

以稻草和污泥为碳源硫酸盐还原菌处理酸性矿山排水

苏宇,王进,彭书传,岳正波,陈天虎*,金杰

(合肥工业大学资源与环境工程学院,合肥 230009)

摘要:以污泥为硫酸盐还原菌(SRB)接种菌群,分别添加等量稻草和乙醇,研究了SRB以不同碳源处理酸性矿山排水($\text{pH} = 2.5$)的过程及不同碳源对硫酸盐还原和重金属去除的影响.结果表明,在无外加中和剂的情况下,污泥中的碱性物质可在反应开始的1 d内迅速中和酸性矿山排水的部分酸度,使反应体系 pH 值从2.5升至5.4~6.3,利于SRB的生长.污泥中含少量易被微生物分解的有机物,体系中仅含污泥时, SO_4^{2-} 还原率最低(65.9%).添加稻草可促进 SO_4^{2-} 还原(79.2%),因为污泥中的水解菌加速稻草分解,为SRB提供相对充足的碳源.添加乙醇为对照试验的体系中 SO_4^{2-} 还原率最高(97.9%).含污泥的反应体系 Cu^{2+} 去除率均高于99%,SRB驯化前 Cu^{2+} 的去除主要归因于污泥的吸附作用.以稻草和污泥为碳源可实现低成本酸性矿山排水处理,对矿山环境的原位修复有实际意义.

关键词:酸性矿山排水;硫酸盐还原菌;碳源;污泥;稻草;乙醇

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)08-1858-06

Rice Straw and Sewage Sludge as Carbon Sources for Sulfate-Reducing Bacteria Treating Acid Mine Drainage

SU Yu, WANG Jin, PENG Shu-chuan, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, JIN Jie

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The performance of three organic carbon sources was assessed in terms of sulfate reduction and main metal removal, by using sewage sludge as the source of sulfate-reducing bacteria (SRB) and adding rice straw and ethanol with equal quantity. Results indicated that sewage sludge which contained certain amount of alkaline material could neutralize acidity of acid mine drainage (AMD) on the first day of experiment, elevating pH value from the initial 2.5 to around 5.4-6.3 and achieving suitable pH condition for SRB growth. Sewage sludge contained fewer biodegradable organic substance, reactive mixture with single sewage sludge showed the lowest sulfate reduction (65.9%). When the single sewage sludge was supplemented with rice straw, SRB reducing sulfate was enhanced (79.2%), because the degradation rate of rice straw was accelerated by the specific bacteria in sewage sludge, providing relatively abundant carbon source for SRB. Control experiment with ethanol was most effective in promoting sulfate reduction (97.9%). Metal removal efficiency in all three reactors was as high as 99% for copper, early copper removal was mainly attributed to the adsorption capacity of sewage sludge prior to SRB acclimation. It is feasible for using rice straw and sewage sludge as carbon sources for SRB treating acid mine drainage at a low cost, this may have significant implication for *in situ* bioremediation of mine environment.

Key words: acid mine drainage (AMD); sulfate-reducing bacteria (SRB); carbon source; sewage sludge; rice straw; ethanol

以硫酸盐还原菌(SRB)生物成因硫化物法处理含重金属废水及酸性矿山排水(AMD)是目前国际上多个学科领域的研究热点^[1~4].近年来许多学者研究了SRB以不同碳源处理酸性矿山排水的方法^[5~11],Neculita等^[12]和Koschorreck^[13]在综述中详细报道了SRB可利用碳源的研究成果,这些研究结果表明,一方面,有机碳源的类型对维持SRB生物反应器的稳定运行十分重要^[8];另一方面,SRB驯化易受 pH 影响^[14],当 pH 值低于5时其活性将受到抑制^[15].故许多学者在研究中以降低AMD酸度实现SRB驯化,如Zagury等^[8]和Costa等^[10]分别在反应体系中加入碳酸盐或方解石提升反应体系 pH 值.然而投加中和剂必将提高AMD处理成本,且由此产生的大量污泥难以处置,那么将他们的方法技

术应用于原位酸性矿山排水处理是不经济的.

因此,试验在无外加中和剂的情况下,以污泥为SRB接种菌群,研究了SRB以稻草和污泥为碳源处理酸性矿山排水($\text{pH} = 2.5$)的可行性,以期低成本原位处理酸性矿山排水提供指导和方法.试验中选择稻草和污泥为碳源,因为稻草是农业剩余物,富集于我国南方水稻种植地,而污泥是污水处理过程中的废物,其获得既廉价又方便;同时以乙醇作为对照,因为它是易被SRB利用的底物,已在文献[8,

收稿日期:2009-10-19;修订日期:2009-12-14

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB815603);国家自然科学基金项目(40872047,40902019)

作者简介:苏宇(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为生态环境与可持续发展, E-mail: suyu_0721@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

10,16]中有报道。

1 材料与方法

1.1 试验材料

污泥取自合肥市王小郢污水处理厂,取沉淀污泥作为微生物接种菌群,污泥浓度为 15.6 g/L,总碱度(以 Na_2O 质量分数表示)为 36.8%,其元素含量为:C 30.1%、N 5.02%、H 5.34%、S 0.85%。稻草取自合肥市郊区农田,经机械破碎至 60 目,于 105 °C 下烘干至恒重备用,其元素含量为:C 37.4%、N 1.01%、H 6.05%、S 0.31%。用 Na_2SO_4 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制硫酸根浓度为 600 mg/L 和铜离子浓度为 31.7 mg/L 水溶液,用 2% HCl 调 pH 为 2.5 作为模拟矿山酸性排水。试验中所用试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

以 250 mL 三角瓶为反应器,设计 5 组试验考察 SRB 以不同碳源处理酸性矿山排水的过程,各反应器中组分如表 1 所示。以仅含污泥、乙醇或稻草的反应器作为对照,并标记为 R1、R2 和 R4。加入反应基质后,再分别注入模拟酸性矿山排水至 250 mL 刻度线。所有反应器充氮气 5 min 脱氧,密封,置入恒温振荡器中,于 30 °C、150 r/min 条件下进行培养。

表 1 反应基质的组分及含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Composition of reactive mixtures assessed in batch reactors/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

反应基质	稻草	乙醇	污泥
R1	—	—	1.56
R2	—	2	—
R3	—	2	1.56
R4	2	—	—
R5	2	—	1.56

1.3 分析项目与方法

试验开始前分析污泥基本性质:污泥浓度(重量法)和污泥总碱度(酸碱滴定法)。

试验中间歇取样分析指标 pH:玻璃电极法(Delta pH 计);铜离子:原子吸收分光光度法(北京瑞利 WFX-130A 原子吸收分光光度计);溶解性有机碳(DOC):非色散红外吸收法(德国 Jena C/N 2100 TOC 分析仪);挥发性脂肪酸(VFA):气相色谱法(日本 Shimadzu 2010 气相色谱仪);硫酸盐:铬酸钼分光光度法。

试验结束后用气相分子吸收光谱法测定反应体系中硫化物浓度(上海安杰 AJ-2100 气相分子吸收光谱仪),并用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析

反应器底部沉淀物(美国 Sirion 200 场发射扫描电镜)。

2 结果与讨论

2.1 反应体系 pH 的变化

如图 1 和图 2 所示,所有反应器(除 R2 和 R4)中 pH 值在反应开始的 1 d 内即从初始值 2.5 升至 5.4~6.3,这是由于反应体系中投加的 0.39 g 污泥中含有约 0.14 g 碱性物质可作为酸度中和剂或缓冲剂,在反应之初迅速中和废水的部分酸度,使反应体系 pH 升至适宜 SRB 生长的水平^[17]。因此,未投加污泥的 R2 和 R4 中 pH 值变化不大。反应 1 d 后,以稻草和污泥为反应基质的 R5 中 pH 值略有波动,随着体系中硫酸盐的还原,pH 值逐渐升至 7~8;同时,以乙醇和污泥为反应基质的 R3 中 pH 值逐渐降至 4.37 并在 3~7 d 内保持稳定,这是由于部分乙醇经厌氧发酵生成了乙酸。之后,随着反应体系中乙酸的减少及大量硫酸盐的还原,其 pH 值缓慢增至 5。

2.2 不同碳源对硫酸盐还原的影响

如图 1 和图 2 所示,反应 9 d 后,所有反应器(除 R2 和 R4)中硫酸盐浓度均有不同程度的减少。R1、R3 和 R5 中 SO_4^{2-} 浓度分别从初始值 599 mg/L 降至 453、356 和 372 mg/L,说明各反应体系中已完成 SRB 驯化。试验结束时测定各反应器中硫化物含量,其值分别为 228 (R1)、0 (R2)、422.5 (R3)、0 (R4) 和 280 mg/L (R5)。硫化物的生成说明 R1、R3 和 R5 中 SO_4^{2-} 浓度的减少是 SRB 还原硫酸盐的结果。添加乙醇的 R3 中硫酸盐还原率最高(97.9%),SRB 利用乙醇已在很多文献中报道^[8,10,16]。然而,添加稻草对反应体系中硫酸盐还原同样有效,硫酸盐

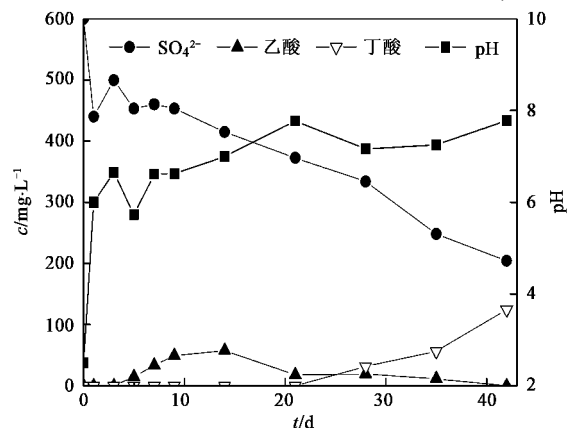


图 1 仅含污泥的体系中 pH、 SO_4^{2-} 、乙酸和丁酸的变化曲线

Fig. 1 Variation of pH, sulfate, acetate and butyrate of reactive mixture containing only sewage sludge

还原率为 79.2%, 仅含污泥的 R1 中也发生了硫酸盐还原, 还原率为 65.9%, 这一现象与 Waybrant 等^[5]在试验中观察到的一致. 通常认为 C/N 为 10 的有机物是易被微生物分解利用的^[18,19], 对稻草和污泥进行元素分析, 结果表明其 C/N 分别为 37 和

6. 这说明污泥既是 SRB 菌群的来源又可为 SRB 提供一定的碳源, 而稻草是相对复杂的有机物, 必须先被水解微生物分解为水溶性小分子后(如糖类、脂肪酸等)才能被 SRB 利用, 但因其含 C 量较高可作为 SRB 的持久性碳源.

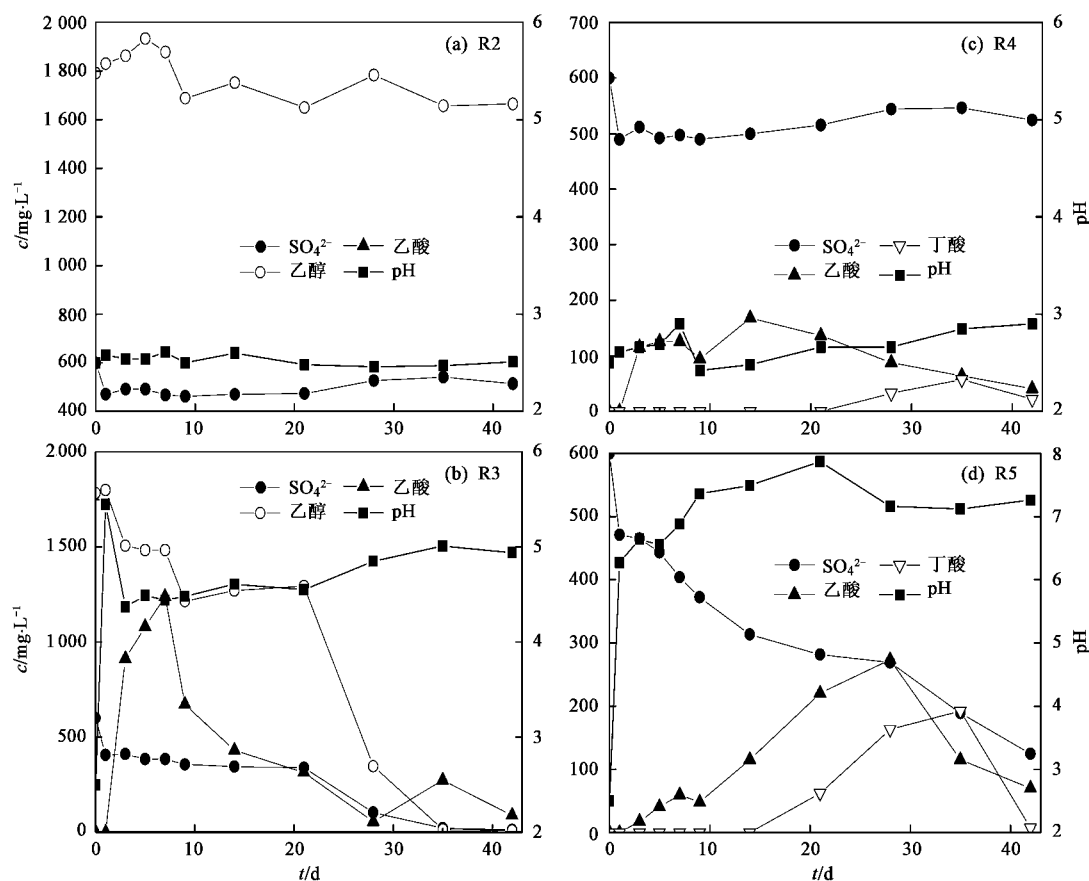


图2 添加乙醇和稻草体系中 pH、 SO_4^{2-} 、乙醇、乙酸和丁酸的变化曲线

Fig. 2 Variation of pH, sulfate, ethanol, acetate and butyrate in reactive mixture

2.3 反应体系中主要重金属的去除

试验结束时所有反应器(除 R2 和 R4)中 Cu^{2+} 去除率均大于 99% (如图 3). 反应开始 1 d 内, 仅含乙醇或稻草的 R3 和 R5 中 Cu^{2+} 浓度略有波动, 其余含有污泥的反应器中 Cu^{2+} 浓度则从初始值 31.7 mg/L 迅速降至 0.1 ~ 0.2 mg/L. 这说明 SRB 驯化前, Cu^{2+} 的去除主要归因于污泥中有机物和微生物菌群对 Cu^{2+} 的吸附作用^[20,21]. 几天后, R1、R3 和 R5 中发生硫酸盐还原说明 SRB 活性未受 Cu^{2+} 影响. 据文献[22]报道 20 mg/L 的 Cu^{2+} 对 SRB 的抑制作用最强, 试验结果表明加入污泥可有效吸附初始浓度为 31.7 mg/L 的 Cu^{2+} , 从而避免其抑制 SRB 活性.

2.4 反应体系中 DOC 和 VFA 的变化

如图 1 和图 3 所示, 在试验阶段内仅含污泥的

R1 中 DOC 浓度略有增加, 该反应体系中在 5 d 和 28 d 分别有少量乙酸和丁酸生成, 9 d 后生成的乙酸随着硫酸盐的还原被消耗了. 这进一步证实污泥中含有易被微生物分解的有机物可作为 SRB 的碳源, 但含量有限使得硫酸盐还原率较低, 故需外加碳源促进体系中硫酸盐还原.

如图 2 和图 3 所示, 反应 1 ~ 7 d 内, R3 中 DOC 浓度随着乙酸的增加而增加, 这是由于部分乙醇不完全氧化为乙酸, 增加了体系中溶解性有机碳的含量^[23]. 9 ~ 21 d 内, R3 中乙酸浓度迅速降低, 因为在此期间乙醇浓度无明显变化, 随着体系中硫酸盐的还原, 新生成乙酸的消耗速率从 283 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 降至 17 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ (如表 2). 硫酸盐的还原及乙酸的消耗说明已实现 SRB 驯化, 且硫酸盐还原率取决于

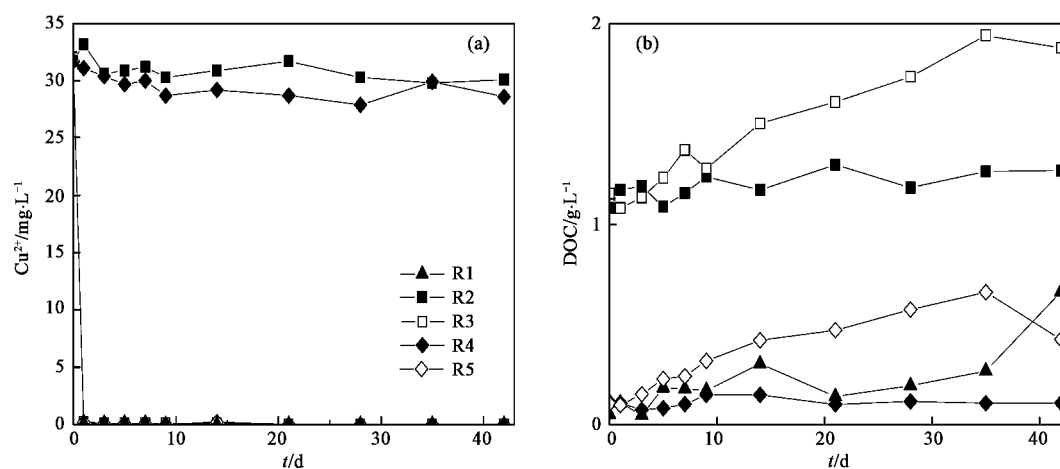
图3 反应体系中 Cu^{2+} 及 DOC 的变化曲线

Fig. 3 Variation of copper and DOC in reactive mixtures

乙酸的消耗速率(如表2).3周后,随着体系中 SO_4^{2-} 浓度的持续下降,乙醇几乎完全被消耗了.这说明以污泥为接种菌群的SRB能以乙酸和乙醇为电子供体还原硫酸盐,SRB可利用乙酸已在文献[24]中有报道.然而较乙醇而言,以乙酸为碳源SRB还原硫酸盐速率较慢.相比之下,仅含乙醇的R2中DOC略有波动,未检测到乙酸,说明R3中乙醇的不完全氧化是污泥中水解微生物作用的结果.

添加稻草的R5中也可观察到DOC的递增趋势(如图3),这是因为稻草中的有机物在水解微生物作用下被分解,增加了体系中溶解性有机碳的含量^[6,19,25].9~28 d内,R5中 SO_4^{2-} 浓度随着乙酸的增加而减少,因为在此期间乙酸生成速率[8~13

$\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$]大于硫酸盐还原速率[2~12 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$](如表2),即使部分乙酸被消耗了,乙酸浓度仍表现出增加趋势.4周后,乙酸浓度以6~23 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 的消耗速率持续下降,同时硫酸盐还原速率从2 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 提升至9 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ (如表2).相比而言,仅含稻草的R4中DOC变化不大,可检测到少量乙酸和丁酸,但未发生硫酸盐还原,说明该体系中没有SRB,稻草中存在水解微生物可在一定程度上将稻草分解为低分子有机酸,如乙酸和丁酸.但水解微生物数量少不足以使稻草水解完全,故在R5中加入污泥,可提高反应体系中水解微生物量利于稻草水解,从而为SRB提供相对充足的碳源,并促进体系中硫酸盐还原.

表2 反应体系中 SO_4^{2-} 还原速率及乙醇和乙酸的消耗速率¹⁾/ $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ Table 2 Calculated sulfate-reduction rates, ethanol and acetate consumption rates for reactive mixtures/ $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$

t/d	SO_4^{2-} 还原速率			乙醇消耗速率	乙酸消耗速率		
	R1	R3	R5	R3	R1	R3	R5
0~1							
1~3							
3~5				-12		84	
5~7				0		79	
7~9		-14		-134		-283	
9~14	-8	-2	-12	11	2	-48	13
14~21	-6	-1	-5	3	-6	-17	15
21~28	-6	-34	-2	-135	0.3	-37	8
28~35	-12	-12	-11	-47	-1	31	-23
35~42	-6	-1	-9	-1	-2	-26	-6

1) 负值表示减少或消耗,正值表示增加或生成

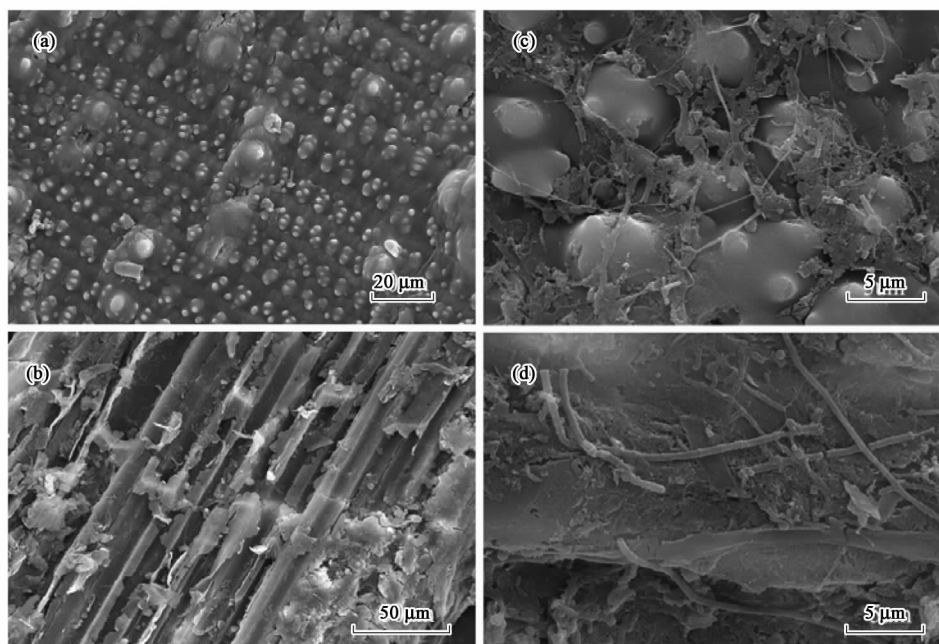
2.5 沉淀物分析

虽然R1、R3和R5中有硫化物生成,其硫化物

浓度分别为228(R1)、422.5(R3)和280 mg/L (R5).但在其沉淀物的SEM图像中未能发现硫化铜

且经 EDS 分析没有元素 S 及 Cu 的特征峰出现,这是因为 250 mL 反应体系中共有 9 mg Cu^{2+} ,完全生成硫化铜沉淀,其含量与体系中 390 mg 污泥相比甚少,易被污泥覆盖.然而,比较 R4(稻草)和 R5(稻草和污泥)的 SEM 图像可发现,R4 中稻草形貌结构相对完

整,大部分有机物未被分解[如图 4(a)和 4(b)];而 R5 中稻草表面及内部均有微生物活动,其结构已被破坏且大部分有机物被分解了[如图 4(c)和 4(d)].这进一步证明加入污泥利于稻草水解,并能解释 R4 中 DOC、乙酸和丁酸浓度较低的原因.



(a)和(b) R4;(c)和(d) R5

图 4 沉淀物扫描电镜图

Fig.4 SEM micrographs of the precipitates from batch reactors

3 结论

在无外加中和剂的情况下,污泥中的碱性物质可在反应之初迅速中和酸性矿山排水的部分酸度,使反应体系 pH 值升至适宜 SRB 生长的水平.污泥中含少量易被微生物分解的有机物,体系中仅含污泥时硫酸盐还原率较低,添加稻草可促进反应体系中硫酸盐的还原,使硫酸盐还原率从 65.9% 升至 79.2%.以稻草和污泥为碳源可实现低成本酸性矿山排水处理,需要深入研究二者的配比以控制反应体系中有机的含量.

参考文献:

- [1] Hallberg K B, Johnson D B. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors[J]. *Sci Total Environ*, 2004, **338**(1-2): 115-124.
- [2] Goncalves M M M, Da Costa A C A, Leite L G F, *et al.* Heavy metal removal from synthetic wastewaters in an anaerobic bioreactor using stillage from ethanol distilleries as a carbon source[J]. *Chemosphere*, 2007, **69**: 1815-1820.
- [3] McCauley C A, O'Sullivan A D, Milke M W, *et al.* Sulfate and metal removal in bioreactors treating acid mine drainage dominated with iron and aluminum[J]. *Water Res*, 2009, **43**: 961-970.
- [4] 谢翼飞, 李旭东, 李福德. 生物硫铁纳米材料分析及其处理高浓度含铬废水研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1060-1065.
- [5] Waybrant K R, Blowes D W, Ptacek C J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(13): 1972-1979.
- [6] Chang I S, Shin P K, Kim B H. Biological treatment of acid mine drainage under sulfate reducing condition with solid waste materials as substrate[J]. *Water Res*, 2000, **34**(4): 1269-1277.
- [7] Boshoff G, Duncan J, Rose P D. Tannery effluent as a carbon source for biological sulphate reduction[J]. *Water Res*, 2004, **38**(11): 2651-2658.
- [8] Zagury G J, Kulnieks V I, Neculita C M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment[J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(6): 944-954.
- [9] Gibert O, De Pablo J, Cortina J L, *et al.* Evaluation of a sheep manure/limestone mixture for *in-situ* acid mine drainage treatment

- [J]. Environ Eng Sci, 2008, **25**(1): 43-52.
- [10] Costa M C, Santos E S, Barros R J, *et al.* Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage[J]. Chemosphere, 2009, **75**: 831-836.
- [11] Martins M, Faleiro M L, Barros R J, *et al.* Biological sulphate reduction using food industry wastes as carbon sources[J]. Biodegradation, 2009, **20**: 559-567.
- [12] Neculita C M, Zagury G J, Bussière B. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs[J]. J Environ Qual, 2007, **36**: 1-16.
- [13] Koschorreck M. Microbial sulphate reduction at a low pH[J]. FEMS Microbiol Ecol, 2008, **64**: 329-342.
- [14] Hamilton W A. Sulfate-reducing bacteria: Physiology determines their environmental impact[J]. Geomicrobiol J, 1998, **15**: 19-28.
- [15] Dvorak D H, Hedin R S, Edenborn H M, *et al.* Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactor[J]. Biotechnol Bioeng, 1992, **40**: 609-616.
- [16] Nagpal S, Chuichulcherm S, Livingston A, *et al.* Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: an experimental and modeling study[J]. Biotechnol Bioeng, 2000, **70**: 533-543.
- [17] 李亚新, 苏冰琴. 硫酸盐还原菌和酸性矿山废水的生物处理[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, **1**(5): 3-4.
- [18] Reinertsen S A, Elliott L F, Cochran V L, *et al.* Role of available carbon and nitrogen in determining the rate of wheat straw decomposition[J]. Soil Biol Biochem, 1984, **16**(5): 459-464.
- [19] Béchard G, Yamazaki H, Gould W D, *et al.* Use of cellulosic substrates for the microbial treatment of acid mine drainage[J]. J Environ Qual, 1994, **23**: 111-116.
- [20] Machemer S D, Wildeman T R. Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland[J]. J Contam Hydrol, 1992, **9**: 115-131.
- [21] Gibert O, De Pablo J, Cortina J L, *et al.* Sorption studies of Zn (II) and Cu (II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage[J]. Water Res, 2005, **39**: 2827-2838.
- [22] Hao O J, Huang L, Chen J M, *et al.* Effects of metal additions on sulfate reduction activity in wastewaters[J]. Toxicol Environ Chem, 1994, **46**(4): 197-212.
- [23] Kaksonen A H, Franzmann P D, Puhakka J A. Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater [J]. Biodegradation, 2003, **14**: 207-217.
- [24] Dar S A, Stams A J M, Kuenen J G, *et al.* Coexistence of physiologically similar sulfate-reducing bacteria in a full-scale sulfidogenic bioreactor fed with a single organic electron donor [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2007, **75**: 1463-1472.
- [25] Johnson D B, Hallberg K B. Biogeochemistry of the compost bioreactor components of a composite acid mine drainage passive remediation system[J]. Sci Total Environ, 2005, **338**: 81-93.