刘广容,姜华,王松伟.生物淋滤电动修复湖泊底泥中的铬[J].环境科学与技术,2024,47(S1):150-154. Liu Guangrong, Jiang Hua, Wang Songwei. Hybrid technology of bioleaching and electrokinetics to remediate chromium contaminated sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(S1):150-154.

生物淋滤电动修复湖泊底泥中的铬

刘广容， 姜华， 王松伟
（武汉大学动力与机械学院,湖北 武汉 430072）

摘 要:该文采用生物淋滤电动复合技术修复底泥,经生物淋滤后底泥中铬形态发生了改变,可交换离子态、碳酸盐结合态的铬含量比例明显增加,而铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态以及残渣态的比例含量明显下降(可为电动修复底泥时铬的迁移提供有利条件)。单纯电动修复铬的去除率为32.6%,单纯生物淋滤铬的去除率为25.1%,淋滤去除率与底泥的pH值和氧化还原电位紧密相关。经生物淋滤电动复合处理后,铬的去除总量可达53.4%。生物淋滤电动复合技术对可交换的离子态、碳酸盐结合态、硫化物及有机结合态的铬去除率较高,特别是对碳酸盐结合态的铬去除率达到61.1%。实验表明电动生物淋滤技术具有协同作用,适合湖泊底泥铬污染治理。

关键词:电动； 生物淋滤； 铬； 底泥； 修复
中图分类号:X523 **文献标志码**:A **doi**:10.19672/j.cnki.1003-6504.0162.23.338 **文章编号**:1003-6504(2024)S1-0150-05

Hybrid Technology of Bioleaching and Electrokinetics to Remediate Chromium Contaminated Sediments

LIU Guangrong， JIANG Hua， WANG Songwei
（College of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China）

Abstract: Sediment pollution is quite a serious problem in the whole world. Hybrid technology of bioleaching and electrokinetics was adopted to remediate the polluted sediments. The speciation of chromium in sediments had significant changes during bioleaching remediation. The exchangeable and carbonate-bound portion were increased significantly, whereas Fe/Mn oxide-bound, organic matter/sulfide-bound or residual fraction were decreased significantly(It can provide favorable conditions for the migration of chromium during electrokinetics remediation). The remove rate of chromium was 32.6% by electrokinetic remediation method. The leaching rate of chromium in sediment was 25.1%, which was closely related to pH value and redox potential of sediments. In the comparison of bioleaching-electrokinetic and electrokinetic remediation, the average removal rate of total chromium was up to 53.4% after bioleaching-electrokinetic remediation. Experiments show that the hybrid technology of bioleaching and electrokinetic remediation has synergistic effects and is suitable for chromium pollution control in sediments.

Key words: electrokinetic; bioleaching; chromium; sediments; remediation

湖泊底泥是重金属等污染物的蓄积地,重金属通过吸附、络合、沉淀等作用而沉积到底泥中,在风力和水力的作用下进入水体,造成二次污染[1]。与大多数有机污染物不同,重金属通常无法生物降解,会长期存在环境中[2]。Tessier等将重金属形态分为以下5种:碳酸盐结合态、可交换的离子态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态和残渣态,试验研究表明,前3种形态稳定性较差,容易被植物吸收利用;后2种形态稳定性较强,不易释放到环境中[3]。

电动修复的原理是通过电迁移、电渗析和电泳等方式使污染物迁移到与其电性相对的电极室中,之后对电解液进行处理从而去除污染物,但电极反应会导致电极附近的pH值发生剧烈变化,影响修复效果[4-6]。生物淋滤技术是利用自然界中存在的某些微生物的直接作用或其代谢产物的间接作用,将固相中某些不活泼形态或者不溶性成分(如重金属)分离浸提出

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com
收稿日期:2023-01-20;修回2023-04-12
基金项目:国家自然科学基金联合基金项目(U2240206)
作者简介:刘广容(1968-),女,高级工程师,博士,研究方向为污泥处理与处置、发电厂水处理与腐蚀控制,(电子信箱)00007777@whu.edu.cn。

来。主要是氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌等嗜酸性硫杆菌代谢过程中产生的氧化、还原、络合、吸附或溶解作用,将难溶性重金属或POPs从固相中转入液相中[7]。研究报道,以亚铁盐作为底物比单质硫更有利于氧化亚铁硫杆菌的增殖;而就产酸效果,单质硫比亚铁盐更有效[8,9]。生物淋滤具有运行成本低、耗酸少、二次污染小等优点,但其反应周期较长[10]。有报导表明生物淋滤可有效去除污泥中的Cu、Zn、Ni等重金属,但对Cr去除效果差[11]。铬在土壤中的形态主要为Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ),Cr(Ⅲ)毒性较低,在土中迁移性较差;Cr(Ⅵ)在土中迁移性较强,具有极高致癌风险[12]。

电动方法和生物淋滤相结合的技术最早是由Maini提出来的,通过生物淋滤将重金属转化成可溶态,然后采用电迁移去除污染物质,可增强污染土壤中铜的去除[13]。电动生物淋滤复合方法可增强有机污染物的生物降解,但尝试去除重金属的试验报道较少[14]。本试验以湖泊底泥中难去除的重金属铬为研究对象,比较了电动修复、生物淋滤处理、以及电动生物淋滤复合方法去除铬污染的效果,研究了复合处理时不同形态的铬在不同断面处分布变化,试验结果可为湖泊底泥的修复工程提供参考。

1　材料与方法

试验材料选用取自东湖的表层底泥。将底泥筛滤沉降1 d,倒去上层渗出水后,密封保存于冰箱。底泥的本底值分析指标包括pH值、含水率、总铬、六价铬和阳离子交换量,试验底泥相关特性指标见表1。

表1　底泥相关特性指标

底泥pH	含水率/%	总铬/(mg·kg^{-1})	六价铬/(mg·kg^{-1})	阳离子交换量/(cmol·kg^{-1})
7.52	61.5	86.21	31.44	41.0

1.1　试验装置

试验装置由反应室、电极槽、石墨电极、直流电源、电流表组成。反应器为内径70 mm、长160 mm的PVC管材,反应室体积约600 mL,阴、阳极电解室体积合约300 mL[5]。

1.2　分析方法

底泥中铬的消解处理方法会直接影响测量结果,采用Tessier形态分类提取法[3]分析铬的形态(可交换的离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态、残渣态),底泥中六价铬的测定采用美国EPA METHOD 3060A法,总铬的测定采用HF-$HClO_4$-HNO_3消解法。铬的测定是采用二苯碳酰二肼分光光度法。

1.3　铬浸出率的分析方法

在500 mL锥形瓶中培养泥样,于180 r/min转速下在30 ℃恒温往复式摇床中进行实验。每天测定试样的pH值。随后取适量泥样在4 000 r/min转速下离心15 min,使用0.45 um滤膜过滤,分别测定其中的含铬量,并用式(1)计算铬的浸出率。

$$铬的浸出率=\frac{浸出液中质量-所加底泥液相中质量}{所加底泥固相中质量}\times 100\% \quad (1)$$

2　结果与分析

2.1　电动修复的效果

作者前期实验结果表明,电动修复合48 h后,底泥pH随靠近极室距离而发生变化,阳极产生了一个向阴极移动的酸区,同时阴极也产生了一个向阳极移动的碱区;阳极液pH由中性降到了1.8;六价铬和三价铬的平均去除率分别为57.3%和18.4%。综合去除效率和单位能耗,1 V/cm的电压梯度较为经济有效,此时总铬的去除率可达32.6%[6]。

2.2　生物淋滤处理对底泥中重金属铬的浸出效果

在2个500 mL三角瓶中分别加入250 mL新鲜底泥,一份加入2 g $FeSO_4\cdot 7H_2O$和1 g硫粉的混合物,置于30 ℃往复式摇床中(180 r/min)振荡培养10 d,试验结果记为A。另一份(未添加$FeSO_4\cdot 7H_2O$和硫粉)作为对照样,试验结果记为B。培养过程中随着介质pH值的降低底泥中的铬逐渐溶出进入底泥液相。每天取5 mL生物淋滤处理的底泥,测定pH值、氧化还原电位(ORP)和铬溶出率。生物淋滤过程中底泥pH值和氧化还原电位的变化如图1和图2所示,底泥重金属铬的浸出率随时间的变化如图3所示。

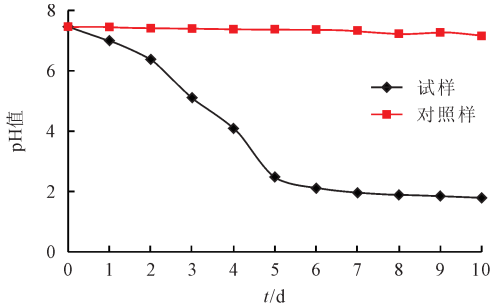


图1　pH值随淋滤时间的变化

由图1可见,底泥在生物淋滤过程的前2 d,pH值下降缓慢,随后pH值急剧下降,第6天pH为2.1,到试验结束时,pH值降到1.8。这是由于在嗜酸性硫杆菌的催化氧化作用下将能源物质硫粉氧化成硫酸,导致

pH值降低，随着硫氧化细菌的增殖，pH值下降得更显著，并且硫的氧化代谢产酸会进一步激活Fe^{2+}氧化酶的活性，其代谢产物Fe^{2+}的水解也加快了介质pH值的下降。介质pH值降低得越多，说明生物淋滤作用越强。经过10 d反应，淋滤过程中的低pH环境有利于重金属的溶出，随着重金属离子浓度的不断增加，底泥中细菌的生长繁殖逐渐受到抑制，最后导致酸化过程终止[15]。

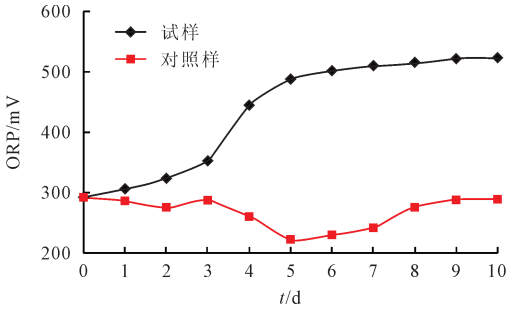


图2 ORP随淋滤时间的变化

比较图1和图2可见，底泥在生物淋滤过程中，氧化还原电位的上升和pH值的下降是相对应的，3 d后ORP就上升至476 mV，表明了嗜酸硫杆菌正在大量增殖。而对照样在振荡培养过程中，底泥pH值也略有下降，分析原因可能由于二氧化碳的作用，但由于底泥具有缓冲能力，其pH值与氧化还原电位随时间变化幅度都小，基本没有变化。

由图3可见，底泥在淋滤初期，铬的浸出率较低，第3天只有3.8%，随后铬的浸出率明显上升，这与图1中ORP的上升和图2中pH的下降是对应的，说明铬的浸出与pH、ORP关系密切，当pH>4时铬几乎不浸出，pH值降至4以下时，铬的浸出率迅速提高，到pH为2左右达到最大值25.1%。同样地，当ORP上升到351 mV后，铬的浸出率才显著上升，这与文献报道一致[16]。说明微生物对底泥中重金属的溶解，是通过细菌对底泥中铁和硫的氧化作用，使底泥的氧化还原电位(Eh)升高，pH值降低，从而使重金属发生溶解，将溶解的重金属淋滤出来，就可以降低底泥中重金属的含量。

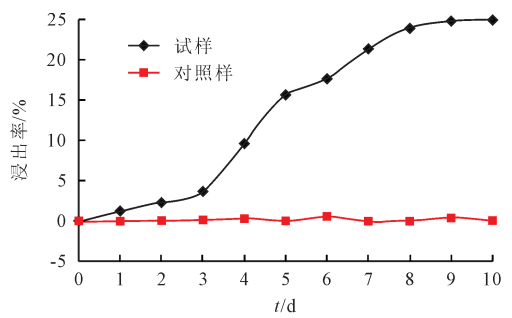


图3 底泥中铬的浸出率随时间的变化

生物淋滤后期，底泥的pH、氧化还原电位与铬的浸出率基本不变，说明生物淋滤可使难溶重金属硫化物溶解，但过高浓度重金属铬离子和硫酸根离子会抑制硫杆菌的活性，甚至导致生物淋滤过程停止。与电动技术联用后(见2.3节)，在电场作用下，重金属铬离子和硫酸根离子分别向阴阳两极定向迁移，可消除底泥中过高的重金属铬离子和硫酸根离子对硫杆菌活性的抑制作用。

2.3 生物淋滤电动联用技术对底泥中铬的去除效果

2.3.1 生物淋滤前后铬形态分布变化

Tessier等将重金属形态分为以下5种：碳酸盐结合态、可交换的离子态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态和残渣态[3]。试验研究表明，前3种形态稳定性较差，容易被植物吸收利用；后2种形态稳定性较强，不易释放到环境中。本试验将2.2节中底泥生物淋滤处理前后铬形态进行分析处理，铬形态含量变化如图4所示。

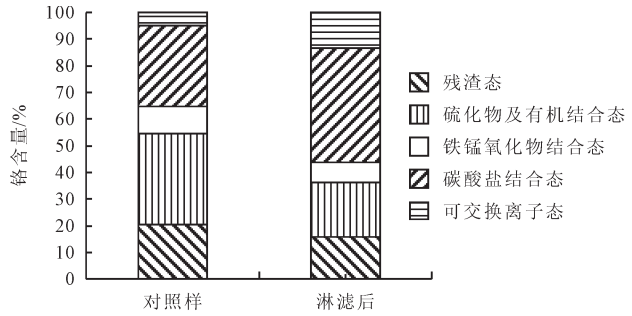


图4 生物淋滤处理前后铬形态的含量变化

由图4可见，底泥经过硫杆菌处理后，底泥中铬形态发生了明显变化，可交换离子态、碳酸盐结合态的比例含量明显增加，而铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态以及残渣态的比例含量明显下降。这是由于硫杆菌在其代谢分解过程中，将底泥中的硫化物及有机结合态氧化为可交换离子态、碳酸盐结合态，并且在生化反应过程产生还原、络合和溶解作用将铁锰氧化物结合态还原，并使部分残渣态金属发生了转化，降低了残渣态在重金属总量中的比例。实验结果表明利用硫杆菌进行生物淋滤处理底泥，可为电动修复底泥时铬的迁移提供有利条件。

2.3.2 生物淋滤电动联用技术对底泥中铬的去除率

按照2.2节的生物淋滤方法处理一定量的底泥后，移入电动修复反应器中，在匀强电场、电场强度为1 V/cm下，电动作用48 h后，不同形态铬在不同断面处含量与去除率如表2所示。

由表2可见，生物淋滤电动联用技术对可交换的离子态、碳酸盐结合态硫化物及有机结合态铬去除率较高，其中对碳酸盐结合态最高，达到61.1%，这是由于在生物淋滤时底泥pH值降低，而以碳酸盐结合态存在的重金属对pH值的变化比较敏感，当pH值下降

表2　不同断面铬形态的含量分布与去除率　　(mg/kg,去除率除外)

	可交换离子态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	硫化物及有机结合态	残渣态	总量
对照样	5.2	38.9	6.1	26.2	9.8	86.2
0~4 cm	1.3	11.3	5.9	14.2	9.1	41.8
4~8 cm	1.9	13.2	5.4	12.6	8.3	41.4
8~12 cm	2.3	14.9	4.3	10.7	7.8	40
12~16 cm	2.9	17.2	3.9	9.8	6.5	40.3
16~20 cm	3.1	19.3	1.9	7.9	5.3	37.5
平均值	2.3	15.2	4.3	11.1	7.4	40.2
去除率/%	55.8	61.1	30.2	57.6	25.5	53.4

时会释放出来;铬去除率第二高的是硫化物及有机结合态,这是由于硫杆菌降解硫化物和有机物的作用。硫化物及有机结合态以及残渣态稳定性强,不易释放到环境中,Kim等[17]认为不同形态重金属在电动力作用下的去除率有较大差别,不稳定态的去除率较稳定态高,本试验对硫化物及有机结合态铬的去除率高,与其实验结果一致,但试验对残渣态铬去除率最低,与其结论不一致,这可能是残渣结合态形式比较稳定,晶格结合牢固,硫杆菌在较低pH下也难以打破晶格使铬游离出来形成离子,从而难以被电动迁移。

单纯电动修复总铬的去除率可达32.6%,单纯生物淋滤处理后铬的浸出率可达25.1%。底泥经过生物淋滤后,再进行电动处理,铬的去除总量可达53.4%,能够更有效地迁移和去除其中的重金属,并节省能耗。

3　结论

生物淋滤过程会产生一个酸性环境,可使难溶重金属硫化物溶解,而过高浓度重金属阳离子和硫酸根离子会抑制硫杆菌的活性,甚至导致生物淋滤过程停止;在电场作用下,重金属阳离子和硫酸根离子分别向阴阳两极定向迁移,可消除底泥中过高的重金属阳离子和硫酸根离子对硫杆菌活性的抑制作用。电动技术对难溶的金属硫化物与残渣态的处理效果差,通过硫杆菌改变底泥中重金属的存在形态,使底泥中重金属活性较弱的形态如硫化物及有机结合态转化为活性较强的形态,加强了电动修复铬的去除率。生物淋滤电动技术相结合可相互弥补对方的劣势,减少能量消耗,适合于底泥中重金属污染的治理。

[参考文献]

[1] 陆志华,蔡梅,王元元,等. 太湖沿岸区浅层底泥重金属污染分析及生态风险评价[J]. 湖泊科学, 2022,34(2):455−467.
Lu Zhihua, Cai Mei, Wang Yuanyuan, et al. Heavy metal pollution analysis and ecological risk assessment of shallow sediments in the coastal area of Lake Taihu[J]. Journal of Lake Sciences, 2022,34(2):455−467.

[2] Gan M, Song Z B, Zhu J Y, et al. Efficient bioleaching of heavy metals from contaminated sediment in batch method coupled with the assistance of heterotrophic microorganisms [J]. Environmental Earth Sciences, 2016,75(6): 457−462.

[3] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979,51(7):844−851.

[4] 程政乔,姜杰,杨浈. Cr(Ⅵ)污染地下水电动修复过程中的关键指标监测和分析[J]. 环境工程技术学报, 2022,12(3):816−823.
Cheng Zhengqiao, Jiang Jie, Yang Zhen. Monitoring and analysis of key indexes in the process of electrokinetic remediation of Cr(Ⅵ) polluted groundwater[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022,12(3):816−823.

[5] 刘广容,叶春松,钱勤,等. 电动生物修复湖泊底泥中直链烷基苯磺酸钠[J]. 环境科学与技术, 2011,34(9):59−62.
Liu Guangrong, Ye Chunsong, Qian Qin, et al. Electrokinetic bioremediation of sodium linear alkylbenzene sulfonate in lake sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2011,34(9):59−62.

[6] 刘广容,周为,叶春松,等. 电动修复湖泊底泥铬污染的可行性试验[J]. 实验技术与管理, 2013,30(7):44−46.
Liu Guangrong, Zhou Wei, Ye Chunsong, et al. Feasibility test of electrokinetic remediation of chromium pollution in lake sediment[J]. Experimental Technology and Management, 2013,30(7):44−46.

[7] 蒋梦莹,吴纯城,陈俊伊,等. 底泥性质对重金属生物淋滤效果的影响[J]. 环境污染与防治, 2020,42(2):238−243.
Jiang Mengying, Wu Chuncheng, Chen Junyi, et al. Effect of sediment properties on bioleaching of heavy metals[J]. Environmental Pollution & Control, 2020,42(2):238−243.

[8] Benmoussa H, Tyagi R D, Campbell P G C. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching using an internal loop reactor[J]. Water Research, 1997,31(10):2638−2654.

[9] Blais J F, Tyagi R D, Auclair J C. Bioleaching of metals from sewage sludge:Microorganisms and growth kinetics[J]. Water Research, 1993,27(1):101-110.

[10] 周普雄,严勰,余震,等. 生物淋滤联合类Fenton反应去除污染土壤中重金属的效果[J]. 环境科学, 2016,37(9):3575-3581.

Zhou Puxiong, Yan Xie, Yu Zhen, et al. Performance of bioleaching combined with fenton-like reaction in heavy metals removal from contaminated soil[J]. Environmental Science, 2016,37(9):3575-3581.

[11] 祁丽,梅竹松,邱春生,等. 生物淋滤对城市污泥重金属去除及形态变化的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2018,40(10):1116-1121.

Qi Li, Mei Zhusong, Qiu Chunsheng, et al. Effects of bioleaching on removal and morphological changes of heavy metals in sewage sludge[J]. Environmental Pollution & Control, 2018,40(10):1116-1121.

[12] 郑佳挺,刘立馗,王爱骅,等. 考虑温度电动淋洗法去除污染软土中铬试验研究[J]. 水文地质工程地质, 2021,48(6):206-212.

Zheng Jiating, Liu Likui, Wang Aihua, et al. An experimental study of removal of chromium from contaminated soft soil with the electrokinetic soil flushing method considering temperature and low voltage[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2021,48(6):206-212.

[13] Maini G, Sharman A K, Sunderland G, et al. An integrated method incorporating sulfur-oxidizing bacteria and electrokinetics to enhance removal of copper from contaminated soil[J]. Environmental Science and Technology, 2000,34(6):1081-1087.

[14] Wick L Y, Shi L, Harms H. Electro-bioremediation of hydrophobic organic soil-contaminants:a review of fundamental interactions[J]. Electrochimica Acta, 2007,52(10):3441-3448.

[15] Chen S Y, Lin J G. Bioleaching of heavy metals from sediment:significance of pH[J]. Chemosphere, 2001,44(5):1093-1102.

[16] Paipa C, Mateo M, Godoy I, et al. Comparative study of alternative methods for the simultaneous determination of Fe^{3+} and Fe^{2+} in leaching solutions and in acid mine drainages[J]. Minerals Engineering, 2005,18(11):1116-1119.

[17] Kim S, Park J, Lee Y, et al. Application of a new electrolyte circulation method for the ex situ electrokinetic bioremediation of a laboratory prepared pentadecane contaminated kaolinite[J]. Journal Hazardous Material, 2005,B118(1/2/3):171-176.