

以秸秆为微生物碳源的尾矿原位修复： 动态实验的初步分析

张楠¹, 陈天虎¹, 周跃飞¹, 王进¹, 金杰^{1,2}, 黎少杰¹

1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥学院 生物与环境工程系, 合肥 230009

摘要:对铜陵相思谷尾矿砂中的重金属在生物和非生物条件下的淋滤行为进行了研究。设置两个动态反应柱进行实验(实验柱填充尾矿砂+污泥+秸秆, 对照柱仅填充尾矿砂, 进水 SO_4^{2-} 1000 mg/L, pH 7.5)。结果表明, 实验初期(0~20 d)实验柱出水重金属浓度明显高于对照柱, 归因于柱内微生物加速了矿物分解和重金属的淋滤; 此后实验柱出水 SO_4^{2-} 浓度逐渐降低, 同时 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、总 Fe 浓度分别降至 0.1 mg/L、0.1 mg/L、0.4 mg/L 和 1 mg/L 以下。据此推测, 实验柱中出现了微生物作用下的硫酸盐还原作用, 生成了可以吸持重金属的硫化物沉淀。研究结果表明, 以稻草为碳源、污泥为微生物接种源构建尾矿砂-微生物体系, 能够有效还原硫酸盐并去除重金属, 该方法可以用于矿山尾矿的原位修复。

关键词:尾矿; 硫酸盐还原菌; 重金属; 动态实验; 淋滤

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2011)03-0334-07

In-situ Bioremediation of Tailings with Straw as Carbon Source: Preliminary Analysis by Dynamic Testing

ZHANG Nan¹, CHEN Tian-hu¹, ZHOU Yue-fei¹, WANG Jin¹, JIN Jie^{1,2}, LI Shao-jie¹

1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Department of Biological and Environmental Engineering, Hefei University, Hefei 230009, China

Abstract: In this study, the behaviors of heavy metals in skarn tailings of Xiangsi Valley Mine (Tongling, China) were studied by dynamic leaching experiments under both biotic and abiotic conditions. Two column reactors were designed, one was packed with mine tailings, sludge and straw (experimental column), and another was packed with mine tailings only (control column). The influent conditions were set as SO_4^{2-} 1000 mg/L and pH 7.5. The results showed that the concentrations of heavy metals in the effluent of the experimental column were higher than those in the effluent of the control column in the early 20 days, indicating that microbes have accelerated the decomposition of minerals and, accordingly, enhanced the leaching of heavy metals. After 20 days, the sulfate concentrations decreased gradually and the concentrations of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and total iron dropped to 0.1, 0.1, 0.4 and below 1 mg/L, respectively. Sulfides with large amounts of heavy metals were also formed during this stage. These phenomena indicated that the microbial related sulfate reduction occurred and the heavy metals containing sulphides precipitated in the experimental column. The treatment system with straw as carbon source and sludge as microbiology source is considered as an efficient system in remediating mine tailings.

Key words: tailings; sulphate reducing bacteria; heavy metal; dynamic test; leaching

收稿日期: 2011-03-01 收到, 04-25 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB815603); 国家自然科学基金资助项目(40872047, 40902019)

第一作者简介: 张楠(1985-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 水污染控制技术. E-mail: zhangnan0127@126.com.

通讯作者: 陈天虎, 教授. E-mail: chentianhu168@vip.sina.com.

矿山开采通常会产生大量的废石和尾矿等固体废弃物。含有硫化物矿物(如黄铁矿)的尾矿与环境中的氧气和水接触时,容易通过微生物的氧化分解形成酸性矿山排水(Acid mine drainage, AMD)^[1~3]。AMD (pH < 4) 通常含有高浓度的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属离子或 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} 等阴离子团,很容易对周围地下水及地表水产生严重污染^[4]。目前国内外治理酸性矿山排水的方法主要有中和沉淀法、微生物法、人工湿地等^[5~7]。中和沉淀法是较常用的方法,但缺点是在中和过程中,AMD 中的 Fe、Al 等会以氢氧化物的形式沉淀,不仅会覆盖在中和反应物(石灰石、生石灰等)表面,降低反应物的中和能力,还会造成处理系统的淤堵^[8,9],因此还需要在工艺上有所改进。微生物法是值得关注的方法,近年的研究发现,一些微生物,如硫酸盐还原菌(SRB),能以硫酸盐作为最终电子受体进行代谢,导致硫酸盐被还原为硫化氢,而硫化氢与水中可溶性金属离子以金属硫化物形式沉淀下来,同时微生物的代谢产生的碱还可中和水中的酸^[10~14]。因此,SRB 还原法是一种很有应用潜力的处理酸性矿山废水的方法。在目前开发的许多 AMD 原位治理工艺中,一种重要的方法就是在饱和尾矿砂层中直接添加有机碳源,利用 SRB 的作用固定重金属和中和酸度^[15~17]。

尽管原位生物修复有很多优点,但如何在保证效率的同时控制运行成本是值得探讨的问题,其中探讨使用低成本碳源运行修复体系尤其值得关注,但目前国内外的相关研究报道较少。本研究以铜陵相思谷尾矿砂为研究对象,通过模拟微生物作用下的风化淋滤,分析尾矿砂中重金属的释放、迁移规律及次生沉淀的特征,进而探讨以廉价的秸秆作为碳源和能源时,SRB 法用于原位修复矿山尾矿的可行性。

1 实验材料和方法

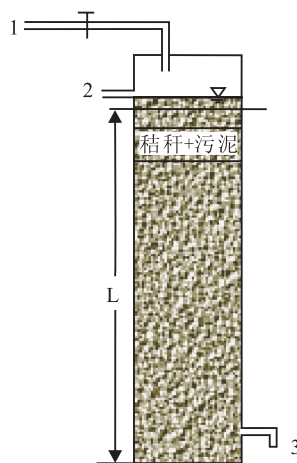
1.1 实验材料

稻草秸秆取自合肥市郊区农田,经机械破碎至 60 目,105 °C 下烘干后备用,送至中国科学技术大学微尺度物质国家实验室,测得(Elementar Vario EL III 型元素分析仪)各元素质量百分含量分别为: C 37.4%, N 1.01%, H 6.05%。取沉淀污泥作为微生物接种菌群,污泥取自合肥市王小郢污水处理厂,污泥中固体物质含量为 18.04 g/L(其中挥发性固体占 47.59%),总碱度(以 CaCO_3 计)为 600.60 mg/L, pH 为 6.77,污泥经王水和高氯酸消解后,测得其重金属含量为: Cu 0.135 g/kg, Zn 4.246 g/kg,

Fe 2.588 g/kg。尾矿砂取自安徽铜陵相思谷尾矿库,经过充分混合风干,过 40 目筛后备用。用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和自来水配制硫酸根浓度为 1000 mg/L 的淋滤液,1% 的 H_2SO_4 调 pH,实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

设计了如图 1 所示的动态反应装置,其中反应器(有机玻璃柱)高 1 m,内径 9 cm,体积 6.35 L。对照柱和实验柱分别记为 S_0 和 S_1 。 S_0 柱中仅填充尾矿砂,填充高度 90 cm; S_1 柱分为上、中、下三部分,底部 75 cm 和顶部 5 cm 分别填充尾矿砂,中间 10 cm 填充 100 g 稻草和 50 mL 污泥沉淀。动态实验在夏季室温(20~35 °C)条件下完成,历时 2 个月。



1. 进水; 2. 溢流管; 3. 出水

1. water inflow; 2. Overflow pipe; 3. Outlet

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Sketch of the experimental setup

1.3 分析项目与方法

实验分析指标及方法:污泥浓度采用重量法;污泥总碱度采用酸碱滴定法;污泥重金属种类及含量采用王水+ HClO_4 消解后再用原子吸收(北京瑞利 WFX-130A)及分光光度法测定;pH 采用玻璃电极法(Delta pH 计);溶液 Cu、Zn、Cd 离子采用原子吸收分光光度法(北京瑞利 WFX-130A);Fe 离子采用邻菲罗啉分光光度法;硫酸根采用铬酸钡分光光度法^[18];COD 采用重铬酸钾快速消解法;氧化还原电位(ORP)采用六位参数仪(Ultrameter II TM 6P, Myron L Company, USA);固体分析采用 XRD (D/MAX2500VL/PC 日本理学)和扫描电镜(SEM, 美国 Sirion 200 场发射扫描电镜)。

2 结果与讨论

2.1 尾矿砂表征

尾矿砂 X 射线衍射(XRD)分析结果(图 2)表明,相思谷尾矿砂中主要矿物组成为方解石、石英、菱铁矿、钙铁榴石、长石和高岭石。X 射线荧光光谱

分析结果表明,主要化学组成为($wt, \%$): SiO_2 30.41、 Fe_2O_3 25.41、 CaO 16.62、 Al_2O_3 6.21、 CO_2 16.64、 MnO 0.34、 TiO_2 0.18。

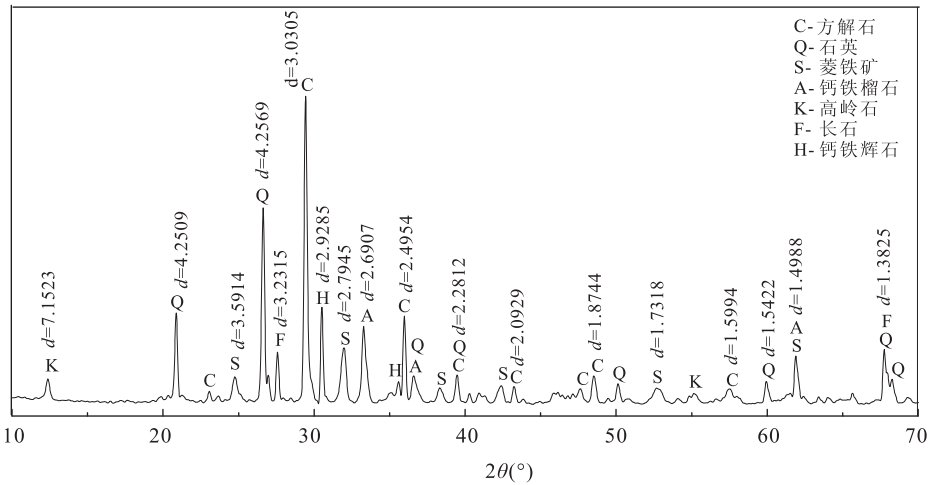


图 2 尾矿砂 XRD 分析结果

Fig. 2 XRD result of tailings

2.2 pH 和氧化还原电位变化

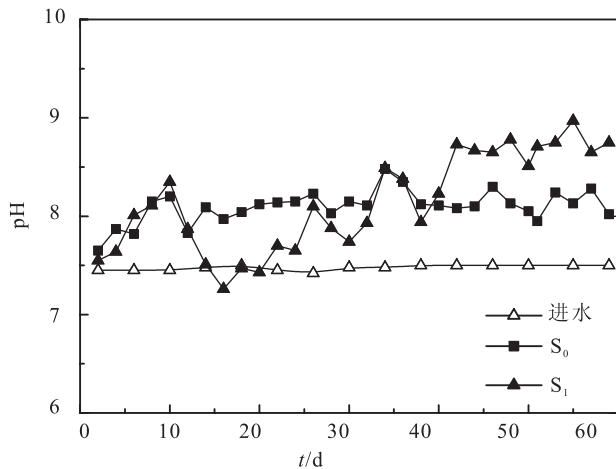


图 3 出水 pH 随时间的变化

Fig. 3 pH variations in the solutions versus time

图 3 为进水和各实验出水 pH 的变化。在整个淋滤实验过程中, S_0 、 S_1 出水 pH 尽管随时间有小幅波动, 但总体呈上升趋势, 至 60 天实验结束时, S_0 中 pH 上升到 8.0 左右, 而 S_1 中则上升到 8.5 左右。由于实验使用的尾矿砂具有较高含量的方解石, 故出水保持弱碱性的原因可能与方解石的溶解有关。对比 pH_{S_0} 和 pH_{S_1} , 可以看出, 实验前 40 天, 总体上 $pH_{S_0} > pH_{S_1}$, 40 天后, 则 $pH_{S_1} > pH_{S_0}$ 。由于实验为厌氧体系, S_1 中添加了稻草和污泥, 且进水中含有高浓度的硫酸根 (SO_4^{2-} 1000 mg/L), 故推测 S_1 中微生物生长旺盛, 其中既可能有厌氧发酵微

生物的生长, 也有 SRB 的生长。通常认为, 厌氧发酵微生物可以将大分子物质如纤维素、木质素等分解为其它微生物可利用的小分子物质的同时产酸; 而 SRB 主要利用小分子物质进行生长, 同时产碱^[19~20]。因此, 导致前 40 天的 $pH_{S_0} > pH_{S_1}$ 和后 20 天的 $pH_{S_1} > pH_{S_0}$ 的原因可能是 S_1 体系中前 40 天以发酵微生物生长产酸为主(能利用大分子有机物为碳源), 后 20 天以 SRB 的生长产碱为主(发酵微生物的生长产生了 SRB 能利用的小分子有机物)。

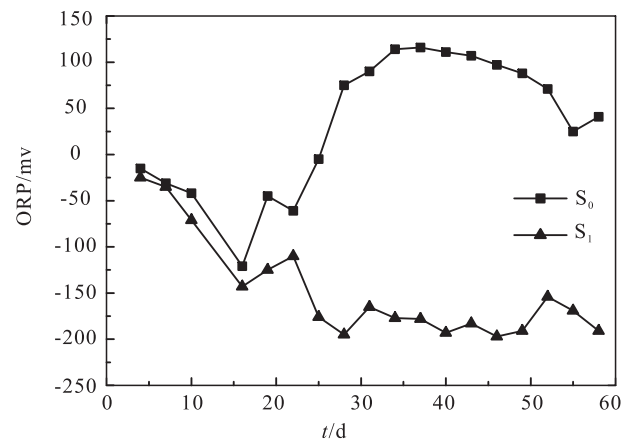


图 4 出水氧化还原电位随时间的变化

Fig. 4 Variations of the redox potential in effluents

图 4 为 S_0 、 S_1 的出水氧化还原电位随时间的变化。实验前两周, S_0 、 S_1 的 ORP 值均持续降低, 降低幅度 $S_1 > S_0$; 两周后 S_0 中 ORP 逐渐上升, S_1 则

持续下降。通常认为,厌氧微生物的生长会导致体系氧化电位降低^[22]。在 S₀ 中,尽管没有添加污泥,但尾矿砂中仍可能存在少量的微生物,在没有持续碳源供给的情况下,其生长表现为开始阶段(0~15 d)较旺盛,而后因体系缺乏碳源逐渐消亡。相应地其出水 ORP 值先减小后增加,最后达到与进水 ORP 值基本一致(进水 ORP 值 85 mV 左右)。在 S₁ 中,由于有持续的碳源供给,因此在整个实验过程中微生物生长良好,相应地,ORP 表现为持续下降。一般认为,培养 SRB 环境的氧化还原电位必须低于-100 mV^[21],从图中 S₁ 的 ORP 变化趋势可以看出,在大部分时间里,体系出水 ORP 维持在-150 mV 左右,适合 SRB 生长。

2.3 硫酸根和 COD 浓度变化

从图 5A 可以看出,在开始一周,S₀ 和 S₁ 出水中硫酸根浓度均持续降低,两个实验中降低速率差异不大;一周以后,S₀ 出水硫酸根浓度趋于稳定,与进水基本持平,而 S₁ 出水硫酸根浓度仍保持降低的趋势。一周以后 S₁ 中硫酸根浓度变化可分为三个阶段,20 天之前降速小,20 天之后降速增大,40 天后趋于稳定。分析出现这一浓度变化特征的原因

是:20 天之前 S₁ 中微生物处于适应阶段,已经存在硫酸盐还原作用,但效率并不高;20 天后,S₁ 中的微生物已经适应了环境,生长越发旺盛,导致出水硫酸盐浓度开始急剧下降;40 天后,微生物保持稳定的生长速度,相应地出水硫酸盐浓度趋于稳定(约 200 mg/L)。这一浓度变化特征说明了 S₁ 体系中的 SRB 能够有效利用秸秆分解的有机碳源进行硫酸盐还原。在以往研究中,利用乙醇作为 SRB 的碳源^[22~24]。然而,添加稻草作为有机碳源对反应体系中硫酸盐还原同样有效。

由图 5B 可以看出,由于污泥的添加,实验初期 S₁ 出水 COD 浓度远大于 S₀。随着实验的进行,两个实验中的 COD 浓度均逐渐降低,在第 10 天左右趋于稳定,此时 S₀ 中的 COD 值约为 25 mg/L,S₁ 中约为 100 mg/L,第 50 天左右,两个体系的 COD 浓度呈现缓慢增加的趋势。整个实验过程中,两个体系中 COD 值的变化均表现出先降低后升高的趋势。对于 S₁,刚开始的 COD 逐渐下降与污泥中的易溶有机物逐渐被淋滤有关;而后期的缓慢增加,可能是由于 SRB 的代谢分解了秸秆,导致溶液中可溶性有机碳浓度的增高。

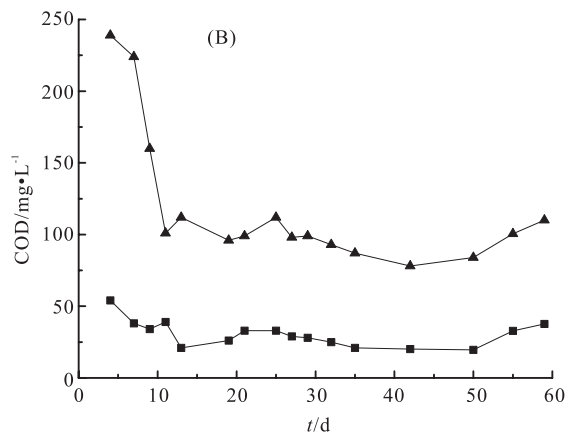
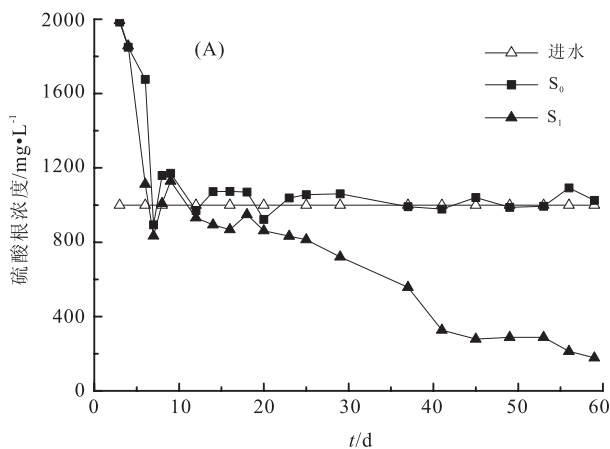


图 5 出水硫酸根(A)和 COD (B)浓度的变化

Fig. 5 Variations of sulfate concentration (A) and COD (B)

2.4 出水重金属浓度的变化

图 6A、B、C、D 分别表示 S₀、S₁ 中出水 Cu、Cd、Fe 及 Zn 离子浓度的变化。在淋滤实验前期(0~20 d),S₁ 出水的重金属浓度明显高于 S₀,尤其 Cu 和 Fe 离子(图 5A,5B)更为明显。推测是因为 S₁ 中添加了污泥和秸秆的混合物,有机物的存在促进了体系中的微生物生长代谢,加快了铁氧化物矿物的还原溶解,使得以铁氧化物结合态的重金属离子得以释放出来。而 S₀ 仅是由于尾矿砂中游离的 Cu、Cd、

Zn、Fe 离子自上向下发生迁移的结果。值得注意的是,Zn²⁺ 的波动比较大,这是因为自来水作为进水,通过原子吸收测其含有一定浓度的 Zn²⁺ (0.15 mg/L 左右),对测定有一定的干扰。

随着实验的进行,S₀、S₁ 出水 Cu、Cd、Zn、Fe 浓度逐渐下降。S₀ 出水 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 在第 30 天左右基本检测不到;而 S₁ 中 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 滞留时间稍长,在第 40 天左右基本检测不到,Zn²⁺ 和总 Fe 离子浓度分别维持在 0.4 mg/L 和 1 mg/L 以下。由

图 5A 可知 S_1 体系在两周后开始进入硫酸盐还原阶段,故推测 S_1 出水重金属浓度的减小可能有两个原因:一是随着实验的进行,尾矿砂溶解释放重金属

离子的能力越来越弱;二是当体系进入硫酸盐还原阶段,生成的硫离子很容易与矿物释放的 Cu、Cd、Zn 等金属离子结合,以金属硫化物沉淀的形式被固定。

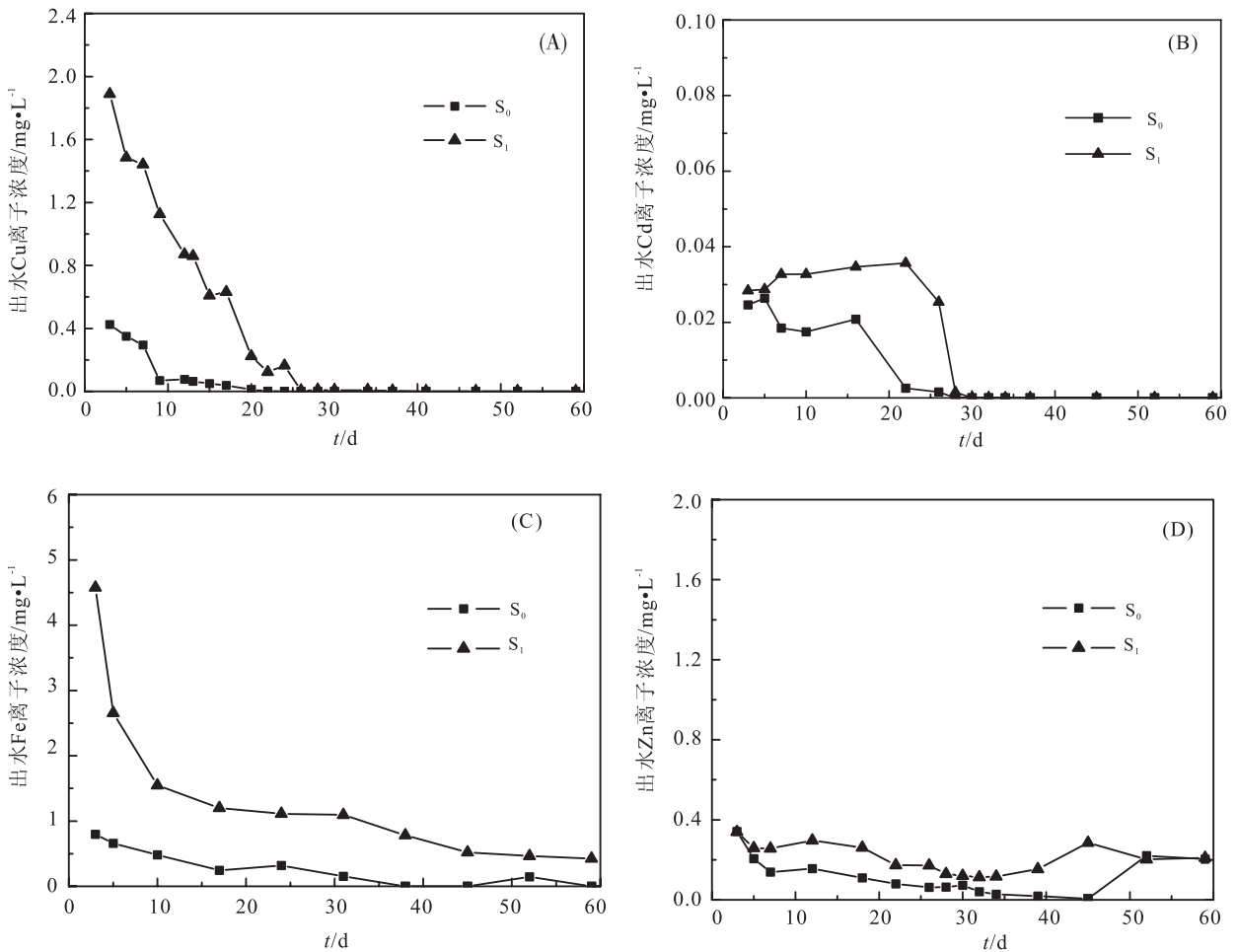


图 6 出水 Cu (A)、Cd (B)、Fe (C)、Zn (D)离子浓度变化

Fig. 6 Variations of Cu (A), Cd (B), Fe (C) and Zn (D) concentrations in effluents

2.5 尾矿砂表面形貌、成分特征

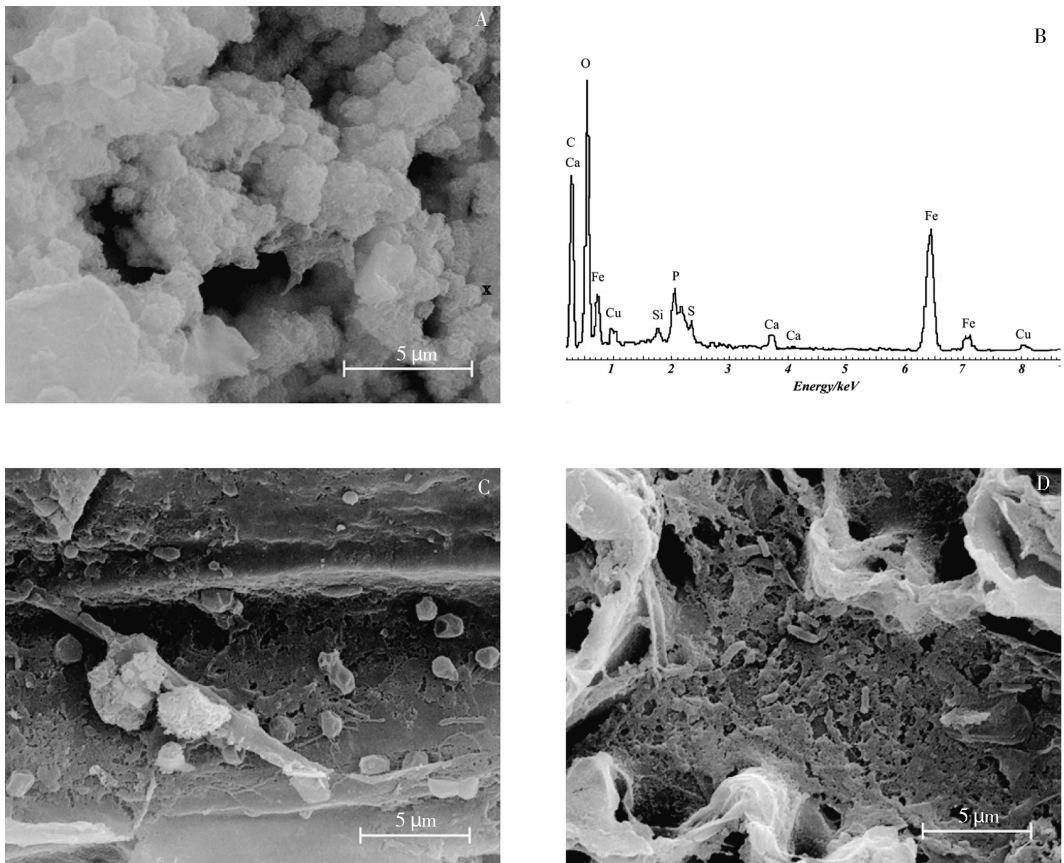
图 7 为反应后 S_1 柱秸秆污泥混合层中黑色沉积物的 SEM 图像和 EDS 谱图。由 A 和 B 图可以看出,此沉积物中主要含有铁氧化物、碳酸钙以及少量的硫化亚铁,没有观察到铜和锌的硫化物沉淀。由于尾矿砂中铁氧化物含有高,铜和锌硫化物含量低,很容易被铁氧化物包裹在内,不易观察。结合 C 和 D 图可以看出,稻草表面及内部均存在微生物活动,大部分细胞呈杆状,此部分秸秆组织已经破坏,有机物已部分分解。

3 结 论

(1) 当尾矿中添加秸秆和污泥时,有机物的存在增强了厌氧微生物的代谢作用,初期由于厌氧微

生物对铁氧化物的还原作用,使得铁氧化物结合态的重金属离子部分释放出来,淋滤出水中重金属浓度有所增高,Cu、Fe 离子浓度均超过排放标准。但两周后尾矿体系就进入硫酸盐还原阶段,由于硫离子对重金属的沉淀作用,阻止了重金属的释放。

(2) 添加稻草秸秆的实验柱出水硫酸盐浓度从初始的 2000 mg/L 降至 200 mg/L 左右,硫酸根去除率高达 90%,出水的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、总 Fe 离子浓度分别维持在 0.1 mg/L、0.1 mg/L、0.4 mg/L 和 1 mg/L 以下,pH 始终维持在 8.0 以上。说明以稻草秸秆作为有机碳源,污泥作为微生物接种源置于尾矿砂顶部,能够有效的进行硫酸盐还原和去除重金属,同时生成碱度提高出水的 pH 值,对矿山环境的原位修复有实际意义。



A、C、D是沉积物不同位置的SEM图；B:图A中x点对应的EDS图

A、C、D is the different location of sediments SEM images; B: x point energy spectrum micrograph of Fig. A

图7 S₁反应后沉积物扫描电镜图

Fig. 7 SEM/EDS micrographs of the sediment from S₁

参考文献 (References):

- [1] Tsukamoto T K, Killion H A, Miller G C. Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low-temperature, low-pH and matrix investigations [J]. *Water Research*, 2004, 38(6): 1405–1418.
- [2] Barber W P, Stuckey D C. Effect of sulfate reduction on chemical oxygen demand removal in anaerobic baffled reactor [J]. *Water Environment Research*, 2000, 72(5): 593–601.
- [3] Luptakova A, Kusnierova M. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77(1–2): 97–102.
- [4] Kalin M, Fyson A, Wheeler W N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(2–3): 395–408.
- [5] Bilek F. Column tests to enhance sulphide precipitation with liquid organic electron donors to remediate AMD-influenced groundwater [J]. *Environmental Geology*, 2006, 49(5): 674–683.
- [6] Hallberg K B, Johnson D B. Microbiology of a wetland ecosystem constructed to remediate mine drainage from a heavy metal mine [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 338(1–2): 53–66.
- [7] 柴立元, 唐宁, 闵小波, 庄明龙, 龙腾发. 硫酸盐还原菌包埋固定化技术处理含铬废水 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2005, 36(6): 965–970.
Chai Liyuan, Tang Ning, Min Xiaobo, Zhuang Minglong, Long Tengfa. Treatment of chromium wastewater by immobilized sulfate-reducing bacteria-containing activated sludge [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)* 2005, 36(6): 965–970. (in Chinese with English abstract)
- [8] Santomartino S, Webb J A. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(11): 2344–2361.
- [9] Reis M A, Almeida J S, Lemos P C, Carrondo M J. Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1992, 40(5): 593–600.
- [10] Glombitza F. Treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulfate reduction [J]. *Waste Management*, 2000, 21(2): 197–203.
- [11] Costa M C, Martins M, Jesus C, Duarte J C. Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using low cost matrices [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2008, 189(1–4):

