

生物酸化污泥回用在批式运行的污泥生物淋滤工艺中的效果

王电站, 周立祥*, 王世梅

(南京农业大学资源与环境科学学院环境工程系, 南京 210095)

摘要: 以制革污泥为对象, 利用上批淋滤结束后的生物酸化污泥既含大量微生物又具有较强酸度的特点, 用其回流以达到使原始污泥预酸化和接种微生物的双重效果, 建立用生物淋滤技术序批式处理制革污泥的工艺。用硫酸调节原始污泥 pH 至 5.5 左右, 接入质量分数为 20% 的菌种和 0.4% 的能源物质进行污泥中重金属的生物淋滤处理, 取淋滤过程不同阶段中 pH3.5、3.0、2.5、1.95 的生物酸化污泥作菌种, 同时用硫酸对待处理污泥预酸化进行下批生物淋滤处理。此外, 采用刚淋滤结束的 pH1.95 的生物酸化污泥代替硫酸进行污泥的预酸化和接种。结果表明, 用淋滤过程中 pH3.5~1.95 的生物酸化污泥作菌种, 污泥的 pH 值都能够下降到 2.0 以下, 而且不同 pH 值的生物酸化污泥作菌种的淋滤效果差异并不显著, 说明淋滤过程中 pH 在 3.5 以下的污泥都可以作为菌种, 接入到下一批次待处理的污泥中进行生物淋滤。连续 6 批次的污泥淋滤试验表明, 用刚淋滤结束的 pH<2 的生物酸化污泥回流既能完全代替浓硫酸对原始污泥进行预酸化, 并又兼有接种作用。每批处理 4d 均能稳定完成淋滤过程。因此, 工程应用中只需在待处理污泥中添加上批淋滤结束的酸化污泥便可, 使生物淋滤持续批式运行, 大大简化了处理工艺。

关键词: 生物淋滤; 制革污泥; 酸化污泥; pH; 菌种

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0599-05

Recycling Acidified Bioleached Sludge in Bioleaching of Heavy Metals in Tannery Sludge by Sequence Batch Operation Model

WANG Dianzhan, ZHOU Lixiang, WANG Shimai

(Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The incorporation of acidified bioleached sludge containing lots of microorganisms and stronger acidity into original tannery sludge is a key step to develop sequence batch operation model for bioleaching of heavy metals in tannery sludge. In the initial phase, the bioleaching trial was conducted after original tannery sludge was pre-acidified with sulfur acid, inoculated with 20% of the inoculums containing *Acidithiobacillus* only, and mixed with energy substrate at a rate of 0.4%. The acidified sludge at pH 3.5, 3.0, 2.5 and 1.95, obtained from the different stage of the bioleaching process, was explored to act as a new inoculums used in the next batch bioleaching process. Meanwhile, the acidified bioleached sludge at pH 1.95 was taken simultaneously as inoculums and the substance to pre-acidify original sludge. The results show that bioleached sludge at pH 3.5~1.95 can be used successfully as inoculums for the next batch bioleaching trial with the similar bioleaching efficiency, by which pH of the treated sludge can be reduced to less than 2 within 5 days for hydraulic residence time (HRT) of bioleaching. Furthermore, the bioleached sludge at pH 1.95 could not only replace sulfuric acid to pre-acidify the original sludge but also act as inoculums for the bioleaching treatment. It was found in successive 6 batch bioleaching trials that HRT could be reduced to 4 days through recycling bioleached sludge at pH 1.95. Therefore, in engineering practice, continuous sequence batch operation for bioleaching process could be carried out through mixing original sludge with bioleached sludge at pH<2.

Key words: bioleaching; tannery sludge; acidified sludge; pH; inoculums

采用生物淋滤技术 (Bioleaching) 去除制革污泥中重金属铬, 是近年来发展起来的制革污泥无害化新技术^[1~3]。其基本原理是通过嗜酸性硫杆菌为主体的复合菌群的生物氧化作用, 使污泥中还原性硫 (包括单质硫, 硫化物或硫代硫酸盐等) 被氧化而导致污泥酸化, 污泥中难溶性的铬在酸性条件下被溶出进入液相, 再通过固液分离而脱除固相中铬, 随后

对液相中铬回收利用^[2]。在众多的污泥生物淋滤试

收稿日期: 2005-03-02; 修订日期: 2005-04-25

基金项目: 江苏省自然科学基金重点项目 (BK2004213); 浙江省重大科技攻关招标项目 (2004C11004); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-04-0505)

作者简介: 王电站 (1967~), 男, 硕士, 讲师, 主要从事固体废物无害化方面的研究。

* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

验中,通常先用化学酸对供试污泥预酸化,然后接入驯化后的菌种^[4~8]。然而,对制革污泥化学预酸化不但会瞬间释放出大量的有毒气体 H_2S ,耗酸量大,而且每次都要接入驯化后的菌种,操作繁琐,因此这种模式仅只能限于实验室内单个批次摇瓶试验,不利于连续的批次试验,更难应用于较大规模的中试或实际工程。笔者利用淋滤结束后的“生物”酸化污泥($pH < 2$),作为回流物,起接种和预酸化的双重作用获得较好结果。由于淋滤结束后污泥中的铬已大量溶出(浓度最高可达 $1\,500\text{mg/L}$)^[2],此时高浓度铬对酸化污泥中微生物可能具有一定的毒副作用,因此,利用上批淋滤结束后的酸化污泥回流作为接种物用于下一批次污泥处理,由于微生物长期受污泥中高浓度的可溶性铬的“胁迫”,可能会导致微生物活性越来越低。而选择生物淋滤结束前的酸化污

泥($pH > 2$,此时污泥中铬尚未大量溶出^[2])作为接种物可能更有利于该处理持续运行。本文以制革污泥为对象,研究了生物淋滤过程中不同阶段的污泥作菌种的处理效果,并利用淋滤结束后 $pH < 2$ 的酸化污泥具有较强酸度的特点,用其回流以使原始污泥预酸化,探索生物淋滤技术处理制革污泥工程化应用中连续运行的最佳方式。

1 材料与方法

1.1 供试制革污泥

污泥采自浙江某制革企业污水处理厂,是初沉池污泥和氧化沟法生化处理后二沉池的剩余污泥的混合物。菌种为本研究组筛选、驯化所得到的复合菌群(以硫杆菌 TS6 和 LX6 为主体^[9,10])。供试污泥的基本理化性质见表 1。

表 1 供试制革污泥的基本理化性质(干物质计)

Table 1 Primary physicochemical properties of the selected tannery sludge

pH	含固率/%	全 N/%	全 P/%	全 K/%	总 Fe/%	总 S/%	有机质/%	$Cr^{3+}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
7.86	3.52	3.03	1.02	0.49	3.15	1.90	47.8	56 000	105

1.2 研究方法

1.2.1 生物淋滤不同阶段酸化污泥的制备

由于制革工艺中存在包(石)灰脱毛的工序,因此制革污泥对酸具有很大的缓冲性,当化学预酸化至 $pH 6.5$ 或以下时,可基本消除污泥酸缓冲区^[11]。因此,按本研究组的方法,污泥进行生物淋滤前,用硫酸调节污泥 pH 值至 5.5 左右(预酸化),以便于生物淋滤的启动。在 500mL 三角瓶中盛入 200mL 预酸化的制革污泥,并接种质量分数 20% 的经驯化的复合菌种,同时添加 0.4% 的能源物,置摇床上恒温振荡培养($28\text{ }^{\circ}\text{C}$, 转速 180r/min),即进行污泥的生物淋滤处理^[2,3]。在不同的淋滤阶段,分别采集 pH 值为 3.5 3.0 2.5 和 1.95 生物酸化污泥为下一步试验的接种物。

1.2.2 比较不同 pH 的生物酸化污泥作菌种的淋滤效果

分别用淋滤过程中 pH 值为 3.5 3.0 2.5 1.95 的生物酸化污泥作菌种,其它同 1.2.1,进行污泥的生物淋滤。考虑到不同 pH 值的生物酸化污泥的酸度不同,接种时影响各个处理起始状态,故同时设置另一组试验,首先测定不同 pH 的生物酸性污泥含酸量的相对差异:取 $1\,000\text{g}$ 淋滤过程中 pH 为 4.0 、 3.5 3.0 2.5 的生物酸化污泥,分别用浓硫酸滴定至其 pH 值为 1.95 ,记录 pH 值不同变化段浓硫酸

的用量。然后以 pH 为 1.95 的酸化污泥为参照,计算出不同 pH 值污泥间含酸量的相对差异,按照作菌种的污泥用量,用硫酸补偿,以消除不同 pH 值的菌种含酸量差异对淋滤起始状态的影响。以前的研究发现,制革污泥经硫酸预酸化但不添加菌种时,生物淋滤过程无法启动(pH 始终不会下降,重金属铬不被溶出),故本试验不设置不接种的对照。

1.2.3 用生物酸化污泥代替化学预酸化进行生物淋滤的可行性试验

淋滤结束的酸化污泥 pH 值在 2.0 以下,具有较强的酸度,用新鲜的(刚淋滤结束的)酸化污泥代替硫酸调节原始污泥的 pH 值至 5.5 ,分别按总量 20% 的比例接入淋滤过程中不同阶段的 pH 为 3.5 、 3.0 2.5 1.95 生物酸化污泥,按前法进行生物淋滤。在此试验基础上,分别用淋滤结束后室温下放置一个月的酸化污泥、硫酸和新鲜酸化污泥对原始污泥预酸化,再接入 $20\% pH 1.95$ 的新鲜生物酸化污泥,按前法进行生物淋滤,以比较 3 种预酸化处理对生物淋滤的影响。

1.2.4 多批次连续运行试验

当生物淋滤至污泥 pH 值下降到 2.0 以下时,从 500mL 三角瓶中取出已完成生物淋滤的部分酸化污泥,用其调节第 2 批待处理的原始制革污泥,使其 pH 达到 5.2 左右,并按待处理污泥量的 0.4% 添

加微生物能源物质,其它同 1.2.1,继续进行第 2 批生物淋滤.当污泥的 pH 值下降到 2.0 以下时,重复以上方法,继续再进行第 3 批次污泥的生物淋滤,共连续进行 6 个批次的试验.

1.3 测定项目与方法

本研究组大量研究证实,在制革污泥生物淋滤过程中,污泥 pH 下降到 2 以下时,铬几乎能完全溶出^[2, 12].用 pH 下降过程来反映微生物的淋滤效果,其突出的优点在于能及时快速地反映生物淋滤的效果^[12],pH 下降到 1.95 时可作为污泥中铬全部溶出、生物淋滤反应结束的标志.本研究中通过在污泥不同淋滤阶段取样测定 pH 值以评估生物淋滤效果.

2 结果与讨论

2.1 淋滤过程中不同 pH 的生物酸化污泥作菌种的淋滤效果

图 1 反映了用 pH 值分别为 3.5 3.0 2.5 1.95 的生物酸化污泥作菌种时,淋滤过程中污泥 pH 值的动态变化.试验中没有用硫酸补偿菌种间的含酸量差异.

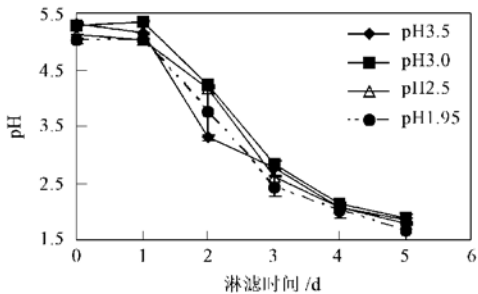


图 1 不同 pH 值的生物酸化污泥作菌种的淋滤效果
Fig. 1 Effect of acidified sludge inoculums at different pH values on the efficiency of bioleaching

从图 1 中看出,淋滤刚开始时,污泥的 pH 在 5.0~ 5.35 左右,淋滤过程中,不同处理污泥的 pH 值下降动态几乎一致,到第 5d 时, pH 值为 3.5, 3.0, 2.5, 1.95 的生物酸化污泥作菌种,其淋滤体系中污泥的 pH 值分别下降到 1.85, 1.89, 1.78, 1.65. 其中接入 pH 值为 1.95 的菌种,污泥的 pH 值下降幅度略大,但差别并不显著.这有可能是由于较低 pH 值的菌种本身带入的酸量较多造成的.表 2 反映了不同 pH 的生物酸化污泥间本身含酸量的差异.

根据作为菌种的污泥接入量和表 2 反映出的不

同 pH 值污泥菌种间的含酸量差异,用浓硫酸补偿,使其含酸量完全一致.图 2 即为消除了不同 pH 菌种含酸量差异后的淋滤效果比较.

表 2 调节 1kg 不同 pH 的生物酸化污泥至低 pH 时所需 H₂SO₄ 量/g

调节到不同 pH	菌种污泥起始 pH 值			
	pH= 4.0	pH= 3.5	pH= 3.0	pH= 2.5
3.5	0.2±0.0			
3.0	0.5±0.0	0.4±0.0		
2.5	0.95±0.1	0.9±0.1	0.2±0.0	
2.2	2.1±0.1	1.8±0.1	0.6±0.1	0.6±0.1
1.95	4.0±0.1	2.6±0.1	1.8±0.1	1.5±0.1

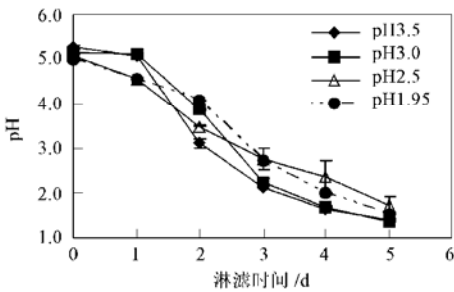


图 2 不同 pH 值的生物酸化污泥作菌种的淋滤效果(补偿菌种的含酸量差异)

Fig. 2 Effect of acidified sludge inoculums at different pH values on the efficiency of bioleaching(adjusted to the same acidity with H₂SO₄)

结果表明,补偿因菌种本身带入酸量的差异后,接入的不同 pH 值菌种,污泥淋滤过程中体系 pH 值下降动态与未用酸补偿的图 1 结果有所不同.分别接入 pH 值为 3.5 3.0 2.5 1.95 的菌种污泥,到淋滤处理的第 3d 时,体系 pH 值由起始时的 pH5 左右分别下降到 2.11 2.26 2.75 2.71;到第 4d 时,污泥的 pH 值分别下降到 1.66 1.7 2.37 1.99.显然,消除菌种本身带入酸量的差异对体系 pH 的影响,用 pH 值为 3.0~ 3.5 的酸化污泥做菌种时微生物的淋滤效果比用 pH 值为 1.95 的稍好.

2.2 用酸化污泥代替硫酸预酸化的淋滤效果

图 3 是用生物淋滤结束时 pH 为 1.95 左右的酸化污泥代替浓硫酸,调节原始污泥的 pH 至 5.5,再分别接入不同 pH 值生物酸化污泥作菌种,进行淋滤的结果.

接入 pH3.5 3.0 2.5 1.95 的生物酸化污泥菌种的各处理,污泥的起始 pH 值在 5.0 左右,4d 后,

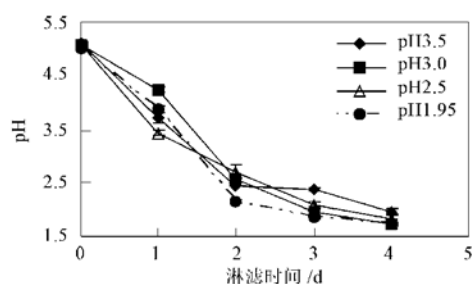


图3 不同 pH 值的生物酸化污泥作菌种的污泥淋滤效果(用淋滤结束后酸化污泥预酸化)

Fig. 3 Effect of acidified sludge inoculums at different pH values on bioleaching efficiency of tannery sludge pre-acidified with fresh acidified bioleached sludge

污泥 pH 值相应地下降到 1.95、1.73、1.84、1.72。经测定, 污泥中铬的溶出率在 95%~99.5%, 表明用酸化污泥完全可以代替硫酸预酸化原始污泥, 并能够完成淋滤过程。实际上, 用淋滤结束的污泥预酸化原始污泥的同时, 就接入了大量的菌种, 相比而言, 再接入 20% 的 pH 值分别为 3.5、3.0、2.5、1.95 的淋滤过程中的污泥, 由于它们所占比例小, 起菌种作用的主要还是来自预酸化过程中接入的酸化污泥, 使得淋滤过程中 pH 值下降情况没有太大的差异。由此推断, 采用上批生物淋滤结束后的酸化污泥回流以起污泥预酸化和接种的双重作用, 实现污泥生物淋滤连续序批式反应。

图 4 则进一步考察了分别用浓硫酸、新鲜酸化污泥(指上批生物淋滤刚结束的 pH 为 1.95 左右的污泥)和久置的酸化污泥(指上批生物淋滤完成后 pH 为 1.95 且在室温下放置了 1 个月的酸化污泥)调节原始制革污泥的 pH 值至 5.5 左右后, 再分别接种 20% 的新鲜酸化污泥的淋滤效果。

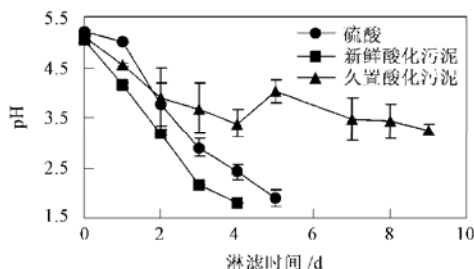


图4 制革污泥经放置不同时间的生物酸化污泥预酸化后的生物淋滤效果

Fig. 4 Bioleaching efficiency of tannery sludge pre-acidified by fresh and old acidified bioleached sludge

采用浓硫酸预酸化时, 生物淋滤需要 5d 的时

间, pH 下降到 1.91; 而采用新鲜的酸化污泥预酸化时, 只需要 4d, pH 就下降到 1.79; 而用久置的酸化污泥预酸化时, 前 4d 污泥的 pH 值能够缓慢地从起始 5.11, 下降到 3.38, 但是在接下来的 5d 里, 污泥的 pH 值一直徘徊在 4.0 和 3.2 之间。可以看出, 淋滤结束后的酸化污泥久置后, 倘若再用来启动(预酸化和接种)下一批污泥的淋滤过程则难以成功; 相比而言, 采用新鲜的酸化污泥预酸化原始污泥时, 后续淋滤过程中污泥的 pH 值下降得较快。因此, 淋滤结束后的污泥不宜久置, 应尽快用来启动下一批次污泥的淋滤过程。

2.3 酸化污泥回用连续多批次进行生物淋滤处理的效果

尽管在生物淋滤过程中, 采用生物淋滤结束后的 pH < 2 的酸化污泥作菌种时, 淋滤过程中污泥 pH 值下降速度比接种 pH 为 3.0~3.5 的生物酸化污泥稍慢, 但淋滤结束后的污泥酸度高, 用其接种, 同时还可以预酸化原始污泥, 从工程应用的角度看, 可以简化工艺流程, 具有实际应用的价值。连续进行 6 批次的试验发现, 回用上批淋滤结束后 pH < 2 的酸化污泥做菌种, 每批次淋滤效果的确相当稳定(见图 5): 每批处理时间均只需要 4d 左右, 便可使接种上批酸化污泥后的待处理污泥 pH 从 5.2 左右下降到 2 以下, 在本试验中, 在 24d 内共成功连续运行了 6 批次污泥生物淋滤处理。

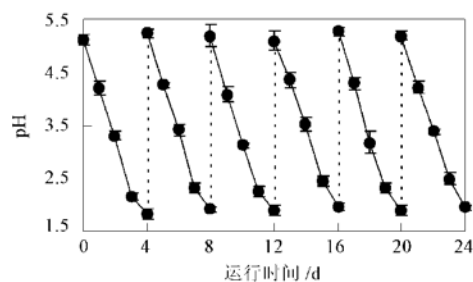


图5 回用 pH < 2 的生物酸化污泥对连续多批次运行生物淋滤处理的效果(共连续运行 6 批次)

Fig. 5 Successive 6 batch bioleaching experiments performed through recycling acidified bioleached sludge with pH < 2

3 结论

污泥生物淋滤过程中 pH 3.5~1.95 的生物酸化污泥均可作为下批待处理污泥的菌种, 不需要每次接种驯化后菌液。但回用刚生物淋滤结束后且 pH < 2 的酸化污泥则不仅有接种作用, 而且能完全代

替浓硫酸对待处理污泥进行预酸化. 可使污泥生物淋滤多批次连续运行, 大大简化了处理工艺. 但淋滤结束后的酸化污泥久置后, 则不能再回用以启动下一批次污泥的淋滤过程.

参考文献:

- [1] Shen S B, Tyagi R D, Blais J F, *et al.* Bacterial leaching of metals from tannery sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria(Effect of sludge solids concentration [J]. J. Environ. Eng., 2003, **129**: 513~ 519.
- [2] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 62~ 66.
- [3] 王世梅, 周立祥, 黄峰源, 等. 耐酸性异养菌的分离及其在制革污泥重金属生物淋滤中的作用[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 35~ 42.
- [4] Tyagi R D, Meunier J, Blais J F. Simultaneous sewage sludge and metal leaching: effect of temperature [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1996, **46**: 422~ 431.
- [5] Chan L C, Gu X Y, Wong J W C. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria [J]. Advances in Environmental Research, 2003, **7**: 603~ 607.
- [6] Filalr Meknassi Y, Tyagi R D, Narasiah K S. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration [J]. Process Biochemistry, 2000, **36**: 263~ 273.
- [7] Tsai L J, Yu K C, Chen S F, *et al.* Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching [J]. Water Research, 2003, **37**: 2449~ 2457.
- [8] Tyagi R D, Sreekrishnan T R, Blais J F, *et al.* Effect of dissolved oxygen on sludge acidification during the SSDML process[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1998, **102**: 139~ 155.
- [9] 周立祥, 周顺桂. 氧化硫硫杆菌及制革污泥中铬的生物脱除方法[P]. 中国专利: CN1389564A, 2003.
- [10] 周立祥, 周顺桂. 氧化亚铁硫杆菌及其去除污水污泥重金属的方法[P]. 中国专利: CN137553A, 2002.
- [11] Zhou L X, Fang D, Wang S M, *et al.* Bioleaching of Cr from tannery sludge: the effects of initial acid addition and the acidified bioleached sludge recycle rate [J]. Environmental Technology, 2005, **26**: 115~ 120.
- [12] Chen S Y, Lin J G. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH [J]. Chemosphere, 2001, **44**: 1093~ 1102.