

初始 pH 值对生物沥浸污泥同步脱水和灭菌的影响

石明岩¹, 张露露¹, 罗佳文², 彭一钊¹, 石云峰³, 胡淑茵¹

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市建筑科学研究院新技术开发中心有限公司, 广东 广州 510440; 3. 广州市金龙峰环保设备工程有限公司, 广东 广州 510670)

摘要: 以城市污泥脱水和病原微生物灭活为目标,以 S^0 和 FeS_2 为能量底物,利用嗜酸性硫杆菌复合菌群对初始 pH 值在 3.0 ~ 10.0 范围内的城市污泥进行生物沥浸处理。结果表明,当达到最佳沥浸时刻时,污泥比阻由 $(2.7 \sim 2.8) \times 10^{12}$ m/kg 降至 $(2.1 \sim 3.9) \times 10^{11}$ m/kg;沉降率由 68% ~ 75% 提高至 79% ~ 86%;对 SS 的去除率达到 7.2% ~ 38.3%。当初始 pH 值为 5.0、生物沥浸 48 h 时,污泥脱水和沉降性能均达到最佳状态:比阻由 2.8×10^{12} m/kg 降为 2.1×10^{11} m/kg,沉降率由 69% 升至 83%,SS 去除率为 16.1%。在不同初始 pH 值下对病原微生物的灭活率均在 99% 以上,初始 pH 值对灭菌无影响。

关键词: 城市污泥; 生物沥浸; 初始 pH 值; 脱水; 灭菌

中图分类号: X705 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)09-0104-05

Effect of Initial pH Value on Simultaneous Dewatering and Disinfection of Municipal Sludge in the Bioleaching Process

SHI Ming-yan¹, ZHANG Lu-lu¹, LUO Jia-wen², PENG Yi-zhao¹, SHI Yun-feng³,
HU Shu-yin¹

(1. College of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Institute of Building Science and Technology Development Center Co. Ltd., Guangzhou 510440, China; 3. Guangzhou Jinlongfeng Environmental Protection Equipment Engineering Co. Ltd., Guangzhou 510670, China)

Abstract: Aiming for the municipal sludge dewatering and pathogen inactivation, compound bacterium of acidophilic *Thiobacilli* was used in bioleaching process, with zero-valent sulfur and iron disulfide as energy substrate, to treat municipal sludge with initial pH value ranging from 3.0 to 10.0. The results showed that when reaching the optimum bioleaching time, the SRF had decreased from $(2.7 - 2.8) \times 10^{12}$ m/kg to $(2.1 - 3.9) \times 10^{11}$ m/kg, the sedimentation rate had increased from 68% - 75% to 79% - 86%, and the SS removal rate had reached up to 7.2% - 38.3%. The dewatering and settling performance reached the optimum condition after 48 hours with an initial pH value of 5.0. The SRF declined from 2.8×10^{12} m/kg to 2.1×10^{11} m/kg, the sedimentation rate rose from 69% to 83%, and the SS removal rate was 16.1%. In addition, the inactivation rate of pathogenic microorganism was more

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308136); 广东省高校科技创新项目(2013KJ CX0147); 广东省水利科技创新项目(2014-15); 广东省研究生教育创新计划项目; 国家级大学生创新训练项目(201511078012)

than 99% with any initial pH values, i. e., it was insensitive to initial pH values.

Key words: municipal sludge; bioleaching; initial pH value; dewatering; sterilization

以浸提矿物金属为基础发展起来的生物沥浸技术可在有效改善城市污泥脱水性能的同时灭菌^[1~3],成为污泥减量化和无害化处理的又一新途径。生物沥浸污泥脱水和灭菌关键途径之一是嗜酸性硫杆菌的生物酸化反应,初始 pH 值将直接影响其酸化进程,进而关系到沥浸效率。以往相关研究主要集中在沥浸去除污泥中重金属^[4,5],初始 pH 值对脱水的影响机制则与之不同,相关研究鲜见报道。为此,笔者通过酸碱调节将污泥初始 pH 值控制在 3.0~10.0,考察沥浸过程中污泥脱水和灭菌规律,为生物沥浸操作条件的优化控制提供借鉴。

1 试验部分

1.1 初始污泥性质

污泥比阻(R)是表征污泥脱水性能的指标,通常根据其范围确定污泥脱水难易程度^[6]: $R > 4.0 \times 10^{12}$ m/kg 时不易脱水, R 为 $(1.0 \sim 4.0) \times 10^{12}$ m/kg 时脱水性能中等, $R < 1.0 \times 10^{12}$ m/kg 时易脱水。初始污泥取自广州 L 污水厂二沉池,基本性质如下: pH 值为 6.3~6.4、含固率为 1.2%~1.8%、比阻为 $(2.7 \sim 2.8) \times 10^{12}$ m/kg、SS 为 15 667~18 667 mg/L、沉降率为 68%~75%、细菌总数为 $(2.1 \sim 2.2) \times 10^9$ 个/mL、总大肠菌群为 $(2.7 \sim 3.6) \times 10^7$ 个/mL、粪大肠菌群为 $(1.8 \sim 2.6) \times 10^7$ 个/mL。可见该污泥属于中等难度脱水污泥。

1.2 分析项目与方法

污泥 pH 值:精密 pHs-3c 型 pH 测定仪;污泥比阻:布氏滤斗-真空抽滤法;污泥沉降率:自然沉降法;污泥 SS:烘干称重法;铁:邻菲罗啉分光光度法; SO_4^{2-} :铬酸钡分光光度法;细菌总数:营养琼脂平皿法;总大肠菌群及粪大肠菌群:多管发酵法。

1.3 接种物的制备

将 150 mL 初始污泥装入 250 mL 锥形瓶中,添加 10 g/L 的 S^0 和 10 g/L 的 FeS_2 作为能量底物,置于水浴振荡器中,保持 28℃、180 r/min 的条件连续培养。每隔 12 h 监测污泥体系 pH 值的变化,当 pH 值 < 2.5 时结束第一次培养;之后取 20 mL 所得酸化污泥加入 130 mL 初始污泥中,采用相同方法进行第二次培养;最后重复一次所得酸化污泥即为以复合嗜酸性硫杆菌(氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆

菌)为优势菌群的接种物。

1.4 生物沥浸试验

用(1+3)盐酸或 10% 氢氧化钠将初始污泥 pH 值调节为 3.0、5.0、8.0、10.0,与近中性的初始污泥构成 pH 值范围为 3.0~10.0 的供试污泥待用。在 400 mL 供试污泥中加入 100 mL 接种物、2 g/L 的 S^0 和 6 g/L 的 FeS_2 ,置于水浴振荡器中,保持 28℃、180 r/min 的条件连续培养 72 h。每隔 12 h 测定污泥 pH 值、ORP、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、污泥比阻、沉降率、SS,并在沥浸前后测定细菌总数、总大肠菌群及粪大肠菌群含量。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对沥浸酸化和氧化效果的影响

沥浸过程 pH 值变化如图 1 所示。

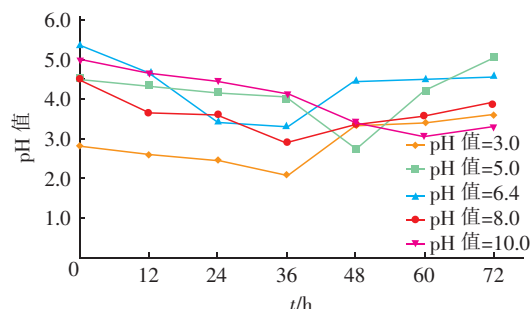


图 1 不同初始 pH 值下生物沥浸过程中 pH 值的变化

Fig. 1 Changes of pH in bioleaching process with different initial pH

当初始 pH 值分别为 3.0、5.0、6.4、8.0、10.0 时,沥浸过程最低 pH 值分别为 2.07、2.75、3.34、2.88、3.07,相应下降率分别为 31.0%、45.0%、47.8%、64.0%、69.3%,可见碱性条件下产酸更多。推测原因是,生物酸化分两步进行:弱嗜酸性硫杆菌在中性 pH 值下可迅速生长,促使 pH 值降低,当 pH 值降至 4.0 左右时弱嗜酸性硫杆菌停止生长,嗜酸性硫杆菌开始大量增殖,污泥 pH 值进一步下降到 2.0 以下^[7]。两类细菌之间存在一种互生关系,通过协同作用共同降低 pH 值^[8]。当外源添加 H^+ 过多时,弱嗜酸性硫杆菌的生物氧化作用受到抑制,仅嗜酸性硫杆菌起作用^[9],生物酸化作用因此减弱。沥浸后期 pH 值出现回升,72 h 时升至 3.6、5.0、4.6、3.9 和 3.3。分析是:沥浸后期生成的 Fe^{3+} 和

施氏矿物起到絮凝沉淀作用,让污泥颗粒之间相互聚集而形成粗颗粒,污泥携带的负电荷逐渐增加,进而使 Zeta 电位由电中性向负电性转变,同时复合硫杆菌的生物活性降低,造成 pH 值回升^[10,11]。

当初始 pH 值分别为 3.0、5.0、6.4、8.0、10.0 时,ORP 分别在 36、48、36、36、60 h 达到最大,增幅分别为 154、186、278、183、227 mV。这是由于嗜酸性硫杆菌的催化氧化作用将还原态硫氧化成硫酸以及将污泥内源 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 所致;之后出现下降,72 h 时分别降至 116、166、198、255、428 mV。

2.2 不同初始 pH 值下铁浓度的变化

不同初始 pH 值下沥浸过程中铁浓度变化见图 2。

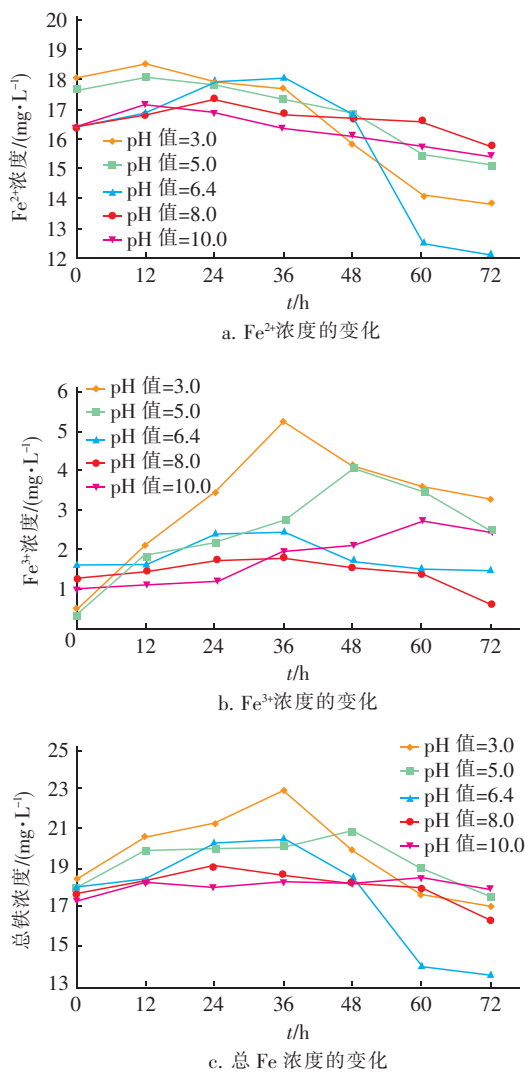


图2 不同初始 pH 值下污泥沥浸过程中铁浓度变化

Fig. 2 Changes of iron concentration in bioleaching process with different initial pH value

Fe^{2+} 浓度在沥浸初期均有不同程度的上升,最大浓度为 17.1 ~ 18.5 mg/L,这可能是氧化亚铁硫杆菌生物氧化析出 FeS_2 中 Fe^{2+} 的贡献;之后因 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , Fe^{2+} 浓度出现下降。当沥浸结束时, Fe^{2+} 浓度降至 12.1 ~ 15.8 mg/L。

不同初始 pH 值下 Fe^{3+} 浓度变化趋势相似。如初始 pH 值为 3.0 时, Fe^{3+} 浓度在 0 ~ 36 h 内由 0.5 mg/L 升至 5.3 mg/L, 36 ~ 72 h 内 Fe^{3+} 浓度则连续下降, 72 h 时降至 3.5 mg/L。 Fe^{3+} 浓度的增加与析出的 Fe^{2+} 不断被氧化成 Fe^{3+} 有关, 而沥浸后期 Fe^{3+} 浓度下降的可能原因是: 能源物质被大量消耗、生物氧化作用变弱, 以及 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 进一步反应生成施氏矿物^[2,9], 而消耗了部分 Fe^{3+} 。

沥浸初期总铁浓度呈上升趋势。当初始 pH 值分别为 3.0、5.0、6.4、8.0、10.0 时, 总铁浓度分别在 36、48、36、24、60 h 达到最大值, 增幅分别为 23.6%、16.3%、13.9%、8.1%、6.5%。可见初始 pH 值越低, 总 Fe 浓度增幅越大, 这与酸性条件利于 Fe^{2+} 氧化有关。沥浸后期总 Fe 浓度出现下降, 与图 2(a)、(b) 所示的同期 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度下降规律一致。

2.3 不同初始 pH 值下硫酸根浓度的变化

当初始 pH 值为 3.0、5.0、6.4、8.0、10.0 时, SO_4^{2-} 浓度由初始时刻的 0.019、0.018、0.014、0.009、0.008 mg/L 分别升至最高值 0.034、0.040、0.041、0.043、0.045 mg/L, 之后出现迅速下降, 72 h 时已分别降至 0.019、0.031、0.012、0.023、0.032 mg/L, 这与生物氧化作用的减弱以及施氏矿物的生成有关^[2,9]。上述规律与 ORP 变化同步, 说明还原性硫氧化生成硫酸是引起 ORP 变化的主因。

2.4 不同初始 pH 值对污泥脱水性能的影响

不同初始 pH 值下沥浸过程中污泥比阻的变化如图 3 所示。可以看出: ①经生物沥浸后, 不同初始 pH 值下污泥比阻最低值均小于 1.0×10^{12} m/kg, 即由中等难度脱水污泥变为易脱水污泥。硫杆菌能够耐受的 pH 值范围较宽 (0.5 ~ 6.0), 其生长最适 pH 值为 2.0 ~ 3.5^[12~14]。结合 2.1 节, 沥浸过程污泥最低 pH 值为 2.1 ~ 3.1, 处于硫杆菌生长最适 pH 值范围, 污泥脱水性能因此获得了较好的调理。②在达到最佳沥浸时刻之前, 随沥浸时间的延长, 比阻均出现不同程度下降。这是因为, 生物酸化产生的 H^+ 通过电中和致使带负电的胶粒脱稳; 复合硫杆菌利用能量底物快速生长繁殖, 进入了对数生长期或

稳定期,活性较强^[15]。③沥浸后期比阻出现上升,推测是复合硫杆菌进入衰退或死亡期^[15],生物酸化作用变弱,污泥负电性增强,胶粒出现再度稳定所致。

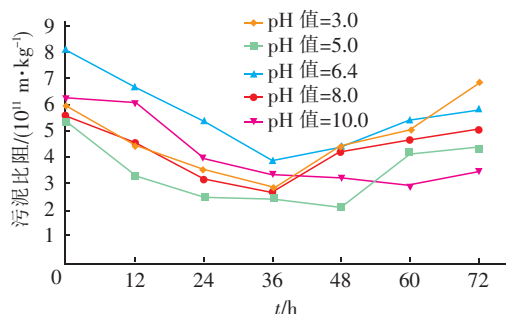


图 3 不同初始 pH 值下沥浸过程污泥比阻的变化

Fig. 3 Changes of specific resistance of filtration in bioleaching process with different initial pH value

同时还发现,初始 pH 值为 5.0、沥浸 48 h 时污泥比阻最大下降率达到 92.5% (由 2.8×10^{12} m/kg 降至 2.1×10^{11} m/kg), 相对最高,污泥过滤脱水性能最强。推测是,污泥经预酸化中和了部分污泥颗粒表面负电荷,导致表面电位绝对值减小、静电斥力下降、胶粒之间双电层排斥作用降低,之后协同复合硫杆菌产酸,从而促进了污泥脱水。

2.5 不同初始 pH 值对污泥沉降性能的影响

污泥沉降性能可以用来间接评价污泥脱水性能及污泥体系固液分离的能力,也反映了污泥重力浓缩性能。考察了沥浸过程污泥沉降率及其上升率的变化。结果表明,在达到最佳沥浸时刻之前,随沥浸时间延长污泥沉降率呈小幅上升趋势,最大上升率为 10% ~ 14%;当初始 pH 值为 5.0、沥浸 48 h 时,污泥沉降率为 83%,上升率达到最高值(14%)。酸化作用导致胶体粒子脱稳而进一步相互碰撞形成较紧实凝聚体,以及 Fe^{3+} 产生的絮凝作用共同促进了沉降性能的提升^[16]。沥浸后期污泥沉降率均有不同程度下降,较最佳沥浸时刻下降了 1% ~ 4%。推测原因是: Fe^{3+} 浓度降低,絮凝作用减弱;复合硫杆菌活性减弱,产酸减少,胶粒再度稳定。对比污泥比阻变化发现,污泥比阻和沉降率变化同步,说明生物沥浸可协同改善污泥脱水与沉降性能。

2.6 不同初始 pH 值对去除 SS 的影响

污泥 SS 经沥浸后有不同程度的去除。当初始 pH 值为 3.0、5.0、6.4、8.0、10.0 时,SS 最高去除率分别为 7.2%、16.1%、17.7%、29.7%、38.3%。这

是沥浸过程产酸,在污泥颗粒表面发生电中和以及 Fe^{3+} 的絮凝作用强化了污泥颗粒间吸附的结果^[10,16]。高初始 pH 值对 SS 去除更为有利。可能是因为碱性越强, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成量越大,吸附作用也随之增强^[17]。

2.7 不同初始 pH 值下的生物沥浸灭菌效果

生物沥浸主要是利用其酸化生成的低 pH 值环境灭菌^[18~20]。试验结果表明,经生物沥浸后,细菌总数、总大肠菌群和粪大肠菌群含量分别由初始的 $(2.1 \sim 2.2) \times 10^9$ 、 $(2.7 \sim 3.6) \times 10^7$ 、 $(1.8 \sim 2.6) \times 10^7$ 个/mL 降至 $(1.2 \sim 1.5) \times 10^7$ 、 $(1.7 \sim 2.1) \times 10^5$ 、 $(0.9 \sim 1.6) \times 10^5$ 个/mL,灭活率均在 99% 以上,表明初始 pH 值在 3.0 ~ 10.0 范围内变化对灭菌效果不产生影响。沥浸过程污泥最低 pH 值为 2.1 ~ 3.1,说明当 pH 值 < 3.1 即可实现对病原微生物的高效灭活。

3 结论

以 S^0 和 FeS_2 为能量底物,利用嗜酸性硫杆菌复合菌群对初始 pH 值为 3.0 ~ 10.0、比阻为 $(2.7 \sim 2.8) \times 10^{12}$ m/kg、沉降率为 68% ~ 75%、SS 为 15 667 ~ 18 667 mg/L 的城市污泥进行生物沥浸处理。在最佳沥浸时刻,污泥比阻降至 $(2.1 \sim 3.9) \times 10^{11}$ m/kg,由中等难度脱水污泥转为易脱水污泥;沉降率提高至 79% ~ 86%;SS 去除率达到 7.2% ~ 38.3%。当初始 pH 值为 5.0、沥浸 48 h 时,污泥脱水性能和沉降性能达到最佳状态:比阻由 2.8×10^{12} m/kg 降至 2.1×10^{11} m/kg,沉降率由 69% 升至 83%。对病原微生物的灭活率均在 99% 以上,初始 pH 值对灭菌不产生影响。

参考文献:

- [1] 鲁智礼,庞朝辉,王海燕,等. 污泥减量化技术研究进展[J]. 化工环保,2011,31(6):506-510.
- [2] 周立祥. 污泥生物沥浸处理技术及其工程应用[J]. 南京农业大学学报,2012,35(5):154-166.
- [3] 刘奋武,周立祥,周俊,等. 生物沥浸处理提高城市污泥脱水性能的中试研究:批式运行模式[J]. 环境科学,2011,32(10):2993-2998.
- [4] 杨慧敏,王凯军,李明华. 生物沥浸法去除不同初始 pH 值猪粪中的重金属[J]. 环境科学与技术,2010,33(6):154-159.
- [5] Zheng G Y, Zhou L X, Wang S M. An acid-tolerant heterotrophic microorganism role in improving tannery

- sludge bioleaching conducted in successive multi-batch reaction systems [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43 (11): 4151 – 4156.
- [6] 刘奋武, 周立祥. 不同能源物质配合及化学强化对生物沥浸法提高城市污泥脱水性能的效果[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(5): 974 – 979.
- [7] Chen S Y, Lin J G. Factors affecting bioleaching of metal contaminated sediment with sulfur-oxidizing bacteria [J]. *Water Sci Technol*, 2000, 41(12): 263 – 270.
- [8] 李超. 嗜酸性复合硫杆菌对城市污泥的生物沥浸效果及机理研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2007.
- [9] 肖凌鹏, 张盼月. 生物淋滤改善城市污泥的脱水性能[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2793 – 2797.
- [10] 宋永伟, 王电站, 刘奋武, 等. 低温条件下污泥静置沉降时间对城市生物沥浸污泥脱水性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(4): 815 – 820.
- [11] 李超, 周立祥, 王世梅. 复合硫杆菌生物浸出污泥中重金属的效果及与 pH 和 ORP 的关系[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(6): 1155 – 1160.
- [12] 郑学成. 基于种间相互作用的根瘤菌、红酵母菌对氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜尾矿的影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [13] 张雁生. 细菌浸出黄铜矿过程中矿物表面化学变化的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [14] 李凌凌. 嗜酸硫杆菌浸出中低品位磷矿及其浸矿机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
- [15] 黄明. 城市污水污泥中重金属的生物沥滤技术试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [16] Liao B Q, Droppo I G, Leppard G G, *et al.* Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settle ability [J]. *Water Res*, 2001, 35(2): 339 – 350.
- [17] 霍敏波, 郑冠宇, 梁剑茹, 等. 生物沥浸处理中微生物菌群和胞外聚合物对城市污泥脱水性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2199 – 2204.
- [18] Zheng G Y, Wang S M, Zhou L X. Elimination of pathogens in municipal sludge and tannery sludge by bioleaching approach [J]. *Environ Sci*, 2007, 28(7): 1539 – 1542.
- [19] Yu R, Shi L, Gu G, *et al.* The shift of microbial community under the adjustment of initial and processing pH during bioleaching of chalcopyrite concentrate by moderate *Thermophiles* [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 162(6): 300 – 307.
- [20] Davis-Belmar C S, Gallardo I, Demergasso C, *et al.* Effect of organic extractant LIX 84IC, pH and temperature changes on bioleaching microorganisms during SX treatment [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 129/130: 135 – 139.



作者简介: 石明岩(1972 –), 女, 辽宁辽阳人, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为固体废弃物处理与处置。

E-mail: mingyanshi@163.com

收稿日期: 2016-09-12

保护植被, 涵养水源, 防治水土流失