

· 大气污染防治 ·

生物淋滤技术处理垃圾焚烧飞灰中的重金属

Treatment of Heavy Metals in Solid Waste Incineration Fly Ash by Using Bioleaching Method

薛璐¹, 徐颖^{1,2}, 谢志钢¹, 路景玲¹

(1. 河海大学环境科学与工程学院 南京 210098);

(2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室 南京 210098)

摘要 介绍了国内外生物淋滤技术在处理垃圾焚烧飞灰方面的研究现状和进展, 从选用菌种和影响因素两方面作了详细描述。最后指出研究中存在的问题, 并对生物淋滤技术今后的研究重点进行了展望。

关键词 垃圾焚烧飞灰 重金属 生物淋滤 菌种 影响因素

Abstract This paper mainly introduced the status and developments of bioleaching in treatment of heavy metals in fly ash at home and abroad, described two aspects of using different bacteria strains and affecting factors in detail. Finally, the problems in the research of bioleaching were pointed out, also the future research priorities were prospected.

Key words Solid Waste Incineration (SWI) Fly Ash Heavy Metals Bioleaching Bacteria Strains Affecting Factors

随着我国经济的高速发展, 城市化水平和人民生活水平的不断提高, 城市垃圾产生量与日俱增。城市生活垃圾的基本处理方式有填埋、焚烧和堆肥。其中, 焚烧法减容效果好, 处理效率高, 焚烧处理可使垃圾重量减少80%~85%, 体积减少90%, 可以杀死所有的病原微生物和寄生虫卵, 产生的热能可以回收利用, 能够最大限度地实现生活垃圾的减量化、无害化、资源化, 而且占用土地资源最少^[1]。而2006年, 中国城市垃圾焚烧处理量占城市垃圾总处理量的8%, 比例偏低, 发展前景十分广阔^[2]。但另一方面垃圾焚烧产生的飞灰中含有大量的有毒重金属(Cr、Pb、Cu等), 属于国家规定的危险废物, 因而垃圾焚烧飞灰的处理任务将日益紧迫。

1 生物淋滤技术

传统的飞灰无害化技术有两类: 一是固化稳定化; 二是化学浸提法去除有毒金属。后者具有

明显的资源化优势, 飞灰中某些重金属含量可与天然矿石比拟, 完全可以作为二次矿产资源加以回收, 并且, 重金属倾向于在飞灰颗粒表面富集的特征也使得它比较适于浸提法去除^[3]。

生物淋滤技术是国际上具有前景的金属浸提技术, 主要是利用生物产酸作用, 将难溶性的重金属从固相溶出而进入液相成为可溶性的金属离子, 再采用适宜方法从液相中加以回收。

1.1 生物淋滤的菌种

目前, 可用来进行生物淋滤的细菌有硫杆菌属(*Thio-bacillus*)、铁氧化钩端螺旋菌(*Leptospirillum ferrooxidans*)、硫化杆菌属(*Sulfobacillus*)、酸菌属(*Acidianus*)、嗜酸菌属(*Acidiphilium*)以及其它与硫杆菌联合生长的兼性嗜酸异养菌。其中, 应用最广泛的是氧化亚铁硫杆菌(*T.ferrooxidans*), 其次是氧化硫硫杆菌(*T.thiooxidans*)和铁氧化钩端螺旋菌(*Leptospirillum ferrooxidans*)。这些硫杆菌是严

收稿日期: 2011-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(50479022); 河海大学理科基金项目资助(2008432211)。

作者简介: 薛璐(1986-), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染防治。

格好氧的化能自养菌,对溶解性的低分子量有机物十分敏感。

1.2 生物淋滤的机理

当前国内外有关生物沥滤机理研究主要集中在氧化硫硫杆菌(*A.thiooxidans*)和氧化亚铁硫杆菌(*A.ferrooxidans*)在生物淋滤过程的行为和重金属浸出机理方面。其中有关氧化亚铁硫杆菌沥滤机理的研究最多,一般认为生物淋滤过程存在两种浸出机制,直接作用机理和间接作用机理^[4,9]。直接作用机理是指微生物直接附着于矿物颗粒表面,通过细菌细胞外多聚物(EPS)与矿物表面金属直接作用,通过特定酶的作用将矿物中的金属以离子形式浸出,并将硫元素氧化成硫酸根^[6,7]。间接作用机理指硫化矿物中金属的浸出是通过化学反应完成的,细菌不直接作用于矿物。根据促使金属溶出的主体不同,可以分为 Fe^{3+} 氧化作用和质子攻击作用,前一种作用过程是指通过微生物的代谢产物 Fe^{3+} ,与金属硫化物发生氧化还原反应,使金属以离子态溶出,同时将还原态硫酸化成元素硫,进而被生物最终氧化成硫酸根离子。质子攻击作用是指体系中的质子对金属硫化物的晶格进行攻击,破坏晶格的稳定,促使晶格中金属以阳离子形式浸出^[9]。

此外,异养微生物包括细菌和真菌,在淋滤技术中应用也较广泛,微生物主要通过酸解作用、络合作用、生物还原作用、碱化作用淋洗、迁移固体物质中的金属。酸解作用是指由于微生物产生酸性代谢物或者消耗碱性底物,导致环境pH值下降,使矿物的溶解速度加快。在有机酸中,由真菌产生的柠檬酸、草酸可以有效地溶解硅酸盐矿物,它们能够提供质子,通过质子化和催化作用使Si-O和Al-O键断裂。络合作用是指微生物通过发酵作用或降解有机大分子化合物等多条途径,可以产生、分泌具有配位基团的有机化合物,这些有机化合物可以和矿物中的金属离子形成可溶性的稳定金属离子配位体,从而加速矿物的溶解。生物还原作用是指一些微生物可以通过还原作用溶解矿物,某些微生物产生的有机酸可以将 Fe^{3+} 还原成为 Fe^{2+} ,加快矿物的溶解过程。最后培养体系的碱化作用也可以导致硅酸盐矿物的分解,在这种条件下,Si-O键被断开^[9]。

2 生物淋滤技术在处理垃圾焚烧飞灰方面的应用

2.1 菌种选用

2.1.1 硫杆菌的选用 目前使用较多的是硫杆菌种, Tomonori Ishigaki等^[10]使用了硫氧化菌和铁氧化菌及它们的混合菌,观察了它们在淋滤飞灰中重金属过程中的行为和特征,研究表明,硫氧化菌有更好的浸提效果,但铁氧化菌的适应性较强,而混合菌则可以补偿不足,淋滤效果更好,其中Cu和Zn的浸出可达67%和78%,Cr和Cd可达100%。在用混合菌生物淋滤时发现,一直保持稳定的酸性和氧化的条件,并且由于硫酸的使用和氧化还原机制的耦合使得淋滤效果得到加强。这些都表明使用混合菌处理飞灰中重金属有着广阔的前景和研究意义。Krebs^[11]利用硫氧化菌浸取飞灰中的金属,实验使用了污泥与硫杆菌共培养的方式,与单纯的硫杆菌培养方式相比较,硫氧化菌生长速度大大加快,同时体系的酸度也增加了,更加有利于金属的溶出。此共培养方式处理飞灰,所用的处理时间比用单纯的硫杆菌培养方式处理减少一半,金属的浸取率Cd、Cu和Zn达80%以上,Al约为60%,Fe及Ni为30%。周顺桂等^[12]以污泥或猪粪代替常规的无机盐(SM)作为硫杆菌复合菌株的培养基,去除垃圾焚烧飞灰中的重金属,经过生物淋滤脱毒,重金属去除率大小顺序为:污泥+菌液>SM+菌液>猪粪+菌液。采用污泥的效果要明显好于猪粪,在污泥+菌液的处理中,经过15 d的微生物淋滤,Cd、Zn、Cu去除率最高分别达到88.1%、78.7%、69.6%,而猪粪+菌液的处理中,3种金属的去除率分别为82.4%、73.5%、60.0%。

2.1.2 真菌的选用 随着真菌在生物浸矿上的应用,也逐渐在飞灰处理方面得到运用。Wu等^[13]比较了真菌*Aniger*和化学浸滤试剂(柠檬酸、草酸、葡萄糖酸、硫酸及硝酸)对飞灰中重金属的浸提效果。用真菌处理1%的飞灰浆液,Al、Mn和Zn的浸提可达80%~100%,Cu和Pb为60%~70%,Fe为30%,而用化学试剂浸提,Mn和Zn提取率都不及真菌浸提效率高。国内在真菌生物淋滤处理飞灰方面的研究还刚起步,吴庭吉等^[14]在前期研究

基础上,通过筛选驯化,得到了一株耐重金属的产酸黑曲霉菌株AS3.879_u。通过响应面法,得到飞灰中Cd、Cr、Fe、Mn、Zn及重金属总量与4种因素之间的非线性回归方程,确定了生物淋滤的最适条件范围,70 g/L飞灰经20 d生物淋滤后,溶出重金属总浓度降为901 mg/L,占飞灰中重金属总量的41%,处理后飞灰的重金属浸出毒性远低于国家标准。

2.2 影响因素

2.2.1 飞灰预处理的影响 在产酸真菌生物淋滤的过程中,很大一部分包裹于Si-O晶格中的金属氧化物与有机酸很难充分接触,从而影响了金属溶出效果,杨洁等^[15]采用分离筛选的硅酸盐细菌对飞灰进行脱硅预处理,破坏飞灰中的矿物晶格从而释放出更多的金属氧化物,使其与有机酸充分接触反应,提高金属溶出效果。对飞灰进行生物淋滤处理20 d,对比分析淋滤液中有机酸浓度、溶出金属浓度以及处理后飞灰的浸出毒性。结果表明,与未脱硅飞灰相比,脱硅与生物淋滤组合处理后的飞灰中金属溶出效果显著提高。Cu、Mn、Cr、Zn以及Fe的溶出率分别达到了31%、75%、60%、60%和48%,飞灰中50%的金属(Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Pb、Zn)被浸出,可以安全地进入填埋场或进行资源化利用。

飞灰中含有大量碱金属的氯化物(如NaCl、KCl和CaCl₂),还有一些两性的重金属都可以通过水洗提取,因而在生物淋滤前对飞灰进行水洗预处理可能降低飞灰对微生物的毒性,提高淋滤效果,Wang等^[16]对飞灰采用了水洗预处理,K、Na、Ca、Cr的脱除率分别为50.6%、41.1%、5.2%、1%,延滞期和淋滤时间分别减少45%和30%,当飞灰的投加量为1%(w/v)时缩短时间的表现尤为明显。同时生物淋滤结果显示飞灰的预处理提高了重金属的浸出率,这也使生物淋滤技术应用于处理飞灰更有实际意义。

2.2.2 表面活性剂的影响 硫的细菌氧化产酸反应是生物淋滤技术的限速步骤,由于硫的疏水性,使它在反应器中的分散困难,硫杆菌也难以与其充分接触。研究表明,正是这一缺陷直接导致硫生物氧化速率降低。表面活性剂具有湿润性与增溶性,也许在生物淋滤体系中能用于增强元

素硫的亲水性与分散性,为此周顺桂等^[17]采用一种常用的非离子表面活性剂吐温-80(Tween-80),研究了不同浓度的Tween-80对焚烧飞灰微生物淋滤过程的影响。Tween-80的作用表现为:低质量浓度促进,高质量浓度抑制,最佳质量浓度约为115 g/L,此时可显著提高元素硫的生物氧化速率,加速飞灰浆液的酸化,从而提高飞灰中重金属的溶出率。但是当Tween-80的浓度超过310 g/L时,将对硫杆菌的生长与增殖产生抑制甚至毒害效应,使生物淋滤反应不能顺利进行。

2.2.3 垃圾焚烧飞灰浓度的影响 杨洁等^[18]采用黑曲霉生物淋滤飞灰中的重金属,探讨了不同飞灰浓度对菌体生长、pH值、产生的有机酸种类及金属溶出效果的影响,并比较了生物淋滤处理前后飞灰的浸出毒性。当飞灰质量浓度为20 g/L时,菌体生长量在192 h达到最大值(28.61 g/L),淋滤结束后的最低pH值为3.85,重金属溶出效果最佳。其中,Cd的溶出率达93.06%,Mn、Pb和Zn的溶出率均在70%左右,Fe、Cr和Cu的溶出率分别为22%、33%和47%。经生物淋滤后的飞灰中7种重金属浸出浓度远低于国家控制标准。Tomonori等^[19]在研究硫氧化菌和铁氧化菌及它们的混合菌处理飞灰的过程中,也讨论了飞灰浓度的影响,在单独使用硫氧化菌时,总体来说不断增加飞灰投加会降低重金属的浸出,飞灰投加量为1%(w/v)时,Cd几乎全部去除,Cu和Zn的浸出率分别为70%和60%,并且在飞灰投加量为3%(w/v)时Cu和Zn的浸出率达到100%和62%,而在单独使用铁氧化菌时,飞灰投加量为1%(w/v)时Cr、Zn和Cd被完全去除,Cu和As的浸出率分别为77%和48%,而在飞灰投加量为3%(w/v)时只有Zn和Cd有明显的浸出,最后在混合菌方面,飞灰投加量为1%(w/v)时每种重金属的浸出率都较高,同样在飞灰投加量为3%(w/v)时也是如此,其中As的浸出率为16%,达到最高值。

2.2.4 底物投加量的影响 周顺桂等^[19]通过接种嗜酸性硫杆菌复合菌株(氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌)并采用序批式试验,研究了底物浓度(硫粉投加比例)对城市生活垃圾焚烧飞灰中重金

属生物淋滤脱除效果的影响。结果表明, 5 g/L的硫粉投加比例对重金属的去除与底物利用最为有利。在此条件下淋滤处理飞灰15 d, Cd、Zn、Cu、Pb的去除率分别可达到89.7%、81.8%、72.6%、29.3%, 硫粉的利用率达到65.2%。TCLP毒性试验表明, 飞灰的重金属毒性被有效脱除。吴庭吉等^[14]使用耐重金属的产酸黑曲霉菌株AS3.879_m, 利用响应面法进行试验设计, 得出在底物浓度方面各重金属响应值的适宜范围分别为: 蔗糖浓度为114~126 g/L; 黑曲霉孢子浓度为 $1.6 \times 10^7 \sim 2.1 \times 10^7$ 个/mL, 在蔗糖浓度为120 g/L、孢子浓度为 1.7×10^7 个/mL时, 处理70 g/L垃圾焚烧飞灰20 d, 重金属浸出总浓度为901 mg/L, 占飞灰中重金属总量的41%。

3 存在问题及展望

(1) 随着焚烧技术的应用, 如何在较温和的条件下, 高效分离飞灰中重金属, 并实现重金属的资源化利用, 已成为该领域研究者关注和探索的热点问题。生物淋滤与化学浸提法相比, 具有反应温和, 耗酸少, 运行成本低等优点。生物淋滤技术在冶金方面的巨大进展为其在环境保护领域的应用提供了坚实的理论和实践基础, 但是, 矿物与飞灰的物理化学性质却存在一定的差异, 因此, 将生物冶金领域普遍认同的直接机制和间接机制反应过程, 直接套用于垃圾焚烧飞灰中重金属生物淋滤机理分析的适用性仍需作进一步探讨。此外, 真菌的生物淋滤机制也有待进一步确定, 以便更好地运用到各个方面。

(2) 随着研究的不断拓宽, 生物淋滤技术在煤的脱硫、废气脱硫、雨水沉积物重金属去除、粉煤灰重金属去除、底泥和工业污泥重金属去除与土壤修复方面逐渐得到应用。综合国内外相关研究报道来看, 关于生物淋滤技术应用于垃圾飞灰中重金属去除的研究仍处于发展阶段, 对飞灰生物淋滤技术的影响因素的研究还不够全面和深入, 对具体处理工艺和反应器的研究还比较滞后, 这与生物淋滤技术所具有的广泛应用前景极不吻合。因此, 进一步研究影响因素, 开发适用的生物淋滤工艺和配套反应器将成为今后生物

淋滤技术研究的重点, 也是将生物淋滤技术由实验室研究推向实际应用的关键。

参考文献

- [1] 陈平, 程建光, 陈俊. 垃圾焚烧过程中的烟气污染及其控制[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(5): 116-118.
- [2] 杨健, 董珂, 李国会, 等. 中国城市固体废物管理现状综述[J]. 环保前线, 2009, 3: 36-37.
- [3] Xu T J, Ting Y P. Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger*: use of central composite design[J]. *Enzyme Microbial Technol*, 2004, 35: 444-454.
- [4] Wolfgang Sand, Tilman Gehrke, Peter-Georg Jozsa, et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59: 159-175.
- [5] Fowler T A, Holmes P R, Crundwell F K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 9: 257-270.
- [6] Zhang G, Fang Z H. The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 80: 59-66.
- [7] Rohwerder T, Gehrke T, Kinzler K, et al. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2003, 63: 239-248.
- [8] Sand W, Gerle T, Hallman R, et al. Sulphur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism: a critical evaluation of bacterial leaching[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 43(6): 961-966.
- [9] 任婉侠, 李培军, 何娜, 等. 异养微生物在金属生物淋滤技术中的应用[J]. 生态学报, 2007, 26(11): 1835-1841.
- [10] Tomonori Ishigaki, Akane Nakanishi, Masafumi Tateda. Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria[J]. *Chemosphere*, 2005, 60: 1087-1094.
- [11] 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: 283-290.
- [12] 周顺桂, 常明, 倪晋仁, 等. 污泥与猪粪作为培养基微生物去除垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 180-185.
- [13] Wu H Y, Ting Y P. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash: Chemical leaching and fungal bioleaching[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 38: 839-847.
- [14] 吴庭吉, 汪群慧, 马洪志, 等. 利用响应面法优化生物淋滤飞灰处理条件的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(7): 738-744.
- [15] 杨洁, 汪群慧, 罗启仕, 等. 硅酸盐细菌脱硅处理对垃圾焚烧飞灰生物淋滤效果的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 267-272.
- [16] Wang Q H, Yang J, Wang Q. Effects of water-washing pretreatment on bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 812-818.
- [17] 周顺桂, 胡佩, 雷发慧. Tween-80对生物淋滤法去除垃圾焚烧飞灰中重金属的影响[J]. 环境科学研究, 2006, 2(19): 81-85.
- [18] 杨洁, 汪群慧, 薛军, 等. 垃圾焚烧飞灰浓度对黑曲霉生长及重金属生物淋滤效果的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(3): 825-829.
- [19] 周顺桂, 胡佩, 常明, 等. 生物淋滤法脱除城市生活垃圾焚烧飞灰中的重金属: 底物浓度的影响应用[J]. 基础与工程科学学报, 2005, 13(2): 129-135.