) following a three-step sequential extraction procedure[J]. *Sci Total Environ*, 1997, **25**: 223-234.
- [20] Suzuki I, Lee D, Mackay B, *et al.* Effect of various ions, pH, and osmotic pressure on oxidation of elemental sulfur by *Thiobacillus thiooxidans*[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, **65**: 5163-5168.
- [21] 邹塞,张盼月,曾光明. 硫粉投加量与污泥含固率之比对生物淋滤过程的影响[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(3): 510-515.
- [22] Tyagi R D, Blais J F, Meunier N. Simultaneous sewage digestion and metal leaching: effect of sludge solids concentration[J]. *Water Res*, 1997, **31**(1): 105-118.
- [23] 华玉妹,陈英旭. 污泥中重金属生物沥滤的工艺参数优选和反应机制探讨[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(3): 423-427.
- [24] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 216-223.
- [25] Pérez-Sirvent C, García-Lorenzo M L, Martínez-Sánchez M J. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation[J]. *Environ Int*, 2007, **33**: 502-504.
- [26] 路庆斌,周立祥. 污泥生物脱毒后土地利用对农作物及土壤环境的影响研究: 田间试验[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(10): 1663-1668.