

硫杆菌对固化污泥中重金属浸出的影响

李磊¹, 朱伟^{1,2}, 林城¹

(1. 河海大学土木工程学院, 南京 210098; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098)

摘要: 污泥固化后能够降低重金属的浸出风险, 但是污泥中硫杆菌的活动存在再次将重金属浸出的可能. 针对这种问题采用生物反应器强化固化污泥中硫杆菌的活性, 研究了污泥固化前后硫杆菌的活性及重金属浸出的变化. 结果表明, 污泥经过固化处理后其中的硫杆菌仍然存在一定的活性, 硫杆菌的活动能够降低固化污泥的 pH 值同时造成氧化还原电位的升高, 重金属的浸出量有所增加; 但是随着固化水平的提高硫杆菌的活动受到抑制的程度越来越高, 当固化水平达到 5 2 2 时硫杆菌已基本停止活动, 不能对重金属浸出产生影响; 随着固化龄期的增加硫杆菌的活性也在减弱, 达到某一龄期时其活性趋于稳定, 重金属浸出也趋于稳定; 固化污泥中硫杆菌生物量小于某一极限值时生物沥滤难以启动, 不会对重金属的浸出产生显著影响.

关键词: 污泥; 固化; 硫杆菌; 重金属

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2105-05

Effect of Thiobacilli on the Leaching of Heavy Metal from Solidified Sludge

LI Lei¹, ZHU Wei^{1,2}, LIN Cheng¹

(1. College of Civil Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract Leaching risk of heavy metal from sludge can be reduced due to solidification. But heavy metal in solidified sludge could be leached again because of *Thiobacilli* activity in the sludge. In order to clarify the above problem, bioreactor test was employed to enhance activity of *Thiobacilli* in the solidified sludge. Result shows that there was existing activity of *Thiobacilli* which may reduce pH and increase ORP and increase the leaching quantity of heavy metal. But further result indicated that with increasing solidification level, activity of *Thiobacilli* was restrained. When the solidification level reaches 5 2 2, the activity of *Thiobacilli* would be stop. Lengthening curing time also restrains the activity of *Thiobacilli* and leaching of heavy metal tends to be stabilized. When the quantity of *Thiobacilli* less than limited value, the bioleaching would not happen and *Thiobacilli* have no effect on leaching of heavy metal.

Key words: sludge; solidification; *Thiobacilli*; heavy metal

污泥是污水厂在污水处理过程中产生的沉淀物质, 我国每年排放的干污泥约为 550 ~ 600 万 t, 且呈不断增加的趋势^[1]. 通过固化技术将污泥处理为可以再生资源利用的新材料或作为填埋的预处理技术正成为污泥处理领域中的新方法^[2,3], 通过固化处理污泥的力学性质得到改善, 污染物也得到封闭和稳定^[4~6].

污泥在产生过程中富集了污水中 50% ~ 80% 的重金属, 污泥进行资源化之前必须考虑重金属对环境的污染. 通过物理封闭和化学稳定作用可以保证重金属的浸出得到有效的控制. 但是污泥中存在丰富的 N、P、K 为各种微生物提供了充足的养料, 使得微生物的活动十分活跃. 相关研究表明^[7,8], 污泥中常见的硫杆菌属 (*Thiobacillus*) 类细菌通过氧化还原态的硫化物来获得生长所需能量, 造成污泥 pH 值的降低并改变污泥中的氧化还原环境, 污泥中的重金属由原来的有机质结合态变

为游离态. 周立祥等已经将这一技术应用于污水厂污泥的重金属去除当中, 研究结果表明硫杆菌的活动能够大大提高污泥中重金属的淋滤效果^[9~11]. 固化处理改变了污泥的化学条件, 硫杆菌的活动受到一定抑制, 但是仍然存在将本已稳定的重金属重新浸出的风险. 以往关于固化污泥重金属污染控制方面都偏重于 pH 的变化对重金属浸出的影响, 而忽略了微生物的作用^[5,12]. 为了明确固化污泥在重金属浸出方面的生物稳定性, 本实验研究了不同固化水平、不同固化龄期以及不同生物量条件下硫杆菌活动对重金属浸出的影响, 为污泥固化处理技术的推广应用提供相关的污染控制理论依据.

收稿日期: 2005-11-08; 修订日期: 2005-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50379011); 江苏省环保科技项目 (2005013)

作者简介: 李磊 (1976 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废弃物处理与污染控制, E-mail: Dr. lilei@tom.com

1 材料与方法

1.1 试验方案

污泥的固化处理方法以文献[13]提出的骨架构架法为前提,通过在污泥中添加淤泥构建骨架,再加入水泥固化骨架,将污泥颗粒封闭在骨架内.试验的主要目的是为了明确在何种固化水平、多长的固化龄期以及微生物量达到多少条件下硫杆菌的活动不会对固化污泥中重金属的浸出造成显著影响.试验共设计了3种不同的固化水平(污泥/水泥/淤泥质量比为5/0.5/2、5/1/2、5/2/2),4个固化龄期(1d、7d、14d、28d),4种硫杆菌接种量(体积分数0%、5%、10%、20%).为对比硫杆菌活性完全丧失条件下重金属浸出情况,将试样在105℃下烘干至恒重作为对比样.

1.2 试样的制备

污泥取自某化纤厂脱水污泥,淤泥为深圳大亚湾的疏浚产物,水泥为南京江南水泥厂32.5号普通硅酸盐水泥.污泥和淤泥的基本指标如表1所示.

表1 污泥和淤泥的基本性质指标

Table 1 Basic property index of sludge and silt

泥样	含水率 / %	pH	密度 / $g \cdot cm^{-3}$	液限 / %	塑限 / %	有机质 / %	Cu / $mg \cdot kg^{-1}$	Zn / $mg \cdot kg^{-1}$
污泥	87	6.82	1.03	380	160	32.65	45	788
淤泥	54.5	7.12	1.41	73	29	1.39	11	61

制样时先将淤泥按比例掺入污泥当中,充分搅拌均匀后,再加入水泥进行搅拌,制样后置于恒温恒湿箱中养护至规定的龄期后粉碎供试验使用.

1.3 硫杆菌的驯化与富集

参照文献[14]的方法进行硫杆菌的培养.取500g污泥按照土水比(试样干基质量和溶液体积比)1/10的比例加入蒸馏水置于1000mL的锥形瓶中,加入10g硫粉,在28℃,200 r/min下进行振荡培养,并进行曝气.曝气装置为充氧泵加砂芯曝气头,空气流量控制为50 cm^3/min ,直至pH降至2左右.取已经培养好的混合液15mL接种到完全相同的另外一反应器中采用相同的方式培养至pH到2左右.如此进行2个循环,所得到的培养液即为硫杆菌富集的驯化样.

1.4 试验方法

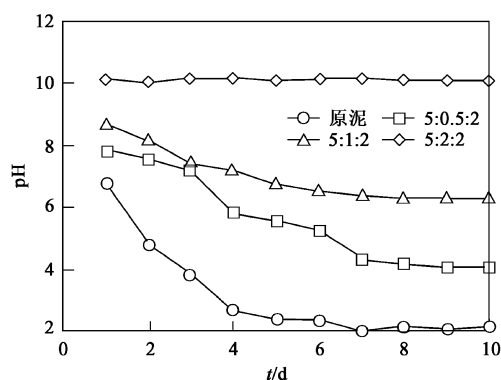
重金属的浸出试验采用1500mL的锥形瓶作为生物反应器,按照1/10的土水比取干基质量为100g的试样和蒸馏水混合.为了强化试验过程中硫杆菌的活性,在每个反应器中添加10g硫粉作为硫

杆菌的培养基^[15,16],并接种一定量的硫杆菌驯化样.试验时锥形瓶先置于恒温振荡器内在28℃,110 r/min的条件下振荡24h,保证粉碎的试样以及硫粉形成悬浊液.然后置于磁力加热搅拌器上搅拌,温度控制为28℃,并进行曝气.曝气装置与上述相同,每个反应器独立曝气,进气量一致均为60 cm^3/min .硫杆菌活性丧失的对比试样不进行曝气和接种,也不添加硫粉,仅采用1/10的土水比振荡培养.每天用注射器抽取20mL的悬浊液真空抽滤过0.45 μm 微孔滤膜,用原子吸收分光光度计测定其中Cu、Zn的浓度,同时测定pH、Eh的变化.

2 结果与讨论

2.1 不同固化水平下硫杆菌活动对重金属浸出影响

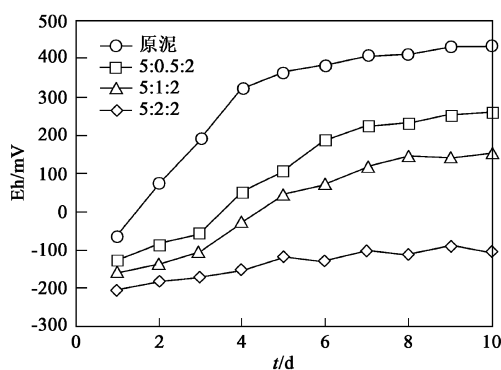
将14d龄期的不同固化水平试样置于反应器中,并接种10%的硫杆菌富集液,pH、Eh以及Cu、Zn的浸出率分别如图1~4所示.



4 d 龄期, 10% 接种量

图1 不同固化水平下 pH 的变化

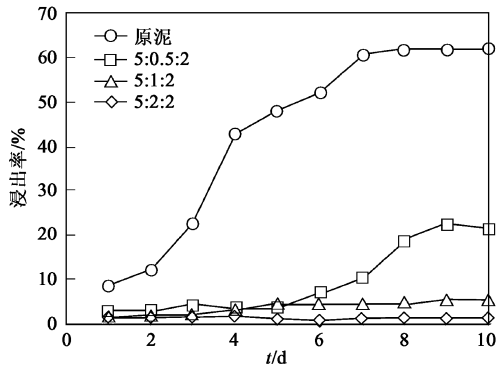
Fig. 1 Variation of pH under different solidification level



4 d 龄期, 10% 接种量

图2 不同固化水平下 Eh 的变化

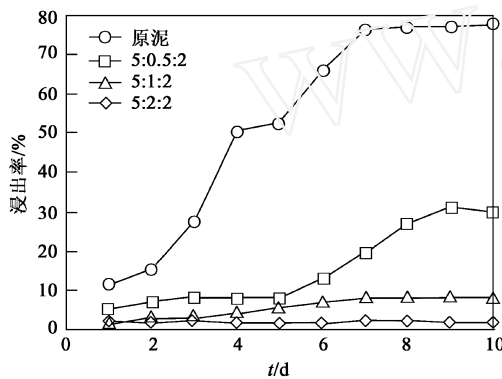
Fig. 2 Variation of Eh under different solidification level



4 d 龄期, 10% 接种量

图 3 不同固化水平下 Cu 的浸出率

Fig. 3 Leaching rate of Cu under different solidification level



4 d 龄期, 10% 接种量

图 4 不同固化水平下 Zn 的浸出率

Fig. 4 Leaching rate of Zn under different solidification level

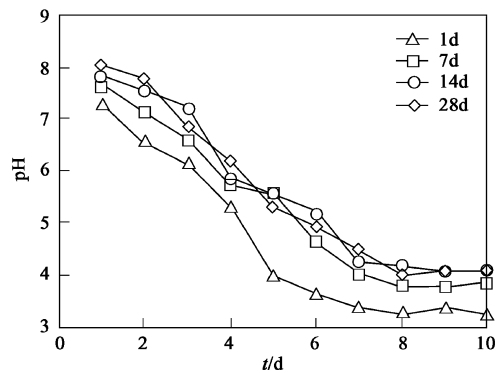
随着固化水平的提高反应器内试样 pH、Eh 的变化趋势逐渐趋缓,即硫杆菌活动对固化污泥化学性质的改变能力越来越小. 未经处理的原泥试样 pH 前 4d 下降趋势十分明显,到第 4d 时已经下降至 2.7,最后稳定在 2.3 左右;经过固化处理的试样反应器内的 pH 均保持在 4 以上. 当固化水平提高到 5 2 2 时固化样的 pH 不再变化,维持在初始水平,主要是因为随着固化水平的提高,试样本身的已经呈很强的碱性(pH > 10),如此强的碱性环境对硫杆菌的活动具有较强的抑制作用. 另一方面,固化水平的提高也极大增强了固化污泥对化学环境变化的缓冲能力. Eh 与 pH 值的变化规律一致,随着固化水平的提高 Eh 的升高趋势也逐渐趋缓,5 2 2 的试样 Eh 基本不变,只是在试验的前 7d 出现了略微的升高,这主要是受曝气的影响.

固化水平的提高降低了硫杆菌活动造成重金属的浸出风险. 固化水平为 5 0.5 2 的 105 烘干对

比样 Cu、Zn 的浸出率在 5% ~ 10% 左右,但是由图 3、图 4 可以看出,如果存在硫杆菌的作用,5 0.5 2 试样中的 Cu、Zn 的最终浸出率均超过 20%. 这种情况表明硫杆菌的活动可以将固化污泥中的重金属重新浸出,带来二次污染的风险. 但是从图中也可以看出,当固化水平达到 5 1 2 时,虽然硫杆菌仍然有一定的活性(pH 和 Eh 发生改变),但是 2 种重金属的浸出率都在 5% ~ 8%,这个结果与 105 烘干样测出的 2% ~ 4% 左右的浸出率较为接近. 其原因在于固化水平的提高不仅抑制了硫杆菌的活性,减少其产酸量,而且产生的酸也部分被试样中的水化产物所中和,所以硫杆菌的活动不会对重金属的浸出产生明显影响. 由该试验的结果可以看出,可以通过提高固化水平抑制硫杆菌的活性,并提高对化学条件改变的缓冲能力减少由于硫杆菌活动造成重金属浸出的可能性.

2.2 不同固化龄期对重金属浸出的影响

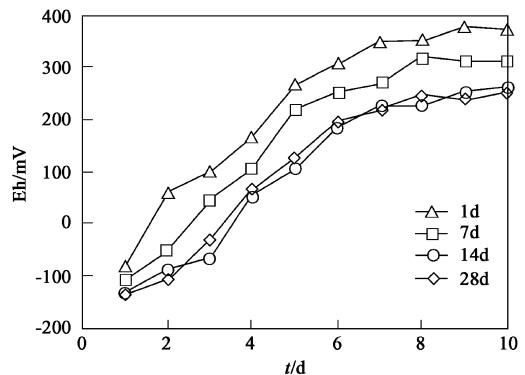
将固化水平为 5 0.5 2 的试样养护至 1d、7d、14d 和 28d 的龄期后置于生物反应器内并接种 10% 的硫杆菌富集液,其 pH、Eh 以及 Cu、Zn 的浸出率的变化分别如图 5 ~ 8 所示.



固化水平 5 0.5 2, 10% 接种量

图 5 不同龄期下 pH 的变化

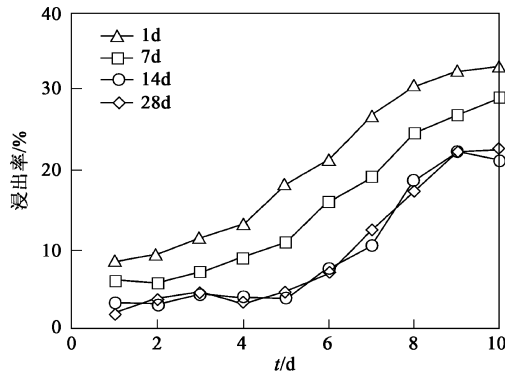
Fig. 5 Variation of pH under different curing time



固化水平 5 0.5 2, 10% 接种量

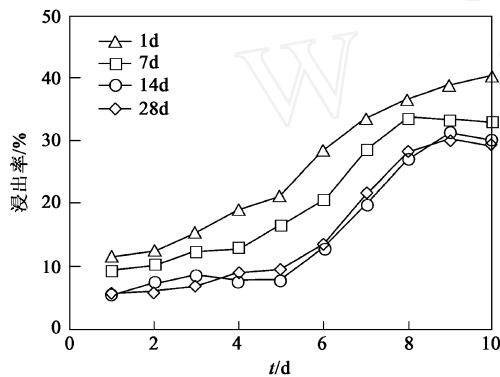
图 6 不同龄期下 Eh 的变化

Fig. 6 Variation of Eh under different curing time



固化水平 5 0.5 2, 10% 接种量
图 7 不同龄期下 Cu 的浸出率

Fig. 7 Leaching rate of Cu under different curing time



固化水平 5 0.5 2, 10% 接种量
图 8 不同龄期下 Zn 的浸出率

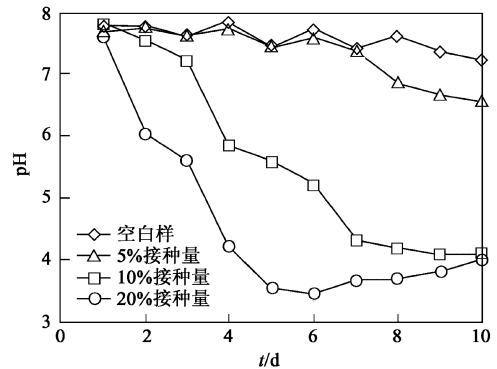
Fig. 8 Leaching rate of Zn under different curing time

1d 龄期的试样其 pH 最终可降低到 3 左右, 而其它龄期的试样最后的 pH 在 4 左右, 随着龄期增加硫杆菌的活动受到抑制的程度也越来越高, 不会造成固化试样 pH 出现大幅度的降低, 也就不会为重金属的大量浸出创造条件; 试样达到 14d 固化龄期后其 pH 和 Eh 值和 28d 固化龄期的基本吻合, 表明龄期达到一定时间硫杆菌的活动趋于稳定; 固化龄期短的试样重金属浸出率要高于固化龄期长的试样, 第 14d 和第 28d 重金属的浸出率基本一致, 表明硫杆菌对于重金属浸出影响的时效性是有限的, 在 14d 后已经基本达到了稳定值。

2.3 生物量对固化污泥中重金属浸出的影响

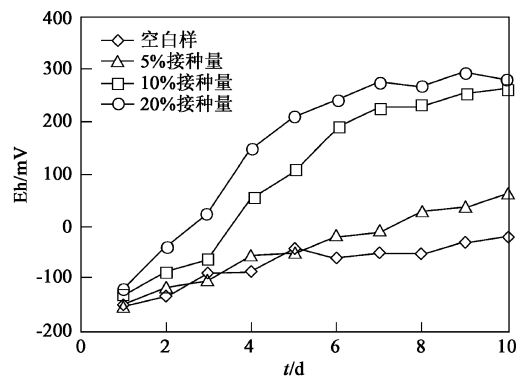
添加驯化样即通过增加反应器中硫杆菌的生物量对重金属浸出存在一定影响^[16,17]。选取龄期为 14d, 固化水平为 5 0.5 2 的试样, 接种量分别为 0%、5%、10%、20%, 实验结果如图 9~12 所示。

添加驯化样后可以显著降低试样的 pH 并升高



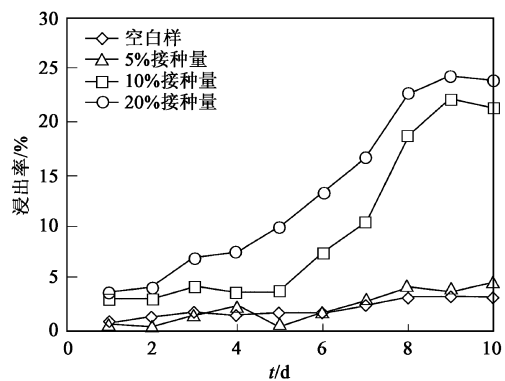
固化水平 5 0.5 2, 14% 龄期
图 9 不同接种量下 pH 的变化

Fig. 9 Variation of pH under different inoculums



固化水平 5 0.5 2, 14% 龄期
图 10 不同接种量 Eh 的变化

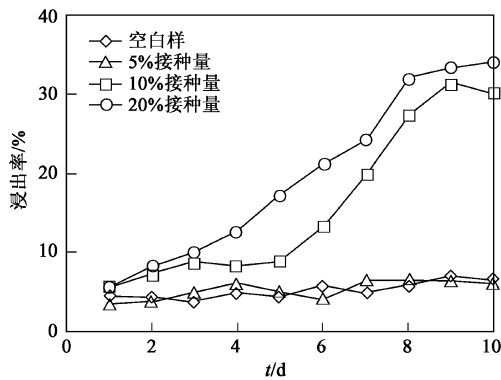
Fig. 10 Variation of Eh under different inoculums



固化水平 5 0.5 2, 14% 龄期
图 11 不同接种量下 Cu 的浸出率

Fig. 11 Leaching rate of Cu under different inoculums

Eh, 而且随着驯化样添加量的增加这种作用越来越明显。表明随着硫杆菌生物量的增加, 利用硫产生酸的能力也在增加; 但是接种量 20% 的试样其 pH 在



固化水平 5 0.5 2, 14 % 龄期
图 12 不同接种量下 Zn 的浸出率

Fig. 12 Leaching rate of Zn under different inoculums

5d 后出现了升高的趋势,造成这种现象的主要原因是随着培养时间延长反应器内的营养物质被逐步消耗,硫杆菌的死亡速率大于其增殖速率,整个试样中的微生物群体处于衰减状态,体系中耗酸量大于产酸量,原来产生的酸进一步被固化污泥中的水化产物所中和从而使体系 pH 对外表现出升高的趋势.这个结果也说明硫杆菌活性会因固化污泥内营养物质的减少而逐步被弱化.

硫杆菌接种量为 5% 的试样其反应器内的变化和没有接种区别不大,无论是重金属的浸出还是 pH、Eh 的变化都呈现这种趋势.这种结果表明固化处理后可以对外界不利条件(例如富含微生物的渗透液)诱发固化污泥中的重金属浸出具有一定的缓冲能力.

3 结论

(1) 固化水平的提高能够减少由于微生物活动造成重金属浸出的污染风险,主要原因在于一方面固化后 pH 和 Eh 的改变抑制了硫杆菌的活性,另一方面固化水平的提高增强了对酸的缓冲能力,并能够保持较低的电位.

(2) 固化污泥中微生物的活动具有一定的时效性,达到一定固化龄期后硫杆菌的活动也会因为固化污泥化学条件的改变受到抑制.

(3) 固化处理能够对外界环境中微生物的侵入形成一定的缓冲作用,当微生物量不超出某一阈值,增加的生物量不会造成重金属的大量浸出.

(4) 本文的研究实际上强化了硫杆菌的活性,如何建立更符合客观实际的方法评价固化污泥中微生物

物活动对重金属浸出的影响有待于进一步研究.

参考文献:

- [1] 马娜, 陈玲, 何培松, 等. 城市污泥资源化利用研究[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1): 86~89.
- [2] Ja Hyeung Jeoung. Solidification/ Stabilization of Dredged Sludge with Low Alkalinity Additives and Geo-environmental Assessment[D]. Kyoto: Kyoto University, 2003. 1~10.
- [3] 岳云龙, 杨中喜, 陶文宏, 等. 利用乐安油田污泥固化生产生态建材的研究[J]. 济南大学学报, 2002, 16(1): 63~65.
- [4] 朱伟, 李磊, 张春雷, 等. 疏浚泥固化处理的优化设计研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 87~89.
- [5] Kamon M, Boutouil M, Jeoung J H, et al. Microstructure and leaching characteristics of sludge treated with low alkalinity additives[J]. Soils and Foundations, 2003, 43(2): 105~144.
- [6] Gasser F P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 52: 151~170.
- [7] Couillard D, Zhu S. Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge for agricultural application[J]. Wat. Air Soil Pollut., 1992, 63: 67~80.
- [8] Ayumi Ito, Teruyuki Umita, Jiro Aizawa, et al. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate[J]. Water Research, 2000, 34(3): 751~758.
- [9] 王世梅, 周立祥, 黄峰源, 等. 耐酸性异养菌的分离及其在制革污泥重金属生物淋滤中的作用[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 153~157.
- [10] 周立祥, 王世梅. 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.
- [11] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 62~66.
- [12] Choon Keu Park. Hydration and solidification of hazardous waste containing heavy metals using modified cementations[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 429~435.
- [13] 李磊, 朱伟, 林城. 骨架构建法进行污泥固化处理的试验研究[J]. 中国给水排水, 2005, 21(6): 41~43.
- [14] Sreekrishnan T R, Tyagi R D, Blais J F, et al. Effect of sulfur concentration on sludge acidification during the SSDML process[J]. Water Research, 1996, 30(11): 2728~2738.
- [15] Tyagi R D, Blais J F, Deschenes L, et al. Comparison of microbial sulfuric acid production in Sewage Sludge from added sulfur and thiosulfate[J]. J. Environ. Qual., 1994, 23(5): 1065~1069.
- [16] 王敦球, 解庆林, 张学洪, 等. 微生物方法去除污水污泥中重金属的试验研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2005, 27(2): 68~71.
- [17] 华玉妹, 李文红, 陈英旭, 等. 不同接种量下生物沥滤去除污泥中重金属的研究[J]. 浙江大学学报, 2005, 31(1): 47~51.