

# 温度对制革污泥的生物淋滤除铬效果的影响

方迪, 周立祥\*

(南京农业大学资源环境学院环境工程系, 南京 210095)

**摘要:** 温度对利用嗜酸性硫杆菌脱除污泥中重金属的生物淋滤技术有着重要影响。本试验采用序批式摇床培养, 在 12~36℃ 范围内, 研究温度对生物淋滤法脱除制革污泥中重金属铬效果的影响。结果表明, 随着温度升高, 污泥 pH 值下降以及 ORP 和  $\text{SO}_4^{2-}$  上升的速率均显著提高, 污泥中 Cr 的溶出率相应加快。反应温度在 28~36℃ 时, 制革污泥中接种嗜酸性硫杆菌同时添加 4 g/L 的 S 粉作为能源物质, 生物淋滤反应 8d, Cr 的溶出率可高达 100%。控温在 28℃ 较适宜今后的工程应用。

**关键词:** 制革污泥; 生物淋滤; 嗜酸性硫杆菌; 铬; 温度

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)07-1455-04

## Effect of Temperature on Bioleaching of Cr from Tannery Sludge

FANG Di, ZHOU Lixiang

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** Bioleaching processes are normally sensitive to temperature fluctuations. Shake flask experiments were conducted to examine these effects in the temperature range of 12~36℃. The results showed that there was an increase in the rates of pH reduction and Cr solubilization efficiency with the increase of the temperature of bioleaching reaction. After 8 days of bacterial leaching treatment, almost 100% of Cr could be leached from tannery sludge at the temperature of 28℃ and 36℃. The temperature of 28℃ is recommended to be employed in the future realistic operation.

**Key words:** tannery sludge; bioleaching; *Acidithiobacillus* sp.; Cr; temperature

制革过程中每生产 1t 牛皮约产生 150kg 的制革污泥, 其中铬的含量高达 1.0%~4.0% (干物质计)<sup>[1,2]</sup>。在许多国家和地区, 制革污泥已被划分为危险类废弃物<sup>[3~5]</sup>。探索如何脱除或回收制革污泥中的 Cr 使污泥再生利用, 化“害”为“利”以保障我国制革业的健康发展是环境科学界面临的重大课题。

基于生物湿法冶金原理的生物淋滤 (bioleaching) 技术因可同步实现污泥好氧消化与重金属脱除, 且反应温和、耗酸少、运行成本低, 而成为污泥无害化处理的新途径<sup>[6~8]</sup>。然而, 生物淋滤反应时间长 (8~32d), 对污泥中 Cr 的溶出率普遍偏低 (<40%) 限制了该技术更广泛的应用<sup>[9,10]</sup>。近年来, 本研究组率先建立了利用以特异嗜酸性硫杆菌为主体, 包含嗜酸性异养菌的复合菌株脱除制革污泥中铬的工艺流程<sup>[11]</sup>, 并进行了日处理 5t 的生产性规模试验。试验表明生物淋滤反应 2~8d 后, Cr 的溶出率高达 100%, 氮磷等养分损失较少<sup>[12]</sup>。可见, 生物淋滤除铬工艺的建立为含铬废弃物的治理展示了一个广阔的前景。

温度对微生物的生长代谢至关重要。以往的研究多数是在室内或控制温度的条件下开展的 (25~30℃)<sup>[8,13,14]</sup>。实际上, 随着季节更替, 环境温度往往低于室温, 这就必须提供适当的加热、保温措施来

提高细菌的活性以加快反应速率。但是, 加热过高不仅消耗运行成本而且对细菌生长也不利。所以, 摸索出适宜的温度参数对生物淋滤技术的实际应用就显得尤为关键。为此, 本文研究了温度对制革污泥生物淋滤除铬进程的影响, 以便为工程化应用提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试制革污泥

采自浙江某制革废水处理厂的污泥浓缩池。该厂采用氧化沟法二级处理工艺处理制革废水, 日处理废水 3 000m<sup>3</sup>, 日排出污泥约 15t。污泥基本性质见表 1。污泥采回后, 保存于聚乙烯塑料桶中并置于 4℃ 冰箱备用。

### 1.2 制革污泥生物淋滤除铬的试验设计

本试验设 4 个处理, 3 个重复。反应温度选取 12, 20, 28, 36℃, 分别代表 4 季中常见气温。将一定量的原始污泥统一预酸化到 pH 7.5 后, 分装在 250mL

收稿日期: 2005-09-15; 修订日期: 2005-10-27

基金项目: 浙江省重大科技攻关项目(2004C11004); 江苏省自然科学基金重点项目(BK2004213); 新世纪优秀人才计划(NECT-04-0505)

作者简介: 方迪(1980~), 男, 博士研究生。主要研究方向为固体废弃物处理与污染控制。

\* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

的一系列三角瓶中,每瓶分装制革污泥 135mL,然后接种 15mL 含嗜酸性硫杆菌的酸化污泥(酸化污泥的制备见参考文献[10]),并投加 4 g/L 的硫(S)粉作为能源物,三角瓶用 8 层纱布封口,置于往复式摇床中

180 r/min 振荡培养,培养期间采用称重法补充蒸发的水分。培养过程中制革污泥中 Cr 随着污泥 pH 值下降而逐步溶出进入污泥液相。

### 1.3 采样分析

表 1 供试污泥基本特性(干物质计)

Table 1 Primary physicochemical properties of the selected sewage sludge (dry matter)

pH	含固率/%	全氮/%	全磷/%	有机质/%	总 Cr/mg·kg <sup>-1</sup>	总 Cu/mg·kg <sup>-1</sup>	总 Pb/mg·kg <sup>-1</sup>	总 Zn/mg·kg <sup>-1</sup>
7.96	4.53	2.73	0.34	39.4	12 770	24	109.7	123.6

在培养过程中,每 2d 取 10mL 污泥样品,测定其 pH 值和氧化还原电位 (oxidation redox potential, ORP)。随后在 12 000r/min 下离心 15min, 0.45μm 滤膜抽滤,进行固液分离。采用电感耦合等离子发射光谱仪 ICP-AES(Optimal 200, USA) 法测定滤液中 Cr SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。根据试验前后样品中重金属含量的差值,计算污泥中重金属的溶出率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物淋滤过程中 pH 和 ORP 的变化

通过嗜酸性硫杆菌对能源物质 S 粉的氧化,污泥介质逐步酸化,从而导致重金属从污泥中溶解出来。试验证实污泥 pH 值和 ORP 随时间的变化动态可以衡量生物淋滤反应的快慢<sup>[9, 13, 14]</sup>。在本试验条件下(12~36℃),随着温度升高,污泥 pH 值下降明显加快(图 1)。例如,对于 36℃ 的淋滤反应而言,污泥 pH 值从起始 7.48 降到 1.51 仅需要 6d,而相同的污泥酸化程度对 28℃ 和 20℃ 的反应条件来说,则分别需要 8d 和 14d。图 1 中,淋滤反应温度在 12℃ 和 20℃ 时,0~2d,淋滤作用刚刚启动时,污泥 pH 值略有升高。这可能是由于以蛋白质类组分多为特征的制革污泥具有高度缓冲性所致<sup>[14]</sup>。值得关注的是,经过 pH 值下降的延滞期后,也就是进入生物淋滤中后期(污泥 pH 值下降到 4.0 以后),20℃ 条件下的生物淋滤反应速率迅速加快,使得 20~36℃ 的不同反应温度处理之间 pH 值下降速率基本一致,污泥 pH 值平均每天降低 0.7 个单位。这说明了只要污泥 pH 值降到适宜嗜酸性硫杆菌生长的酸度条件(pH 2.5~4.0)后,优势细菌就大量繁殖,对能源物 S 粉的氧化速率迅速加快,从而导致各处理的污泥 pH 值下降速率趋于一致。

嗜酸性硫杆菌催化氧化将还原态的硫氧化成硫酸以及将污泥内源 Fe<sup>2+</sup>(供试污泥内源 Fe<sup>2+</sup> 的浓度约为 500mg/kg) 氧化成 Fe<sup>3+</sup> 从而导致 ORP 的上升<sup>[7]</sup>。由图 2 可见,污泥 ORP 的上升与污泥 pH 值

下降有很好的响应,具体表现为, pH 值下降最为迅速的 36℃ 的反应温度条件下,其 ORP 的上升速率也显著快于其它温度条件,比 28℃ 和 20℃ 分别提前 2d 和 8d 达到 ORP 的最高值 500mV。0~2d,不同温度处理之间的污泥 ORP 值差异并不明显,均维持在 65~100mV 之间。然而 2d 后,温度对污泥 ORP 变化动态的影响就表现得日益突出,较高反应温度下(36℃ 和 28℃),污泥 ORP 率先快速上升并达到最大值。而 20℃ 时,ORP 经过 8d 的延滞期后才开始迅速上升。对于低温条件下 12℃ 时的淋滤反应,直到试验结束时的第 14d,淋滤反应仍没有明显启动,ORP 始终没有显著上升。

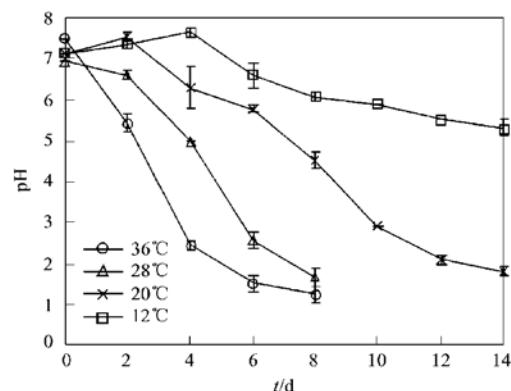


图 1 生物淋滤过程中污泥 pH 值的变化动态

Fig. 1 Changes of pH of tannery sludge during bioleaching

由图 1 和 2 可知,环境温度较低时( $\leq 20^\circ\text{C}$ ),必须提供必要的加热和保温措施以迅速启动并加快生物淋滤反应的进程。然而,最适宜温度的选择最终仍需要以制革污泥中 Cr 的溶出率为标准。

### 2.2 生物淋滤过程中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的变化动态

随着污泥生物淋滤反应的进行,外源添加的能源物 S 粉在嗜酸性硫杆菌的作用下被氧化成硫酸, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度逐渐增加。图 3 比较在 12~36℃ 范围内,温度对嗜酸性硫杆菌氧化 S 粉的影响。试验表明,在 28℃ 和 36℃ 时, S 粉被细菌氧化的速度非常

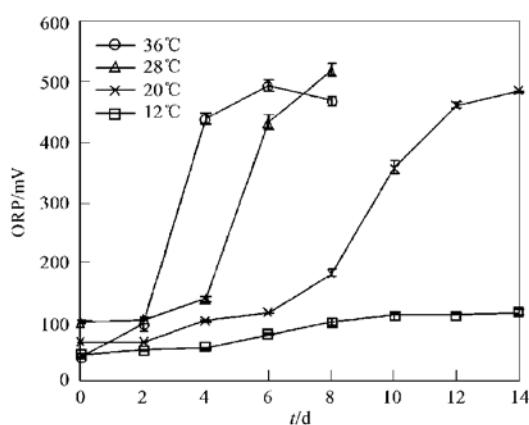


图 2 生物淋滤过程中 ORP 的变化动态

Fig. 2 Variation of ORP in tannery sludge during bioleaching

快, 8d 后  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度分别达到 3 930 mg/L 和 4 340 mg/L. 扣除制革污泥本身的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量, 经折算, 28 °C 和 36 °C 的反应条件下, 能源物质 S 粉的利用率为 29.3%, 33.4%. 为避免生物淋滤处理后的制革污泥(基本不含 Cr, 也称脱毒污泥)施入土壤后, 残余在土壤中的 S 粉继续被氧化而导致土壤局部酸化现象的发生(即所谓的“后酸化作用”)<sup>[6]</sup>, 探索如何提高硫粉利用率将是今后研究的课题.

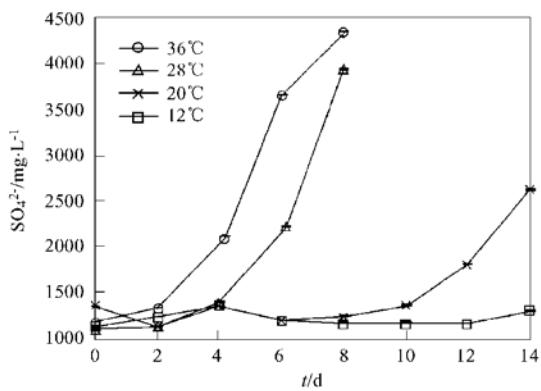
图 3 生物淋滤过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  的变化动态

Fig. 3 Variation of sulfate concentration during the bioleaching of tannery sludge

### 2.3 生物淋滤过程中制革污泥中 Cr 的溶出动态

本试验条件下, 升高温度对 Cr 从制革污泥中溶出具有明显促进作用(图 4). 表现为在 36 °C 时, 经过 2d 的延滞期后, Cr 的溶出率逐步增加, 淋滤处理 6d, Cr 的溶出率达到 100%. 在 28 °C 时, Cr 的溶出在 4d 后开始迅速升高, 第 8d 达到 100%. 然而, 反应温度为 12 °C 时, 尽管污泥中存在着特异的嗜酸性菌株, 但生物淋滤反应却始终不能启动, Cr 的溶出率

一直保持在 0.5% 以下. 可见, 过低的环境温度使得嗜酸性硫杆菌的活性大大降低而不能够充分氧化添加的能源物质 S 粉以实现污泥的酸化.

上述研究表明, 低温条件显然不利于生物淋滤反应的快速启动. 因此, 当环境温度  $\leq 20$  °C 时就需要提供必要的加热和保温措施, 以提高生物淋滤除铬的进程, 考虑到工程化应用的成本, 笔者建议适宜的生物淋滤反应温度可以选择在 28 °C 左右.

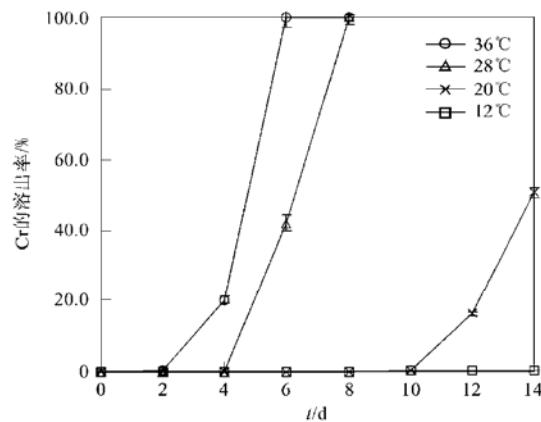


图 4 生物淋滤过程中铬的溶出动态

Fig. 4 Solubilization of Cr from tannery sludge by bioleaching

将本次试验与前人的研究结果作一比较(表 2). 可见, 对选择以 S 粉作为能源物质的生物淋滤反应来说, 重金属的脱除效果均随着环境温度升高而提高, 直至 36 °C. 而当温度高于 40 °C 时, 可能由于超出嗜酸性细菌适宜生长的温度范围, 重金属的溶出率均又明显降低<sup>[9, 17]</sup>. 不过, 加拿大学者 Blais 等人曾观测到若添加以  $\text{Fe}^{2+}$  为能源物时, 生物淋滤脱除重金属的最高溶出率出现在 42 °C 的反应条件下<sup>[15]</sup>.

### 3 结论

(1) 利用嗜酸性硫杆菌的生物淋滤作用脱除制革污泥中 Cr 受温度影响显著. 在本试验条件下, 随着温度升高, 淋滤反应速率( $v$ )相应加快, 表现为  $v_{36\text{ }^{\circ}\text{C}} > v_{28\text{ }^{\circ}\text{C}} > v_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} > v_{12\text{ }^{\circ}\text{C}}$ .

(2) 反应温度在 28~36 °C 时, 制革污泥中接种嗜酸性硫杆菌同时添加 4 g/L 的 S 粉作为能源物质, 生物淋滤处理 8d, Cr 的溶出率都可高达 100%. 当环境温度  $\leq 20$  °C 时, 应提供必要的加热、保温措施, 以提高淋滤反应进程. 28 °C 的反应温度较适宜今后的工程化应用.

表2 温度对生物淋滤法脱除重金属效果影响的比较<sup>1)</sup>  
Table 2 Effects of temperature on metals removal by bioleaching

试验材料	反应机制	温度对重金属溶出率的影响	文献
城市污泥	(1) $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{Acidithiobacillus spp.}} \text{Fe}^{3+}$ $\text{MS} + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_0$ 以 $\text{Fe}^{2+}$ 为细菌的能源物质	$42^\circ\text{C} > 35^\circ\text{C} > 28^\circ\text{C} > 21^\circ\text{C} > 14^\circ\text{C} > 7^\circ\text{C}$	[15]
城市污泥	(2) $\text{S}_0 \xrightarrow{\text{Acidithiobacillus spp.}} \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{MS} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ 以 S 粉为细菌的能源物质	$30^\circ\text{C} > 10^\circ\text{C}$	[16]
河流淤泥	同(1)	$38^\circ\text{C} > 33^\circ\text{C} > 28^\circ\text{C} > 23^\circ\text{C} > 45^\circ\text{C}$	[9]
河流淤泥	同(2)	$37^\circ\text{C} > 25^\circ\text{C} > 55^\circ\text{C}$	[17]
制革污泥	同(2)	$36^\circ\text{C} > 28^\circ\text{C} > 20^\circ\text{C} > 12^\circ\text{C}$	本次试验

1) M 为二价金属离子

## 参考文献:

- [1] 李桂菊, 隋智慧, 何迎春, 等. 国内外现行制革污泥处理方法综述[J]. 西北轻工业学院学报, 1999, 17(3): 83~ 86.
- [2] 马宏瑞, 马托, 黄宁选, 等. 低分子量有机酸对制革污泥污染土壤中铬的活化及植物提取效应[J]. 陕西科技大学学报, 2004, 22(6): 22~ 25.
- [3] Tania B, Felipe B, Andrea B, et al. Environmental and technical aspects of the utilization of tannery sludge as a raw material for clay products[J]. J. Eur. Ceramic. Soc., 2002, 22: 2251~ 2259.
- [4] 高忠柏, 苏超英. 制革工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 149~ 158.
- [5] Sivakumar V, Sundar J V, Muralidharan C, et al. Management of total dissolved solids in tanning process through improved techniques[J]. J. Cleaner Production, 2005, 13: 699~ 703.
- [6] Tyagi R D, Blais J F, et al. Comparison of microbial sulfuric acid production in sewage sludge from added sulfur and thiosulfate[J]. J Environ. Qual., 1994, 23: 1065~ 1070.
- [7] Blais J F, Tyagi R D, Auclair J C. Bioleaching of metal from sewage sludge: microorganisms and growth kinetics[J]. Wat. Res., 1993, 27: 101~ 110.
- [8] Sreekrishnan J N, Tyagi R D, Blais J F, et al. Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge: Effect of process parameters[J]. Water Res., 1993, 27: 1641~ 1651.
- [9] Anderson B C, Brown A T F, Watt W E, et al. Biological leaching of trace metals from stormwater sediments: influential variables and continuous reactor operation [J]. Water Sci. Technol., 1998, 38: 73~ 81.
- [10] Xiang L, Chan L C, Wong J W C. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron oxidizing bacteria[J]. Chemosphere, 2000, 41: 283~ 287.
- [11] 周立祥, 周顺桂. 氧化硫杆菌及制革污泥中铬生物脱除方法[P]. 中国专利: CN1389564A, 2003\_01\_08.
- [12] 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.
- [13] 方迪, 周立祥. 固体浓度对生物淋滤法去除制革污泥中铬的影响研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 163~ 165.
- [14] Zhou L X, Fang D, Wang S M, et al. Bioleaching of Cr from tannery sludge: the effects of initial acid addition and recycling of acidified bioleached sludge[J]. Environ. Technol., 2005, 26: 277~ 284.
- [15] Blais J F, Tyagi R D, Auclair J C. Bioleaching of metals from sewage sludge: effect of temperature[J]. Wat. Res., 1993, 27: 111~ 120.
- [16] Tyagi R D, Meunier N, Blais J F. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching—effect of temperature [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1996, 46: 422~ 431.
- [17] Tsai L Y, Yu K C, Chen S F, et al. Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching[J]. Wat. Res., 2003, 37: 2449~ 2457.