

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

杨洁¹, 汪群慧^{2*}, 罗启仕¹, 王琪³, 吴庭吉⁴

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 北京科技大学环境工程系, 北京 100083; 3. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 4. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要 从土壤中分离筛选到1株硅酸盐细菌 SDB6, 经鉴定为胶质芽孢杆菌。探讨了氮源、初始 pH 值、温度、转速以及装液量对菌体生长的影响, 并对影响因素进行正交优化, 得到最佳培养条件为: 质量浓度 10 g/L 酵母粉为氮源, 250 mL 锥形瓶中装液量为 50 mL, 初始 pH 值 7.5, 温度 30℃, 转速 180 r/min。利用1株耐重金属黑曲霉 AS 3.879_M 对原始飞灰和 SDB6 脱硅处理后的飞灰进行生物淋滤处理 20 d, 对比分析淋滤液中有有机酸浓度、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。处理后飞灰浸出毒性远低于国家标准, 可以安全地进入填埋场或进行资源化利用。

关键词 城市生活垃圾焚烧飞灰 硅酸盐细菌 生物淋滤 黑曲霉 金属

中图分类号 X705 **文献标识码** A **文章编号** 0250-3301(2010)01-0266-07

Effect of Desilication Treatment Using Silicate Bacteria on the Bioleaching Efficiency of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash

YANG Jie¹, WANG Qun-hui², LUO Qi-shi¹, WANG Qi³, WU Ting-ji⁴

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China; 4. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract One silicate bacteria strain SDB6 with good performance in silicon removal was isolated and screened from soil. Based on the morphological, physiological, biochemical characteristics and 16S rDNA sequence analysis, SDB6 was identified as *Bacillus mucilaginosus* strain. The effects of nitrogen source, pH, temperature, rotate speed and medium volume on the growth of SDB6 were investigated. The above factors were optimized using the orthogonal design. The optimized condition was described as follows: 10 g/L yeast, 250 mL flask with 50mL culture medium, pH 7.5, 30℃, 180 r/min. The bioleaching of un-desilicated and desilicated fly ash using the adapted *Aspergillus niger* AS 3.879_M strain was carried out for 20d. The results indicated that the metal extraction yield in bioleaching increased obviously with desilication treatment comparing to that without desilication treatment. The extraction yield of Cu, Mn, Cr, Zn and Fe from desilicated fly ash was 31%, 75%, 60%, 60% and 48%, respectively. The total metals extraction yield of desilicated fly ash increased to 50%. The TCLP results of the fly ash after bioleaching indicated that the leaching toxicities of the treated fly ash were far lower than the regulated levels of China and permitted to the further landfill or reuse.

Key words MSWI fly ash; silicate bacteria; bioleaching; *Aspergillus niger*; metal

城市生活垃圾焚烧飞灰 (municipal solid waste incineration fly ash, MSWI fly ash) 是一种具有重金属浸出毒性的危险废物, 并具有类似于矿石的结构和组成, 主要是金属氧化物、硅酸盐和铝硅酸盐^[1, 2]。生物淋滤法是一种新兴的绿色生物技术, 可以用于废弃矿石、污泥、飞灰等含重金属固废的脱毒处理^[3~5]。通过重金属驯化得到1株耐重金属的黑曲霉菌株 AS 3.879_M, 使菌体耐受飞灰的浓度达到了 70g/L^[6]。但是, 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。因此, 如果能使飞灰中被包裹的金属氧化物释放出来, 将有助于提高生物淋滤飞灰的金属溶出效果。

硅酸盐细菌是指一类能分解硅酸盐类矿物的细菌, 主要有环状芽孢杆菌 (*Bacillus circulans*) 和胶质

收稿日期 2009-03-08 修订日期 2009-04-22

基金项目 国家自然科学基金项目 (20577047) 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA644010)

作者简介 杨洁 (1979~), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化技术, E-mail: yjtony98@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: wangqh59@sina.com

芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 等. 该类细菌能分解原始的仅仅由硅酸盐和铝硅酸盐组成的岩石矿物, 对土壤的溶磷解钾及固氮有良好的效果, 因而广泛应用于农业和林业领域的土壤改良. 在矿物加工业领域主要用于矿石的除杂、浮选以及提取有价值金属^[7-11]. 本研究尝试在真菌生物淋滤之前, 采用分离筛选的硅酸盐细菌对飞灰进行脱硅处理, 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.

1 材料与方法

1.1 飞灰样品金属含量分析

飞灰取自浙江省某生活垃圾焚烧发电厂的布袋除尘器. 飞灰样品混匀后在 105℃ 烘干至恒重, 研磨至 120 目. 称取 0.5000 ± 0.0001 g 干灰, 参照 US-EPA SW-846 3050B 方法消解^[12]. 金属含量用全谱直读电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 5300DV) 测定. 飞灰中主要金属含量如下 (mg/kg): Cd 62.2, Cr 183.1, Cu 551.1, Fe 22 940, Mn 736.2, Pb 2 150, Zn 5 252.

1.2 硅酸盐细菌的分离、筛选与鉴定

1.2.1 菌株的分离和初筛

硅酸盐细菌分离培养基为亚历山大罗夫培养基 (蔗糖 5.0 g, Na_2HPO_4 2.0 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.005 g, CaCO_3 0.1 g, 土壤矿物 1.0 g, 琼脂 20 g, 水 1 000 mL, pH 值 7.2), 采用稀释平板法从土壤样品中共分离、纯化得到 26 株菌落特征类似于硅酸盐细菌的菌株. 选择菌落饱满, 黏性大的菌株共 5 株, 分别记为 SDB6、SDB8、SDB15、SDB18 和 SDB25, 进行脱硅能力筛选. 以 1 株农用胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus* ACCC10094) 作为参考菌株, 该菌株是用于土壤解钾的商用菌株, 购自中国农业科学研究院菌种保藏中心.

1.2.2 高效硅酸盐细菌的筛选

在 250 mL 三角瓶中分别加入 50 mL 脱硅培养基 (蔗糖 5.0 g, Na_2HPO_4 2.0 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.005 g, CaCO_3 0.1 g, SiO_2 10 g, 蒸馏水 1 000 mL, 不调节 pH 值), 121℃ 高压灭菌 20 min. 接入 2% (体积分数) 的上述 6 株细菌的种子液 (种子培养基组成如下: 蔗糖 5.0 g, 酵母粉 1.0 g, K_2HPO_4 2.0 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, CaCO_3 0.1 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.005 g, pH 值 7.5 ~ 8.5, 蒸馏水 1 000 mL), 对照接入同体积的灭活种子液. 同时在未加 SiO_2 的脱硅培

养基中接入相同种子液作为空白, 消除玻璃三角瓶对脱硅结果的影响. 在 28℃, 180 r/min 下恒温振荡培养 5 d. 每组实验设 3 个重复. 试验结束时分别取 2 组 10 mL 培养液, 一组直接在 10 000 r/min 下离心 15 min, 另一组加入 4% (体积分数) H_2O_2 , 于 121℃ 高压处理 20 min 后在上述条件下离心. 采用 ICP-OES 分别测定上清液中 Si 的含量.

1.2.3 SDB6 菌株鉴定

对 SDB6 菌株进行生理生化特征分析, 具体步骤见文献[13]. 对 SDB6 菌株进行 16S rDNA 序列分析, 得到全长 16S rRNA 序列进行相似性检索, 由此得到与菌株序列最相近的菌株, 最后进行系统进化树分析.

1.3 硅酸盐细菌培养条件优化

1.3.1 生长曲线的测定

按照一定时间间隔测定 SDB6 菌株培养液在 480 nm 下的吸光度 (D_{480}), 以未接种的培养基作为空白校零, 做 3 组平行. 得到菌体浓度与 D_{480} 之间的关系曲线与关系式. 菌体浓度 (个/mL) 与 D_{480} 之间的关系式为:

$$\text{菌体浓度} = (11.4025 \times D_{480} - 0.6336) \times 10^7 \\ (R^2 = 0.994)$$

从生长曲线 (数据未列出) 发现, SDB6 细菌在 72 h 左右达到菌体浓度最大值, 继而进入稳定期和衰亡期. 因此在后续试验中, 培养时间确定为 72 h.

1.3.2 培养条件优化试验

在单因素试验中, 以不加 SiO_2 的硅酸盐细菌脱硅培养基为基础培养基, 以 30℃, 140 r/min 为基础条件培养 72 h, 测定菌液的 D 值, 通过 1.3.1 中的关系式换算为菌体浓度进行比较. 分别考察氮源、初始 pH 值、温度、转速以及装液量对 SDB6 菌体生长的影响. 各培养条件根据单因素试验的设置而变化.

考察的氮源为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 和酵母粉, 加入量为 10 g/L; 初始 pH 值为 5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 和 9.0. 培养温度为 20、25、30、35 和 40℃. 摇瓶转速为 60、100、140、180 及 220 r/min. 250 mL 锥形瓶中培养基装液量为 50、100 和 150 mL.

为进一步确定 SDB6 的最适培养条件, 通过 4 因素 3 水平的正交设计对 pH 值、温度、转速以及装液量进行优化. 该正交设计的因素和水平设置见表 1.

1.4 飞灰的生物淋滤试验

表 1 正交设计的因素和水平设置

Table 1 Factors and levels of orthogonal design

因素	水平 (1)	水平 (2)	水平 (3)
A(pH 值)	7.0	7.5	8.0
B(温度/℃)	25	30	35
C(转速/r·min ⁻¹)	140	180	220
D(装液量/mL)	50	100	150

在 250 mL 锥形瓶中均加入 1% (体积分数) 的黑曲霉 AS 3.879_M 孢子悬液及 100 mL 生物淋滤培养基 (蔗糖 120 g、KH₂PO₄ 0.5 g、MgSO₄ 0.025 g、KCl 0.025 g、NH₄Cl 4 g,去离子水 1 000 mL,pH 自然,121℃ 灭菌 20 min),孢子浓度为 1.7 × 10⁷ 个/mL、飞灰投加时间为第 4 d,生物淋滤 70 g/L 脱硅处理和未脱硅处理的飞灰 20 d(以上生物淋滤条件经过中心复合设计优化得到)。淋滤液经 10 000 r/min 离心,0.45 μm 微孔滤膜过滤后,采用 ICP-OES 测定上清液中金属浓度,离子色谱 (ion chromatography) 测定葡萄糖酸、草酸和柠檬酸含量。

1.5 飞灰的 TCLP 浸出毒性测定

采用 USEPA 的 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure)^[14] 毒性浸出程序,对生物淋滤前后的飞灰(包括未脱硅和经脱硅处理的飞灰)均进行了浸出毒性测试,ICP-OES 测定浸出液中的重金属浓度。

2 结果与讨论

2.1 高效硅酸盐细菌优选

筛选出的 5 株硅酸盐细菌 SDB6、SDB8、SDB15、SDB18、SDB25 和参考菌株 ACCC10094 的脱硅效果对比结果见图 1。通过测定脱硅培养基上清液中 Si 浓度可以看出,SDB6 菌株在未被 H₂O₂ 氧化前脱除 10.26 mg/L 的 Si,略低于参考菌株 ACCC10094。当菌体被氧化后,上清液中的 Si 浓度达到了 43.68 mg/L,明显强于参考菌株,说明被脱除的 Si 大部分被菌体吸附或进入菌体内部。筛选出的 5 株硅酸盐细菌中 SDB6 具有最好的脱硅效果,因此将采用高效硅酸盐细菌 SDB6 进行后续研究。

2.2 SDB6 菌株的表型特征、生理生化特征和鉴定

2.2.1 表型特征

SDB6 菌株在液体培养基(其成分为未加入 SiO₂ 的脱硅培养基)中,30℃,120 r/min 振荡培养 72 h,菌液无色透明,呈黏稠状可拉成丝。在固体培养基平板(上述液体培养基中加入 20 g/L 的琼脂),30℃ 培养 72 h,菌落形态如图 2 所示。菌落呈较规则圆形,凸

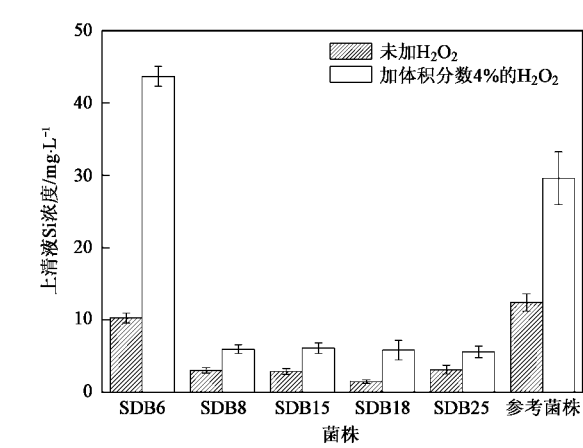


图 1 分离菌株脱硅效果

Fig.1 Silicon removal of isolated strains

起,边缘整齐,表面光滑湿润,有较强的黏性,可拉成丝,很难挑取。对固体斜面上处于对数生长期的 SDB6 细菌进行夹膜染色后,通过显微镜观察发现该菌体外面包裹着较厚的夹膜[图 3(a)]。用原子力显微镜观察可以看出[图 3(b)],该菌株呈长杆状,大小为(0.5 ~ 1.0) μm × (3.0 ~ 8.0) μm。

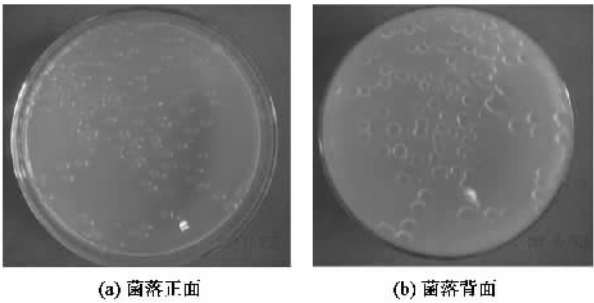


图 2 硅酸盐细菌 SDB6 平板菌落形态

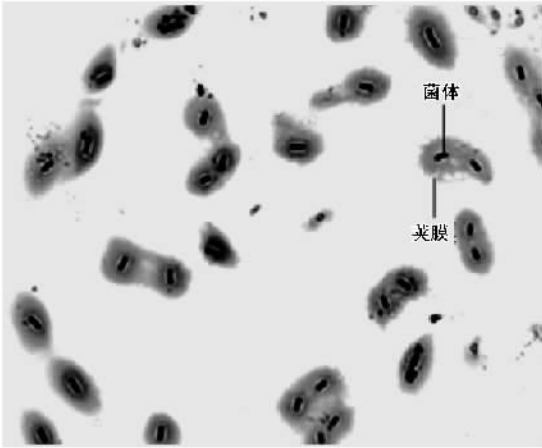
Fig.2 Colony shape of silicate bacteria strain SDB6 on plate

2.2.2 生理生化特征

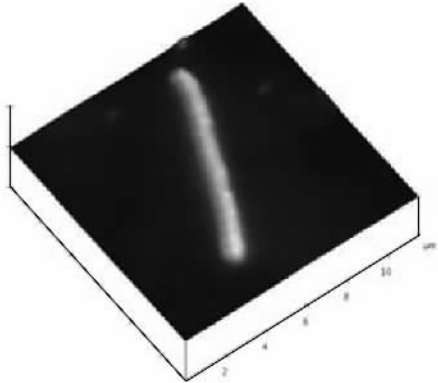
对 SDB6 细菌的部分生理生化指标进行了测定,结果见表 2。通过与胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 和环状芽孢杆菌 (*Bacillus circulans*) 对比发现,SDB6 细菌属于芽孢杆菌属,具有与上述 2 种硅酸盐细菌较为相似的生理生化特征^[15, 16],但具体的分类地位还需要进一步分析。

2.2.3 16S rDNA 序列分析及鉴定结果

菌株 SDB6 的 16S rDNA 共测得 1508 个碱基(未列出),在 GenBank 中与 SDB6 菌株最接近的为 *Bacillus mucilaginosus* DQ898308.1, *Bacillus mucilaginosus* DQ898310.1, *Bacillus mucilaginosus*



(a) SDB6菌株显微照片



(b) SDB6菌株原子力显微镜照片

图3 SDB6 菌株显微照片和原子力显微镜照片

Fig.3 Microscope and atomic force microscope photos of SDB6 strain

DQ898306.1, *Bacillus mucilaginosus* AB045091.1 和 *Bacillus mucilaginosus* EU048557.1, SDB6 与上述菌株的相似性都达到 99%. 从 GenBank 网站绘制的系统发育树(未列出)可以看出,菌株 SDB6 为胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*).

表2 SDB6 菌株部分生理生化特征¹⁾

特征	SDB6	<i>B. mucilaginosus</i>	<i>B. circulans</i>
革兰氏染色	G ⁻	G ⁻ 或 G ⁺	G ⁻
蔗糖	+ - (弱)	+ -	+ -
D-葡萄糖	+ - (弱)	+ -	+ -
淀粉水解	+	+	+
V.P. 试验	+	-	-
柠檬酸盐	-	-	d
接触酶	+	+	+
氧化酶	-	-	+
明胶液化	-	-	d
硝酸盐还原	+	-	d
吲哚试验	-	-	-
苯丙氨酸脱氨酶	-	-	-

1) + : ≥90%为阳性 ; - : ≥90%为阴性 ; + - : 产酸不产气且 51% ~ 89% 的菌株呈阳性

2.3 SDB6 菌株培养条件优化

氮源、初始 pH 值、温度、转速以及装液量的单因素试验结果见图 4. 可以看出,在无氮源的培养基中菌体浓度最低,为 4.26×10^7 个/mL. 该细菌虽然具有固氮作用,但加入氮源更加有利于菌体生长. 其它 4 种含氮培养基中,加入酵母粉的一组菌体浓度最高,达到 11.3×10^7 个/mL. 在后续试验中,采用酵母粉作为氮源加入硅酸盐细菌培养基中.

由图 4(b) 可以看到,SDB6 细菌在 5.0 ~ 9.0 的

pH 值范围内均可生长,但以 6.5 ~ 8.0 的 pH 值为最适,当 pH 值为 7.5 时,菌体浓度达到最大值 9.28×10^7 个/mL. 培养温度改变对菌体生长的影响结果表明[图 4(c)],SDB6 细菌在 25 ~ 35℃ 下生长正常,30℃ 为其最适生长温度,菌体浓度达到 8.4×10^7 个/mL.

改变培养时的转速会对体系中氧气和营养物质的传质产生影响,从而影响菌体的生长. 不同转速下菌体浓度见图 4(d). 研究发现,转速过低或过高都不利于菌体生长,当转速为 180 r/min 时,SDB6 菌体浓度达到 2.3×10^8 个/mL,明显高于转速 140 r/min 下的菌体浓度. 除了转速以外,装液量也是影响体系传质的重要因素. 由图 4(e) 可以看出,50 mL 的装液量更加有利于体系中营养物质和氧气的供应,该条件下菌体浓度最高为 3.32×10^8 个/mL.

确定了单因素的水平范围,参照表 1 的设置,通过 4 因素 3 水平的正交设计对 pH 值、温度、转速以及装液量进行优化,试验结果分析见表 3. 正交试验结果表明,4 种因素的最适水平与之前取得的单因素试验结果一致. 由此得出,在以 10 g/L 的酵母粉为氮源的硅酸盐细菌液体培养基中,SDB6 细菌的最适培养条件为: pH 7.5、温度 30℃、转速 180 r/min 以及 50 mL 的装液量.

2.4 SDB6 菌株脱硅效果

脱硅处理后的飞灰在 105℃ 烘干至恒重,按照 US-EPA SW-846 3050B 方法消解后测定其金属含量,结果见表 4. 经过脱硅后的飞灰中金属含量与脱硅前区别不大,说明硅酸盐细菌 SDB6 的代谢产物不

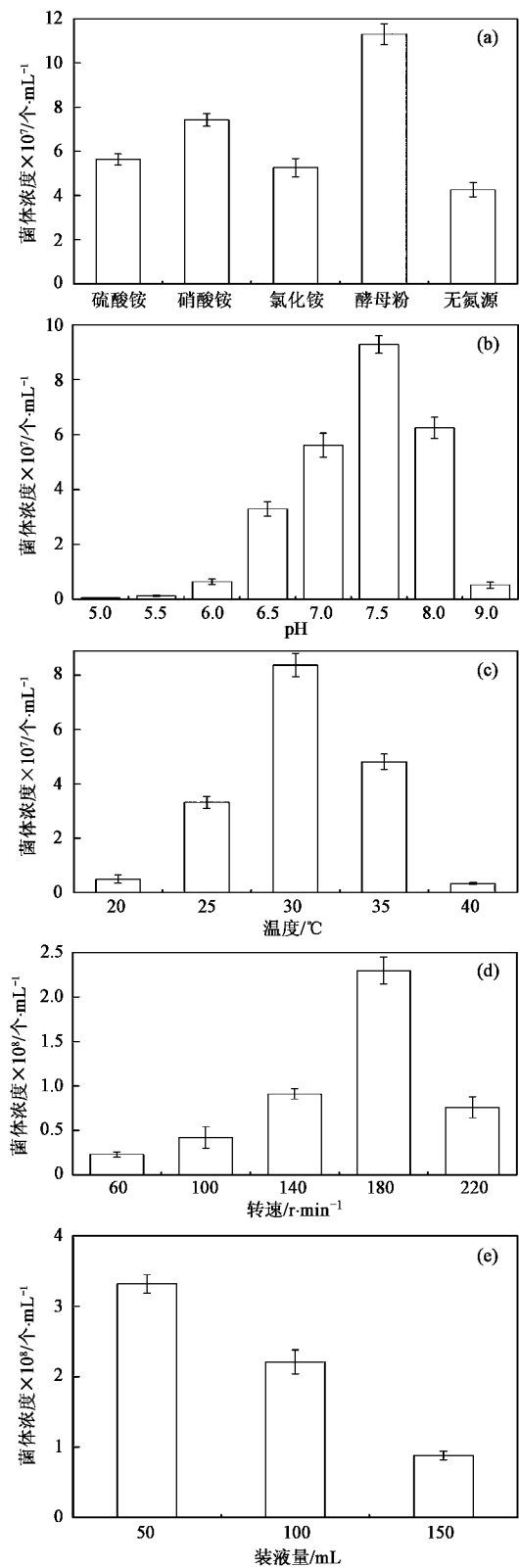


图4 氮源、pH值、温度、转速以及装液量对SDB6菌株生长的影响

Fig.4 Effect of nitrogen source, pH value, temperature, rotate speed and medium volume on the growth of SDB6 strain

表3 正交试验各组响应值					
Table 3 Responses of orthogonal design experiments					
试验号	A pH	B 温度/ $^{\circ}\text{C}$	C 转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	D 装液量/mL	菌体浓度 $\times 10^8$ / $\text{个}\cdot\text{mL}^{-1}$
1	7.0	25	140	50	2.95
2	7.0	30	180	100	3.67
3	7.0	35	220	150	2.8
4	7.5	25	180	150	3.03
5	7.5	30	220	50	4.08
6	7.5	35	140	100	3.1
7	8.0	25	220	100	2.18
8	8.0	30	140	150	2.79
9	8.0	35	180	50	3.3
M_1	9.42	8.16	8.84	10.33	$T = 27.9$
M_2	10.21	10.54	10.0	8.95	$\bar{y} = T/9$
M_3	8.27	9.2	9.06	8.62	$\bar{y} = 3.1$
最优 条件	A_2	B_2	C_2	D_1	$A_2B_2C_2D_1$

表4 未脱硅飞灰和经过SDB6菌株脱硅处理的飞灰中金属含量对比 ¹⁾ /mg·g ⁻¹			
Table 4 Comparison of metals content in un-desilicated and desilicated fly ash by SDB6 strain/mg·g ⁻¹			
金属	未脱硅飞灰 平均值	脱硅处理飞灰	
		含量范围	平均值
Fe	22.9	21.8 ~ 24.0	22.7
Zn	5.25	4.62 ~ 6.65	5.19
Pb	2.15	1.88 ~ 2.70	2.13
Mn	0.74	0.66 ~ 0.81	0.72
Cu	0.55	0.49 ~ 0.59	0.53
Cr	0.18	0.13 ~ 0.24	0.19
Cd	0.062	0.054 ~ 0.081	0.066

1) 测定8次

能与金属氧化物反应,对飞灰仅具有脱硅作用。

利用扫描电镜在放大1 500倍下观察脱硅处理后飞灰发现,部分飞灰颗粒被SDB6菌株解离,颗粒呈现“撕裂”状。放大到4 000倍观察发现,飞灰颗粒表面有大量长杆状SDB6菌体附着(图5)。目前关于胶质芽孢杆菌对硅酸盐矿物的分解机制有多种假说,Avakyan^[17]和Rozanova^[18]认为硅酸盐细菌分解硅酸盐矿物是由于硅酸盐细菌在生长过程中产生的胞外多糖或有机酸形成复合矿物;也有学者认为其与矿物接触并产生特殊的酶从而破坏矿物的结晶结构^[8]。刘五星等^[19]认为与细菌产生的夹膜多糖有密切的关系。具体的作用机制还有待进一步研究。

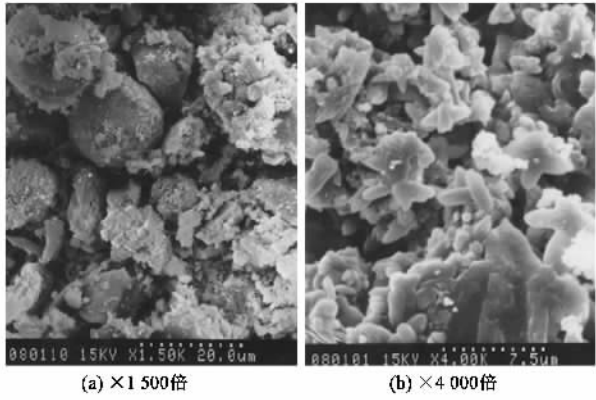
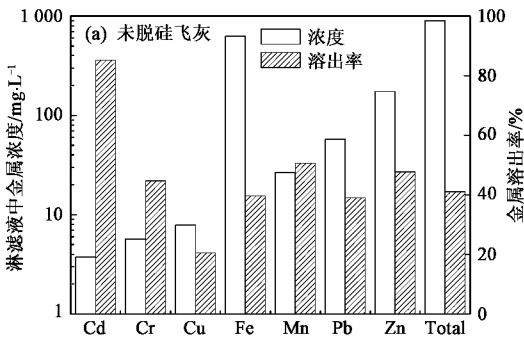


图5 脱硅后飞灰扫描电镜照片
Fig.5 Scanning electron micrograph of desilicated fly ash



2.5 脱硅前后飞灰生物淋滤效果对比

利用混合重金属驯化菌株 AS 3.879_M,在 1.4 所述条件下生物淋滤处理未脱硅与脱硅飞灰 20 d,飞灰浓度为 70 g/L.未脱硅飞灰试验中,菌体产出 36.6 mmol/L 的柠檬酸,2.1 mmol/L 的草酸以及 204.6 mmol/L 的葡萄糖酸.在 100 mL 的淋滤液中,溶出金属的总浓度达到了 901 mg/L,占飞灰中金属总量的 41% [图 6(a)].

脱硅飞灰试验中,有机酸浓度分别为 37.2 mmol/L 的柠檬酸,1.01 mmol/L 的草酸以及 217.8 mmol/L 的葡萄糖酸.淋滤液中的金属浓度和各金属的溶出率如图 6(b)所示.对比未脱硅飞灰与脱硅飞

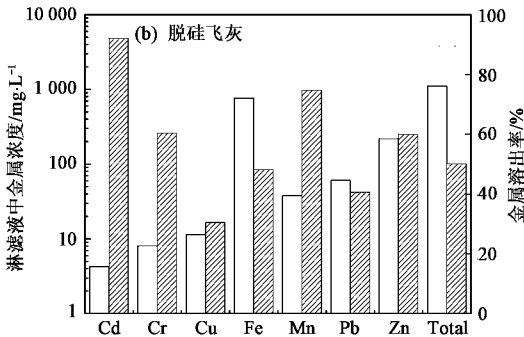


图6 生物淋滤未脱硅飞灰与脱硅飞灰的金属溶出浓度与溶出率
Fig.6 Metals concentration and extraction yield from un-desilicated and desilicated fly ash

灰发现,虽然菌体产出的有机酸量相差不大,但脱硅后飞灰中各金属的溶出效果明显提高.其中,Cu 和 Mn 的溶出率提高最为显著,分别从未脱硅的 21% 和 51% 提高到 31% 和 75%,Cr、Zn 以及 Fe 的溶出率也分别从未脱硅的 45%、48% 和 40% 提高到 60%、60% 和 48%.总的金属溶出率也从未脱硅的 41% 提高到 50%,淋滤液中金属总浓度达到了 1 102.9 mg/L.以上结果显示,脱硅处理后的飞灰矿物结构被破坏,更多的金属氧化物能够与菌体产出的有机酸充分接触反应,对提高生物淋滤过程中的金属溶出效果显著.

表 5 对比了原始飞灰和生物淋滤处理后飞灰(包括未脱硅的飞灰和经脱硅处理的飞灰)的浸出毒性,结果表明无论是未脱硅处理的飞灰还是脱硅后的飞灰,经过生物淋滤后其浸出毒性均远远低于国家标准.虽然飞灰经过单一的生物淋滤处理后,其浸出毒性也可达标,但是该组合处理使飞灰中的金属含量更低,进一步提高了飞灰作为建材、路基辅料等资源再利用时的环境安全性.同时,淋滤液中金属

浓度如果过低将无法进行后续的回收提取,使用组合工艺还可以提高淋滤液中金属溶出浓度,以满足下游的金属提取技术对淋滤液中金属浓度的要求.

表 5 生物淋滤前后飞灰 TCLP 浸出毒性¹⁾/mg·L⁻¹

Table 5 TCLP test results of raw fly ash and bioleached fly ash/mg·L⁻¹

金属	原始飞灰	生物淋滤后飞灰		控制标准	
		未脱硅	经脱硅	a	b
Cd	2.23 ± 0.02	0.11 ± 0.03	0.08 ± 0.01	1	1
Cr	0.19 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.03	15	5.0
Cu	2.37 ± 0.10	1.06 ± 0.08	1.54 ± 0.02	100	NS
Fe	ND	ND	ND	NS	NS
Mn	1.43 ± 0.15	0.26 ± 0.05	0.31 ± 0.03	NS	NS
Pb	3.10 ± 0.03	0.17 ± 0.01	0.09 ± 0.02	5	5
Zn	56.02 ± 0.30	5.56 ± 0.03	5.44 ± 0.06	100	NS

1) ND:未检出;NS:未列入;a:危险废物鉴别标准(浸出毒性鉴别)(GB 5085.3-2007);b:美国环保署危险废物鉴别标准(40 CFR 261.24)

3 结论

(1) 从土壤中分离得到 26 株菌落特征类似于硅酸盐细菌的菌株,选择菌落饱满,黏性大的菌株共

5 株,从中筛选到 1 株高效脱硅菌株 SDB6,其脱硅效果显著高于对照菌株胶质芽孢杆菌 ACCC10094. SDB6 细菌是一种产荚膜的长杆状细菌,其部分生理生化特征与 2 种硅酸盐细菌(胶质芽孢杆菌和环状芽孢杆菌)较为相似. 16S rDNA 序列分析的结果表明,菌株 SDB6 为胶质芽孢杆菌.

(2) 对胶质芽孢杆菌 SDB6 的培养基氮源、初始 pH 值、培养温度、转速以及装液量进行培养条件的单因素和正交优化,得到最适培养条件为:以 10 g/L 酵母粉为氮源,250 mL 锥形瓶中装液量为 50 mL,初始 pH 值 7.5,温度 30℃,转速 180 r/min.

(3) 脱硅处理中,飞灰颗粒表面附着的 SDB6 菌体对飞灰产生解离作用,使包裹其中的金属氧化物得到释放. 但 SDB6 菌株的代谢产物不能与金属氧化物反应,对飞灰仅具有脱硅作用.

(4) 先用 SDB6 进行飞灰的脱硅处理,后续用耐重金属菌株 AS 3.879_M 对其进行生物淋滤处理,其组合处理的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 31%、75%、60%、60% 和 48%. 经过脱硅和生物淋滤组合处理后,70g/L 的飞灰中 50% 的金属(Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Pb、Zn)被浸出. 处理后飞灰浸出毒性远远低于国家标准,可以安全地进入填埋场或进行资源化利用.

参考文献:

- [1] 郭玉文,王伟,高兴保,等. 垃圾焚烧飞灰颗粒的微观形态特征及能谱研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(6):703-707.
- [2] Kirby C S, Rimstidt J D. Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(4): 652-660.
- [3] Bosecker K. Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganism [J]. FEMS Microbiol Rev, 1997, 20: 591-604.
- [4] Yang J, Wang Q H, Wang Q, et al. Comparisons of one-step and two-step bioleaching for heavy metals removal from municipal solid waste incinerator fly ash [J]. Environ Eng Sci, 2008, 25(5): 783-

789.

- [5] Aung K M M, Ting Y P. Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger* [J]. J Biotechnol, 2005, 116: 159-170.
- [6] Yang J, Wang Q H, Wang Q, et al. Heavy metals extraction from municipal solid waste incineration fly ash using adapted metal tolerant *Aspergillus niger* [J]. Bioresource Technol, 2009, 100: 254-260.
- [7] 何琳燕,盛下放,陆光祥,等. 不同土壤中硅酸盐细菌生理生化特征及其解钾活性的研究[J]. 土壤,2004,36(4):434-437.
- [8] 连宾,傅平秋,莫德明,等. 硅酸盐细菌解钾作用机理的综合效应[J]. 矿物学报,2002,22(2):179-183.
- [9] Malinskaya I M. The Role of *Bacillus mucilaginosus* polysaccharide in the destruction of silicate minerals [J]. Mikrobiologia, 1990, 59(1):70-78.
- [10] Deng S B, Bai R B, Hu X M, et al. Characteristics of a biofloculant produced by *Bacillus mucilaginosus* and its use in starch wastewater treatment [J]. Appl Microbiol Biot, 2003, 60(5):588-593.
- [11] Li X, Wu Z Q, Li W D, et al. Growth promoting effect of a transgenic *Bacillus mucilaginosus* on tobacco planting [J]. Appl Microbiol Biot, 2007, 74(5):1120-1125.
- [12] USEPA-SW846 3050B, Acid digestion of sediments, sludges, and soils[S].
- [13] 赵斌,何绍江. 微生物学实验[M]. 北京:科学出版社,2002. 141-158.
- [14] USEPA-SW846 Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure[S].
- [15] 曾晓希,周洪波,刘飞飞,等. 一株胶质芽孢杆菌的筛选和鉴定[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2006,32(3):269-272.
- [16] 王平宇,张树华. 硅酸盐细菌的分离及生理生化特性的鉴定[J]. 南昌航空工业学院学报,2001,15(2):78-82.
- [17] Avakyan Z A. Silicon compounds in solution bacteria quartz degradation [J]. Mikrobiologia, 1984, 54(2):301-307.
- [18] Rozanova E P. Leaching of glass sand during microbiological oxidation of oil [J]. Mikrobiologia, 1986, 55(5):787-791.
- [19] 刘五星,徐旭士,杨启银,等. 胶质芽孢杆菌对土壤矿物的分解作用及机理研究[J]. 土壤,2004,36(5):547-550.