

硫粉颗粒粒径对生物沥浸河道底泥脱水的影响

倪承之¹, 石明岩¹, 吴佳玲¹, 刘恒甫¹, 简国丹¹, 石云峰², 朱月琪²

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市金龙峰环保设备工程有限公司, 广东 广州 510670)

摘要: 以粒径为 137 ~ 630 μm 的硫粉作为能量底物, 对河道底泥进行生物沥浸。通过 pH 值、 SO_4^{2-} 、ORP、SRF、CST、Zeta 电位、EPS 等参数的变化, 分析硫粉颗粒粒径对底泥脱水效果的影响。试验结果表明, 在硫粉投加量为 2 g/L、接种物为 10% 的条件下, 当硫粉颗粒粒径由 630 μm 降至 164 μm 时, 颗粒比表面积增加了 26.54%, 反应 72 h 后底泥 pH 值的下降速率、 SO_4^{2-} 产率、ORP 增幅率分别上升了 50.86%、44.71%、82.72%, SRF 和 CST 呈持续下降的趋势, 下降率分别增加了 15.29% 和 22.50%; 当粒径继续减小至 137 μm 时, SRF 和 CST 仅下降了 1.45% 和 0.18%。可见, 将硫粉颗粒粒径控制在 164 μm 左右适合生物沥浸河道底泥脱水。

关键词: 河道底泥; 硫粉; 粒径; 生物沥浸; 脱水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)11-0103-05

Effect of Sulfur Powder Particle Size on Dewatering of Bioleaching River Sediment

NI Cheng-zhi¹, SHI Ming-yan¹, WU Jia-ling¹, LIU Heng-fu¹, JIAN Guo-dan¹,
SHI Yun-feng², ZHU Yue-qi²

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Jin Longfeng Environmental Protection Equipment Engineering Co. Ltd., Guangzhou 510670, China)

Abstract: Bioleaching of river sediment was carried out by using sulfur powder with particle size of 137 – 630 μm as energy substrate. The influence of sulfur powder particle size on the dewatering of sediment was analyzed through the changes of pH, SO_4^{2-} , oxidation-reduction potential (ORP), specific resistance of filtration (SRF), capillary suction time (CST), Zeta potential and extracellular polymeric substances (EPS) in the reaction process. This experiment was conducted in sequence batch bioleaching reactor with S^0 dosage of 2 g/L and inoculums of 10%. The results showed that the specific surface area of particles increased by 26.54% when the sulfur powder particle size reduced from 630 μm to 164 μm . The decline rate of pH, yield of SO_4^{2-} and increase of ORP increased by 50.86%, 44.71% and 82.72% respectively after 72 hours of reaction. Profile of SRF and CST showed a continuous downward trend, and the decline rate increased by 15.29% and 22.50% respectively. However, they decreased by only 1.45% and 0.18% when the particle size continuously decreased to 137 μm . It can be seen that controlling the sulfur powder particle size at about 164 μm is suitable for dewatering of bioleaching river

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308136); 国家留学基金委青年骨干教师出国研修项目(201709945022);
广东省研究生教育创新计划项目

通信作者: 石明岩 E-mail: mingyanshi@163.com

sediment.

Key words: river sediment; sulfur powder; particle size; bioleaching; dewatering

由于底泥含水率高达 94% ~ 97%, 且自然干化固结过程慢, 目前脱水减量化成为其处理的关键环节^[1]。生物沥浸法可用于城市污泥或河道底泥脱水^[2-4], 氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌(以下简称复合硫杆菌)是生物沥浸体系的优势微生物, 其以各种还原性硫如无机硫、硫代硫酸钠和连多硫酸盐等作为电子供体获取能量, 较为常用的是硫粉。微生物利用硫粉的首要条件是可以高效吸附硫粉, 但硫粉难溶于水(25 °C 的溶解度为 5 μg/L)^[5], 为提高沥浸效果, 往往需投加大量的硫粉。而残余的硫粉容易引起土壤酸化, 或焚烧时产生大量 SO₂ 等问题。微生物代谢是在经范德华力吸引到元素硫固体基质表面后进行的, 当硫粉投量相同时, 单位体积底泥中硫粉颗粒比表面积成为高效吸附的主要影响因素, 其中对硫粉颗粒粒径的控制是关键^[5]。为此, 本试验以不同粒径的硫粉作为能量底物, 通过沥浸过程中酸化与氧化进程, 以及底泥脱水性能的变化分析粒径对生物沥浸的影响, 旨在为河道底泥脱水的实际应用提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 河道底泥

试验用底泥取自于广州某河道, 其 pH 值为 6.67 ~ 6.99, 含固率为 3.5% ~ 6.2%, 含水率为 93.8% ~ 96.5%, 比阻(SRF)为 4.30×10^{12} ~ 4.85×10^{12} m/kg, 毛细吸水时间(CST)为 40.7 ~ 48.3 s。

1.2 河道底泥

以底泥为培养基, 将 150 mL 原始底泥装入 250 mL 锥形瓶中, 添加 6.0 g/L 的 S⁰ 和 2.0 g/L 的 FeS₂。将锥形瓶置于水浴振荡器中, 在 28 °C、180 r/min 条件下连续培养, 以底泥 pH 值降至 2.8 以下作为培养结束的标志。之后取 20 mL 酸化底泥加入 130 mL 的原始底泥中, 同时加入 2.0 g/L 的 S⁰ 和 2.0 g/L 的 FeS₂, 保持其他条件不变, 重复培养 2 次, 获得以复合硫杆菌为优势菌群的接种物。

采用 20、40、60、80、100 目的标准筛筛分粉碎后的块状硫, 得到平均粒径为 137、164、214、335、630 μm 的硫粉颗粒。在原始底泥中分别加入 2.0 g/L 上述不同粒径的硫粉、10% 的接种物, 置于水浴振荡器中, 在 28 °C、180 r/min 条件下持续培养 72 h。

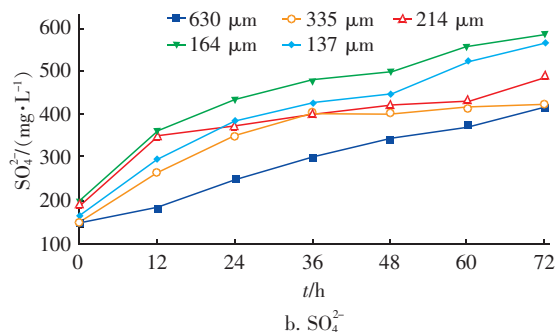
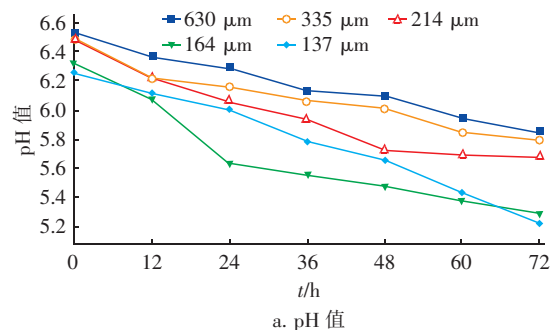
1.3 分析项目与测试方法

pH 值、氧化还原电位(ORP)采用 Multi HQ40d 型 pH/ORP 测定仪测定; SO₄²⁻ 浓度采用铬酸钼分光光度法测定; 比表面积采用 MS2000 激光粒度分析仪测定; 比阻采用布氏漏斗-真空抽滤法测定; 毛细吸水时间采用 304M 毛细吸水时间测定仪测定; 胞外聚合物(EPS)采用热提取法测定, 以有机碳(TOC)与挥发性悬浮固体浓度(VSS)的比值计; Zeta 电位采用 JS94H 微电泳仪测定。

2 结果与讨论

2.1 硫粉颗粒粒径对生物沥浸酸化和氧化的影响

图 1 为生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对 pH 值、SO₄²⁻ 浓度和 ORP 的影响。可知, 沥浸过程中, pH 值不断下降, SO₄²⁻ 浓度和 ORP 则持续上升, 这是由于硫粉颗粒不断被沥浸微生物氧化成硫酸所致^[6]。当硫粉颗粒粒径由 630 μm 下降至 164 μm 时, 72 h 后 pH 值的下降速率、SO₄²⁻ 产率、ORP 的增幅率分别上升了 50.86%、44.71% 和 82.72%, 表明随着硫粉颗粒粒径变小, 沥浸酸化和氧化反应效率升高。当颗粒粒径继续降至 137 μm 时, pH 值的下降速率、SO₄²⁻ 产率和 ORP 增幅率仅上升 1.00%、2.93%、1.36%, 对酸化和氧化的促进作用不明显。



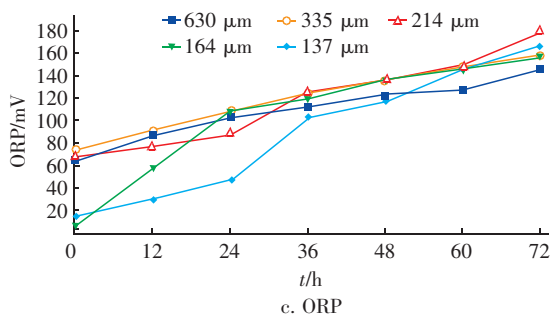


图1 生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对 pH 值、 SO_4^{2-} 浓度和 ORP 的影响

Fig.1 Effect of sulfur powder particle sizes on pH, SO_4^{2-} concentration and ORP in process of bioleaching

经测定,粒径由 630 μm 下降至 164 μm 时,颗粒比表面积增加了 26.54%。可见,随着粒径变小,硫粉的比表面积增大,吸附的微生物数量增多,加速了对硫粉的利用,也进一步促使微生物大量增殖^[7]。可供吸附的微生物位点逐渐趋于饱和,微生物吸附量随着生物沥浸的进行逐步增至最大,其生长繁殖以及硫粉的氧化速率也达到最快。当粒径继续下降至 137 μm 时,颗粒比表面积较 164 μm 的增加了 6.38%,增大的硫粉比表面积属于过剩比表面积,可供吸附的微生物位点已达到饱和,此时微生物吸附量、硫粉氧化速率均无显著提高^[5]。因此,为确保生物沥浸过程保持持续高效的酸化和氧化反应,应保证硫粉颗粒粒径为 164 μm 左右。

2.2 硫粉颗粒粒径对底泥沉降脱水性能的影响

2.2.1 底泥比阻的变化

图2为生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对底泥SRF的影响。

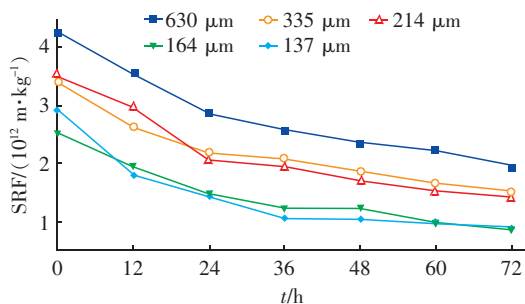


图2 生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对底泥 SRF 的影响

Fig.2 Effect of sulfur powder particle sizes on SRF in process of bioleaching

由图2可知,底泥 SRF 在生物沥浸开始后持续下降,72 h 后下降至 $0.85 \times 10^{12} \sim 1.97 \times 10^{12} \text{ m}^3/\text{kg}$,底泥由难脱水状态转变为中等难度脱水或易脱水状

态。当硫粉颗粒平均粒径由 630 μm 下降至 164 μm 时,SRF 的下降率由 52.83% 上升至 68.12%,提高了 15.29%。当粒径继续减小至 137 μm 时,SRF 的下降率仅提高了 1.45%。可见,硫粉颗粒粒径为 630 ~ 164 μm 时,底泥脱水的效率显著提高,继续减小粒径对脱水性能的改善作用微弱,与酸化、氧化反应表现一致。

2.2.2 底泥 CST 的变化

图3为生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对底泥CST的影响。可以看出,当硫粉颗粒平均粒径由 630 μm 下降至 164 μm 时,72 h 后 CST 由 19.2 s 下降至 15.1 s,下降率提高了 22.50%。当粒径继续减小至 137 μm 时,CST 的下降率仅提高了 0.18%。可见,硫粉颗粒粒径在 164 ~ 630 μm 范围内,粒径越小对底泥脱水性能的改善越明显。对比图2可以看出,沥浸过程中 SRF 与 CST 的变化同步,将两者进行线性拟合后发现,SRF 与 CST 高度正相关(见图4),说明比阻可以作为 CST 的有效替代指标,与文献[8]得到的结果一致。

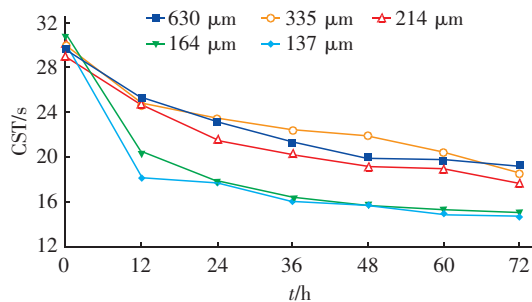


图3 生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对底泥 CST 的影响

Fig.3 Effect of sulfur powder particle sizes on CST in process of bioleaching

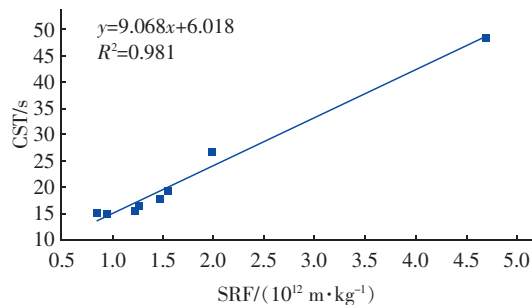


图4 SRF 与 CST 的相关性分析

Fig.4 Correlation between SRF and CST

2.2.3 底泥脱水机制分析

图5为生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对底泥Zeta电位的影响。可以看出,随着生物沥浸过程的

进行,Zeta 电位持续上升。分析原因,一方面可能是生物沥浸过程不断产生 H^+ ,中和了吸附在底泥颗粒表面的某些带负电基团(如硫酸根、磷酸根等),以及 EPS 中带负电荷的官能团(如氨基酸、羧基、磷酸基等);另一方面,与生成的施氏矿物^[9]的絮凝沉淀作用有关,见式(1)。Zeta 电位与图 1 中 SO_4^{2-} 浓度的变化同步证明了这一点。当硫粉颗粒的平均粒径 $\leq 164 \mu m$ 时,Zeta 电位的增幅为 68.81% ~ 72.11%,相较于粒径为 164 ~ 630 μm 的 Zeta 电位高出 14.19% ~ 36.15%。对照图 2、3 发现,Zeta 电位升高,而 SRF 和 CST 同步下降,可能是由于 Zeta 电位上升,使底泥颗粒间的静电斥力下降,颗粒间双电层排斥作用降低,颗粒脱稳并相互碰撞形成较紧密絮凝物,增强了泥水分离的效果^[10],因此底泥脱水性能增强。

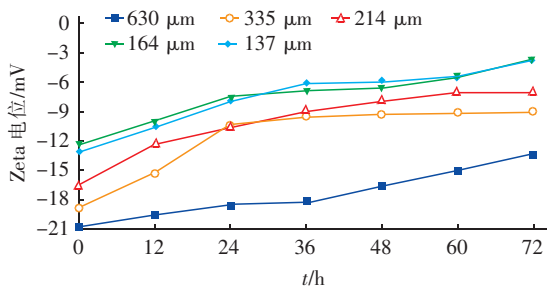
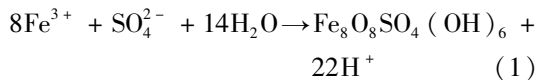


图5 生物沥浸过程中硫粉颗粒粒径对底泥 Zeta 电位的影响

Fig. 5 Effect of sulfur powder particle sizes on Zeta potential in process of bioleaching

图 6 为粒径 $\leq 164 \mu m$ 的硫粉颗粒对生物沥浸过程中 EPS 的影响。可知,沥浸过程中底泥紧密黏附的 EPS(TB-EPS)、松散附着的 EPS(LB-EPS)含量均呈下降趋势,而黏液层 EPS(S-EPS)则持续上升。对照图 1(a)发现,TB-EPS 和 LB-EPS 的变化与 pH 值的变化同步。由此推测,酸化作用造成 TB-EPS、LB-EPS 中的羧酸、多聚糖、酚类以及蛋白质肽键逐步被裂解,大量转移到最外层的黏液层。此外,复合硫杆菌逐渐成为生物沥浸过程中的优势菌群,其分泌的 EPS 极少^[9],也是造成 TB-EPS 和 LB-EPS 含量减少的原因之一。同时 TB-EPS 和 LB-EPS 与 SRF、CST 变化同步,说明 TB-EPS、LB-EPS 含量的降低有利于脱水。EPS 中亲水性和疏水性基团的存在使其具有两性特征,亲水组分的含量高于疏水组分^[11]。

生物沥浸体系 H^+ 增多,导致 TB-EPS、LB-EPS 中亲水性官能团(如羟基、羧基、醛基)被裂解,从而改善了底泥的脱水性能。

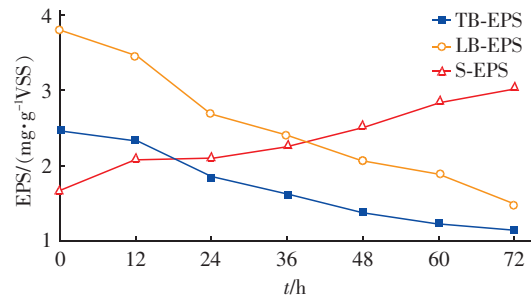


图6 粒径 $\leq 164 \mu m$ 的硫粉颗粒对生物沥浸过程中 EPS 的影响

Fig. 6 Effect of sulfur powder particle with size no more than 164 μm on EPS in process of bioleaching

3 结论

① 当硫粉颗粒平均粒径由 630 μm 下降至 164 μm 时,硫粉的比表面积增加了 26.54%,底泥 pH 值的下降速率、 SO_4^{2-} 产率和 ORP 的增幅率分别上升了 50.86%、44.71% 和 82.72%,可见减小粒径可有效提高生物沥浸酸化和氧化效率。继续减小粒径至 137 μm 时,对沥浸酸化和氧化反应的促进作用较弱。

② 生物沥浸过程中,Zeta 电位随着硫粉颗粒粒径的减小不断升高,当硫粉颗粒平均粒径 $\leq 164 \mu m$ 时,Zeta 电位的增幅率为 68.81% ~ 72.11%,此时 TB-EPS 和 LB-EPS 含量持续下降,Zeta 电位与 EPS 的协同作用促进了底泥的脱水性能。

③ 底泥 SRF 和 CST 的下降率随着硫粉颗粒平均粒径的减小而增大,硫粉颗粒平均粒径由 630 μm 下降至 164 μm 时,72 h 后的 SRF 和 CST 分别由 $1.97 \times 10^{12} m/kg$ 、19.2 s 下降至 $0.85 \times 10^{12} m/kg$ 、15.1 s,下降率分别提高了 15.29%、22.50%。粒径继续减小至 137 μm 时,SRF 和 CST 的下降率仅提高了 1.45% 和 0.18%,可见粒径在 164 ~ 630 μm 范围内减小时,对底泥脱水性能的改善效果显著。

参考文献:

- [1] 顾湘,姜伟建,周成蹊. 成都老式堆场底泥处理工艺设计及工程实践[J]. 中国给水排水,2014,30(12): 124 - 127.
- Gu Xiang, Jiang Weijian, Zhou Chengxi. Process design and project practice for sediment treatment in old sludge

- storage site in Chengdu City [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(12): 124 - 127 (in Chinese).
- [2] Zheng G Y, Huo M B, Zhou L X. Extracellular polymeric substances level determines the sludge dewaterability in bioleaching process [J]. J Environ Eng, 2016, 142(2): 1 - 8.
- [3] Gao J Q, Ma N, Li L S, *et al.* Improvement of sewage sludge dewaterability by bioleaching in a continuous plug flow bioreactor: Optimization of process parameters [J]. Water Sci Technol, 2018, 77(8): 1979 - 1989.
- [4] 刘恒甫. 生物浸取河道底泥深度脱水的研究 [D]. 广州: 广州大学, 2017.
Liu Hengfu. Study on Deep Dewatering of Dredged Sludge by Bioleaching [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2017 (in Chinese).
- [5] 黄明, 许立巍, 何强, 等. 元素硫颗粒粒径对污泥重金属生物沥滤的影响 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(4): 904 - 908.
Huang Ming, Xu Liwei, He Qiang, *et al.* Effect of particle size of elemental sulfur on bioleaching heavy metals from sewage sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(4): 904 - 908 (in Chinese).
- [6] 孟维举, 李军, 张静慧, 等. 生物沥浸细菌的培养及其对污泥脱水性能的影响 [J]. 中国给水排水, 2015, 31(7): 34 - 38.
Meng Weiju, Li Jun, Zhang Jinghui, *et al.* Culture of bioleaching bacteria and its influence on dewaterability of sewage sludge [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(7): 34 - 38 (in Chinese).
- [7] 朱薇. 嗜热古菌浸出黄铜矿的硫氧化活性与群落结构及硫形态关联性研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
Zhu Wei. Research on the Correlations among Sulfur Oxidation Activity, Community Structure and Sulfur Speciation in Bioleaching Chalcopyrite with Thermophilic Archaea [D]. Changsha: Central South University, 2012 (in Chinese).
- [8] 刘欢, 杨家宽, 时亚飞, 等. 不同调理方案下污泥脱水性能评价指标的相关研究 [J]. 环境科学, 2011, 32(11): 3394 - 3399.
Liu Huan, Yang Jiakuan, Shi Yafei, *et al.* Relationship of evaluation indexes of sludge dewatering performance under different conditioning programs [J]. Environmental Science, 2011, 32(11): 3394 - 3399 (in Chinese).
- [9] 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.
Zhou Lixiang. Bioleaching role in improving sludge in-deep dewatering and removal of sludge-borne metals and its engineering application [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2012, 35(5): 154 - 166 (in Chinese).
- [10] 肖凌鹏, 张盼月, 张玉璇, 等. 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.
Xiao Lingpeng, Zhang Panyue, Zhang Yuxuan, *et al.* Improvement of sewage sludge dewatering by bioleaching [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8): 2793 - 2797 (in Chinese).
- [11] 袁冬琴, 王毅力. 活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究 [J]. 环境科学, 2012, 33(10): 3522 - 3528.
Yuan Dongqin, Wang Yili. Study on the stratification components of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge and their variation characteristics in physicochemical properties [J]. Environmental Science, 2012, 33(10): 3522 - 3528 (in Chinese).



作者简介: 倪承之 (1994 -), 男, 广东广州人, 硕士研究生, 研究方向为固体废弃物的处理与处置。

E-mail: nichengzhi@126.com

收稿日期: 2018 - 12 - 14