

利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究

周立祥, 方迪, 周顺桂, 王电站, 王世梅

(南京农业大学资源环境学院, 南京 210095, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn)

摘要: 本研究采用嗜酸性硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans* 和 *Thiobacillus thiooxidans*) 并添加 S 粉为能源物的生物淋滤技术应用于制革污泥中铬的去除 (溶出)。序批式试验结果表明, 淋滤处理 8 d, Cr 的溶出率可高达 100 % (污泥中铬的原始浓度为 14519 mg/kg)。在能源物各种投加比例中, 以 4 g/L 的投加比例较好。研究表明, 生物淋滤法去除制革污泥中铬主要是通过嗜酸性硫杆菌的新陈代谢使介质酸化而实现的。生物淋滤作用导致介质 pH 下降到 2.0, 是使制革污泥中铬大量溶出的一个临界点, 在 pH 低于这个临界点时, 污泥中铬去除率才可迅速达到 80 % ~ 100 %。这为重金属含量高的废弃物处理展示了一条全新的途径。

关键词: 制革污泥; 生物淋滤; 嗜酸性硫杆菌; 铬; 硫粉

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0062-05

Removal of Cr from Tannery Sludge by Acidophilic *Thiobacilli*

ZHOU Li-xiang, FANG Di, ZHOU Shun-gui, WANG Dian-zhan, WANG Shi-mei

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China E-mail: lxzhou@njau.edu.cn)

Abstract: The removal of Cr from tannery sludge by bioleaching technology was reported in the paper. Batch experiments involved the inoculation of acidophilic *Thiobacilli* and addition of elemental sulfur as their substrate. Results showed that Cr removal of 100 % could be obtained after 8 days of bioleaching. The oxidation of added sulfur by acidophilic *Thiobacilli* decreased sludge pH value which caused the solubilization of Cr from tannery sludge. A threshold pH of 2.0 existed for Cr solubilization from tannery sludge, below which Cr solubilization efficiency sharply increased to 80 % ~ 100 %. This study might provide a newly attractive alternative for the treatment and disposal of heavy metal-contaminated solid wastes.

Key words: tannery sludge; acidophilic *Thiobacilli*; bioleaching; Cr; powdered sulfur

制革污泥含有高浓度的重金属铬 (1.0 % ~ 4.0 %), 在许多国家被划分为危险类废弃物^[1,2]。目前我国原皮加工量非常大 (约为 1 亿标张)^[3]。由此产生大量的含高量重金属铬的制革污泥长期以来困扰着我国制革业的健康发展。现行的就近堆放、简单填埋、作为建筑材料 (如制砖)^[4] 的处置方法都存在很大的环境风险, 更不用说直接利用制革污泥或将制革污泥堆肥后用于农地的做法^[5,6]。因为土壤中某些矿物 (如氧化锰等) 能催化 Cr(III) 氧化成 Cr(VI), 使其溶解性、迁移性和毒性大幅度提高^[7]。因此, 唯有从根本去除制革污泥中有害的重金属, 才能保障污泥处置或资源化过程的安全。

笔者曾报道了生物淋滤 (bioleaching) 技术^[8,9] 在去除我国城市污泥中重金属上的应用效果。该技术的基本原理是通过利用特异化能自养型的嗜酸性硫杆菌的催化氧化作用以及在其作用下降低污泥体系的 pH, 使难溶形态的重金属从固相溶出进入液相, 再通过污泥脱水, 而达到去除污泥中重金属的目的^[10,11]。国际上主要是加拿大的一些学者在这方面进行过系统研究, 如研究了影响城市污水污泥生物

淋滤的各种参数, 包括温度、起始 pH、污泥的含固率与种类等。然而, 这些研究发现, 生物淋滤技术对污泥中多数重金属的去除率虽可达到 85 % ~ 100 %, 但对 Cr 的去除率却很低, 多数在 40 % 以下^[12~14]。同时, 迄今在国际上污泥生物淋滤技术的研究仅限于在城市污水污泥上, 在制革污泥上的应用尚鲜见报道。本研究组近年来已从我国城市污泥和制革污泥中筛选获得 2 株极有应用前景的能用于污泥生物淋滤的硫杆菌菌株^[10,11]。本研究用筛选获得的嗜酸性氧化硫硫杆菌并复合以氧化亚铁硫杆菌, 以外源添加的少量硫粉和制革污泥中本身存在的亚铁分别作为 2 种菌株的主要能源物质, 成功地将该技术应用于制革污泥中重金属 Cr 的去除, 去除的 Cr 通过进一步回收, 可复用于皮革的鞣革工段, 这为制革业污染物的“零”排放展示了一条全新的途径。

收稿日期: 2003-03-28; 修订日期: 2003-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20177016); 国际科学基金项目 (IFS/C/2669-2); 国家 863 项目 (2002AA245031)

作者简介: 周立祥 (1965 ~), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事废弃物处理与资源化及环境化学等方面的研究。

1 材料与方法

1.1 供试制革污泥

采自浙江某制革废水处理厂的污泥浓缩池.该

厂采用氧化沟法二级处理工艺处理制革废水,日处理废水 3000 m³,日排出污泥约 15 t.污泥基本特性见表 1.污泥采回后,保存于聚乙烯塑料桶中并置于 4 ℃冰箱备用.

表 1 供试污泥基本特性(干物质计)

Table 1 The primary physicochemical properties of the selected sewage sludge

pH	含固率/ %	全氮/ %	全磷/ %	有机质/ %	总 Cr/ mg·kg ⁻¹	总 Cu/ mg·kg ⁻¹	总 Pb/ mg·kg ⁻¹	总 Zn/ mg·kg ⁻¹
7.92	4.72	1.55	0.50	43.1	14519	24	20	80

1.2 特异细菌的加富、驯化及接种物的制备

将本实验室从污泥中分离的嗜酸性能自养菌氧化亚铁硫杆菌 *Thiobacillus ferrooxidans* LX5 (CGMCC No.0727) 和氧化硫硫杆菌 *Thiobacillus thiooxidans* TS6 (CGMCC No.0759) 纯菌株分别接种到 100 mL 改进型 9K 培养基^[15]和 SM 液体培养基^[16]中,培养基预先用硫酸将 pH 调为 4,于 28 ℃往复式摇床中 180 r/min 振荡培养,每天监测 pH 变化.待培养基 pH 降到 2 以下,再分别从 2 个培养基中吸取 1 mL 到 100 mL 新鲜的改进的 9K 和 SM 液体培养基中,相同条件下培养,直至培养基 pH 降到 2 为止,从而获得加富和扩大培养的菌种.分别吸取 15 mL 2 种经加富培养后的菌液于 120 mL 的制革污泥中,按 2 g/L 和 6 g/L 分别添加能源物质 S 粉和 FeSO₄·7H₂O,在 28 ℃下振荡培养(180 r/min),直至 pH 降到 2 以下.然后再从中取 15 mL 污泥菌液接到新鲜的 135 mL 制革污泥中,按上法添加 S、FeSO₄·7H₂O 继续培养.当 pH 降到 2 以下时停止振荡,所得酸化的污泥即为经过驯化后的用于生物淋滤试验的接种物.

1.3 生物淋滤法去除制革污泥重金属的试验

能源物质对嗜酸性硫杆菌的生物淋滤作用极端重要,本试验探索了能源物质 S 粉的最佳添加量.试验设 5 个处理,3 个重复.能源物 S 粉的投加比例分别为 0 g/L,1 g/L,4 g/L,8 g/L,12 g/L,其中 0 g/L 处理为接种嗜酸性硫杆菌但不添加能源物质的对照处理(先前多次试验发现,若只添加能源物质而不接种特异菌株,在 10 d 内污泥生物淋滤不能启动.因此,本试验没有设置在硫粉不同添加量下不接种特异菌株的相应对照处理).一定量的原始污泥分装在 250 mL 的一系列三角瓶中,每瓶装制革污泥 135 mL,然后接种 15 mL 酸化污泥,三角瓶用 8 层纱布封口,置于 28 ℃往复式摇床中 180 r/min 振荡培养 8 d,培养期间采用称量法补充蒸发的水分.培养

过程中污泥中重金属逐步溶出而进入污泥液相.

1.4 采样分析

在培养过程中,每 2 d 取 10 mL 淋滤污泥,测定其 pH 和氧化还原电位(ORP).随后在 12000 r/min 下离心 15 min,0.45 μm 滤膜过滤,进行固液分离.采用电感耦合等离子发射光谱仪 ICP-AES (Optiva 200, USA) 法测定滤液中 Cr、SO₄²⁻.根据试验前后样品中重金属含量的差值,计算污泥中重金属的去除(溶出)率.

2 结果与讨论

2.1 生物淋滤过程中 pH 和 ORP 的变化

图 1 反映了生物淋滤过程中污泥体系 pH 的变化动态.pH 的降低往往表明了生物淋滤过程的启动,体系 pH 降低的越多,说明生物淋滤作用越强.不加能源物质 S 粉但接种有特异菌株的对照处理在整个生物淋滤过程中 pH 始终保持在 6.5~7,生物淋滤过程不能启动.而添加了硫粉(1~12 g/L)的 4 个处理在淋滤初期 0~2 d, pH 就迅速下降到 2.5 左

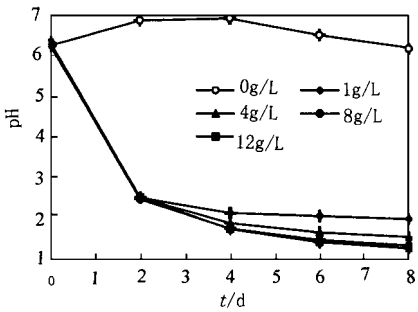


图 1 生物淋滤过程中 pH 的变化动态

Fig.1 Changes of pH of tannery sludge during bioleaching

右,下降非常明显,而且不同处理之间没有差异.2 d 后,在 pH 2.5 这种特别适合嗜酸硫杆菌生长的环境中,随着能源物投加比例的递增,pH 下降速率相应加快.例如 S 粉添加比例为 12 g/L 的处理,2 d 后体

系 pH 持续下降直至 8d 时的 1.32, 4g/L 和 8g/L 的处理 pH 同样持续下降分别至 8d 时的 1.59 和 1.52, 而 1g/L 的处理, 体系 pH 在 4d 后基本不再下降, 保持在 2.05 直到试验结束. 显然, 能源物质硫粉投加量愈多愈有利于嗜酸菌的生长代谢, 进而能较快降低污泥 pH, 来溶出重金属.

与 pH 下降相对应的体系 ORP 上升是生物淋滤中嗜酸性细菌大量增殖的又一标志^[17]. ORP 的上升主要是由于在嗜酸性硫杆菌催化氧化作用下将还原态硫氧化成硫酸以及将污泥内源 Fe^{2+} (供试污泥内源 Fe^{2+} 的浓度约为 500 mg/kg) 氧化成 Fe^{3+} 所致. 由图 2 可见, 0~2d, 添加硫粉的 4 个处理 ORP 变化动态基本相同, 都很快从开始时的 -135 mV 上升到 480 mV 左右. 虽然 4d 后 8g/L 和 12g/L 的处理 ORP 有所下降, 但下降幅度不大, 硫粉投加比例的差异对 ORP 的影响未达到显著水平. 而在没有外源添加 S 粉的对照处理中, ORP 虽也有明显的上升, 但最高也只在 170 mV 以下. 对照处理 ORP 上升主要是由于体系中氧化亚铁硫杆菌 (*T. ferrooxidans*) 氧化制革污泥内源 Fe^{2+} 所致. 而 3 个添加 S 粉的处理其 ORP 在生物淋滤过程中远高于对照处理显然是由于氧化硫硫杆菌 (*T. thiooxidans*) 大量增殖, 氧化硫成硫酸所造成.

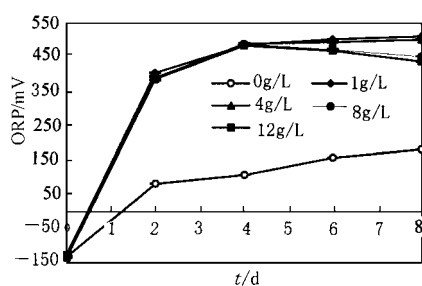


图2 生物淋滤过程中 ORP 的变化动态

Fig.2 Variation of ORP in tannery sludge during bioleaching

2.2 生物淋滤过程中 Cr 的去除动态

在本试验条件下, 添加能源物质同时接种特异菌株的生物淋滤处理对制革污泥中 Cr 的去除有极为显著的影响 (图 3). 表现在生物淋滤反应能很快启动, 而且随着作用时间的延长, Cr 去除率得到显著增加. 第 2 天时, Cr 去除率均达到 10% 左右, 第 4 天后, Cr 去除率迅速增加到 52%~84%, 第 8 天时达到 85%~100%. 值得注意的是, 能源物质投加量对 Cr 的去除有明显促进作用, 特别是在生物淋滤处理的第 2 天后. 在不添加能源物质的条件下, 尽管介

质中存在有特异的嗜酸性菌株, 但生物淋滤始终不能启动, 铬的去除率一直保持在 0.5% 以下. 这是由于介质中能源物质缺乏而不足以让嗜酸性菌株增殖所致. 随着硫粉投加量的增加, 生物淋滤法去除铬的效果相对越好. 硫粉投加量为 4g/L, 8g/L 和 12g/L 的 3 个处理在第 8 天时, Cr 去除率几乎达到 100%. 其中 12g/L 的处理, 在 6 天时的去除率已达 97%. 由于 4g/L 以上的硫粉投加量的处理对污泥中铬去除动态的影响基本相当, 因此, 从经济角度考虑, 硫粉的最佳投加量可选在 4g/L 左右. 考虑污泥的比重, 在实际运行中, 每 t 待处理的污泥, 其硫粉投加量为 3~4kg 左右即可.

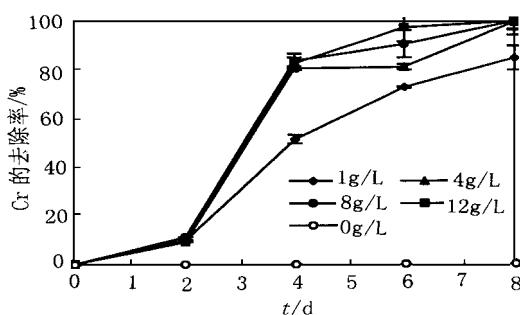


图3 生物淋滤过程中铬的去除动态

Fig.3 The removal of Cr from tannery sludge by bioleaching

相关性分析表明, 在以 *T. thiooxidans* 为主体的嗜酸性硫杆菌作用下, 制革污泥中铬的溶出, 主要是由于该菌的新陈代谢导致 pH 下降而引起, 二者呈现极显著的负相关关系 ($r = 0.839^{**}$, $n = 25$). ORP 虽也与 Cr 的去除率呈正相关关系 ($r = 0.775^{**}$, $n = 25$), 但不如 pH 和 Cr 的去除率关系显著. 对溶出的铬形态进一步分析发现, 生物淋滤过程中污泥液中的铬基本为 Cr(III), 淋滤前后均几乎测不出氧化态的 Cr(VI). 这说明在生物淋滤过程中不存在 Cr 的价态变化. 比较图 1、图 2 和图 3 可以看出, 在淋滤处理的第 4 天后, 添加 S 粉的处理, 尽管 ORP 基本保持不变, 但只要 pH 进一步下降, Cr 的去除率仍然明显提高. 而对于对照处理, 尽管在淋滤过程中 ORP 不断上升, 但由于介质 pH 几乎没有下降, 因而铬不能被溶出. 这充分说明生物淋滤法对制革污泥中铬的溶出或去除, 主要是嗜酸性硫杆菌导致介质 pH 降低, 而并非因氧化作用导致 Cr(III) 转变成溶解性高的 Cr(VI) 或者是由于金属硫化物被氧化成可溶性金属硫酸盐的缘故.

试验发现, 生物淋滤过程中介质 pH 对制革污泥中铬的溶出有明显的突变点 (图 4). 在 $\text{pH} > 2.2$

时,污泥中铬的去除率不会超过 50 %,只要生物淋滤作用导致污泥介质 pH 低于 2 或以下,Cr 的去除率就能达到 80 %以上,在 pH 降低到 1.55 左右时,铬几乎能完全被溶出.这个规律不但为生物淋滤实际工程提供了极为重要的参数,而且很好地解释了国外学者在进行城市污泥生物淋滤试验中发现 Cr 的去除率始终很低(多数在 40 %以下)的现象,因为这些试验中介质的 pH 没有达到相应的临界点^[12,14].

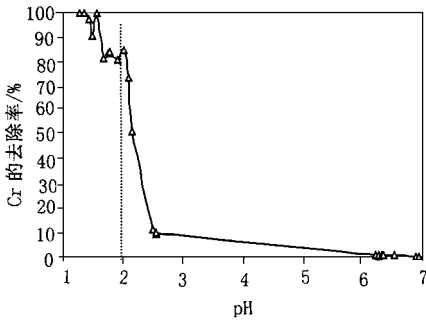


图 4 污泥生物淋滤过程中 pH 变化与 Cr 去除率的关系

Fig.4 Cr solubilization as a function of sludge pH

2.3 生物淋滤过程中 S 粉的利用率及污泥性质的变化

外源添加的 S 粉的利用率(氧化率)不但可用来评价 S 在该生物淋滤系统中作为能源物质的效率,而且也是评价淋滤后去除了重金属的污泥(脱毒污泥)质量的重要指标.因为残余在污泥中的 S 若没在生物淋滤过程中氧化成硫酸盐,则脱毒污泥在土地利用时,残余的 S 可能在土壤中继续被氧化而导致土壤局部酸化(即所谓的“后酸化作用”)^[18].图 5 比较了 4 种处理在生物淋滤过程中 S 被氧化成 SO_4^{2-} 的动态.

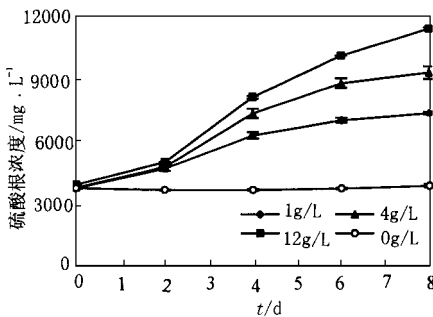


图 5 生物淋滤过程中 SO_4^{2-} 的变化动态

Fig.5 Variation of sulfate concentration during the bioleaching of tannery sludge

随着反应的进行,外源添加的能源物 S 在嗜酸

性硫杆菌作用下被氧化成硫酸, SO_4^{2-} 浓度逐渐增加.S 投加量越大,产生的 SO_4^{2-} 越多.而不外源添加 S 粉的对照处理 SO_4^{2-} 浓度一直维持在 3800 mg/L 左右,与淋滤反应前 3 个添加 S 粉处理的污泥 SO_4^{2-} 浓度基本相同.这说明在生物淋滤过程中 SO_4^{2-} 的增加完全来源于外源投加的单质 S 而不是来源于污泥自身的还原性的单质 S 或具有还原性的硫代硫酸盐的氧化.在淋滤结束后,S 粉投加量为 1g/L 的处理 SO_4^{2-} 浓度约为 7350 mg/L,4g/L 的处理约为 9250 mg/L,12g/L 的处理中约为 11350 mg/L,扣除来源于污泥本身的 SO_4^{2-} ,可算出投加 S 为 1,4,和 12g/L 的处理,S 利用率分别为 100 %,46 %,20.5 %.从 S 粉利用率和 Cr 去除效率综合考虑,4g/L 的 S 粉投加比例是较为合适的.

本试验中 S 粉投加比例为 4g/L 的处理中,硫粉的利用率高于以往的研究报道(S 粉利用率普遍小于 30 %^[12]).这可能是由于本实验中采用 2 种细菌进行生物淋滤,其中的氧化亚铁硫杆菌也能部分利用硫粉,因此提高了硫粉的利用率.然而仍有一半的硫粉残留在淋滤后的污泥中.尽管 Tyagi 等的研究表明,以元素 S 作为能源物进行生物淋滤并不会产生人们想象的那样的后酸化问题^[19],但这样不仅浪费成本而且残留的硫粉始终是不安全的,如何进一步提高硫粉利用率仍是今后有待进一步研究的课题.

通过生物淋滤处理后,污泥的 pH 降低到 1.6 左右,有机质、全氮、全磷(P)分别从原来的 43.1 %、1.55 %、和 0.5 %下降到 36 %、1.25 %、和 0.35 %.各下降了 16 %、19 %和 30 %.这是由于污泥生物淋滤实际上也兼有污泥好氧消化的功效.生物淋滤处理尽管使污泥养分含量有所降低,但从农用角度看,淋滤处理后的污泥其养分含量依然较高,不影响其利用价值.至于淋滤后污泥低的 pH,则可在污泥利用前采用石灰中和调节处理.由于原始污泥中其他重金属含量极低,与土壤背景值基本相同,故在本研究中未测定其溶出率.据笔者以前的研究,生物淋滤技术对重金属 Cu、Zn 的溶出较之铬更为容易^[20].

3 结论

(1) 在制革污泥中接种嗜酸性硫杆菌(*T. ferrooxidans* 和 *T. thiooxidans*) 同时添加能源物质 S 粉能有效地去除或溶出污泥中的铬.淋滤处理 8d 后,Cr 的去除(溶出)率可高达 100 %,氮磷等养分损

失较少。

(2) 能源物质 S 粉的投加量对淋滤效果有很大影响,不加能源物质的处理即使污泥接种有特异嗜酸性硫杆菌也不能启动生物淋滤作用。在能源物各种投加比例中,以 4g/L 的投加比例最为合适。

(3) 生物淋滤法去除制革污泥中铬主要是通过嗜酸性硫杆菌的新陈代谢使介质酸化而实现的,氧化作用的贡献极小。介质 pH 下降到 2 以下,才能使污泥中铬溶出率达到 80% 以上,介质 pH 下降到 1.6 时,几乎可完全溶出污泥中的铬。

致谢:本项目研究实施过程中得到浙江省海宁市科技局和浙江富邦集团公司的大力协助。

参考文献:

- [1] Skrypski Matele S, Bridle T R. Environmentally sound disposal of tannery sludge[J]. Water Res., 1995, **29**:1033 ~ 1039.
- [2] Chuan M C, Liu L C. Release behaviour of chromium from tannery sludge[J]. Water Res., 1996, **30**:932 ~ 938.
- [3] 白坚 主编. 皮革工业手册——制革分册[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000. 1 ~ 2.
- [4] 高忠柏, 苏超英编. 制革工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2001. 149 ~ 158.
- [5] 李桂菊, 丁绍兰, 章川波, 等. 农用制革污泥中铬的释放及其供氮能力[J]. 中国皮革, 2001, **30**(15):6 ~ 11.
- [6] 马宏瑞, 李桂菊, 章川波, 等. 施用制革污泥土壤中铬的积累、化学形态及其植物有效性[J]. 环境科学, 2001, **22**(1):70 ~ 73.
- [7] 陈怀满, 等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社, 1996. 126 ~ 157.
- [8] 周立祥, 王良梅. 污水污泥中重金属的细菌淋滤效果研究[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(4):504 ~ 506.
- [9] 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠. 生物淋滤技术在去除污泥中重金属上的应用[J]. 生态学报, 2002, **22**(1):167 ~ 176.
- [10] 周立祥, 周顺桂. 国家发明专利公报[P]. 中国专利: CNI 389564 A, 2003.
- [11] 周立祥, 周顺桂. 国家发明专利公报[P]. 中国专利: CNI 375553 A, 2002.
- [12] Sreekrishnan J N, Tyagi R D, Blais J F, *et al.* Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge: Effect of process parameters[J]. Water Res., 1993, **27**:1641 ~ 1651.
- [13] Tyagi R D, Sreekrishnan T R, Blais J F, *et al.* Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge: temperature effects[J]. Wat. Res., 1994, **28**:2367 ~ 2375.
- [14] Blais J F, Tyagi R D, Auclair J C. Bioleaching of metal from sewage sludge: microorganisms and growth kinetics[J]. Wat. Res., 1993, **27**:101 ~ 110.
- [15] Janssen A, Grotenhuis J T C, Lettinga G, *et al.* Possibilities for using biologically-produced sulphur for cultivation of *Thiobacillus* with respect to bioleaching processes[J]. Bioresource Technology, 1994, **48**:221 ~ 227.
- [16] Blais J F, Auclair J C, Tyagi R D. Cooperation between two *Thiobacillus* strains for heavy-metal removal from municipal sludge[J]. Can. J. Microbiol., 1991, **38**:181 ~ 187.
- [17] Lazaroff N, Sigal W, Wasserman A. Iron oxidation and precipitation of ferric hydroxysulfates by resting *Thiobacillus ferrooxidans* cells[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1982, **43**:924 ~ 938.
- [18] Xiang L, Chan L C, Wong J W C. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria[J]. Chemosphere, 2000, **41**:283 ~ 287.
- [19] Tyagi R D, Blais J F, *et al.* Comparison of Microbial Sulfuric Acid Production in Sewage Sludge from Added Sulfur and Thio-sulfate[J]. J Environ. Qual., 1994, **23**:1065 ~ 1070.
- [20] 周顺桂, 王世梅, 余素萍, 周立祥. 污泥中氧化亚铁硫杆菌的分离及其应用效果[J]. 环境科学, 2003, **24**(3):56 ~ 60.