

H₂S对复合硫杆菌生物沥滤的影响

张聪政,张弛*,常占坤

(太原理工大学环境科学与工程学院,山西晋中030600)

摘要:在污泥生物沥滤过程中,需要以H₂S、单质S和FeSO₄作为营养底物。通入H₂S后,通过测定污泥pH、含固率、铁含量在生物沥滤过程中的变化,研究了H₂S对生物沥滤的影响。结果表明,间歇性通入不同量的H₂S会对生物沥滤进程有不同的影响。适量的H₂S对生物沥滤有促进作用,过量的H₂S会使生物沥滤无法进行;不同通气条件下,污泥含固率升高速率和反应结束时Fe²⁺含量不同,通气1.5h时,含固率平均升高速率最大,反应结束时Fe²⁺质量浓度最高,总铁最低质量浓度高于其他通气条件。通过EDS分析可知,通气后污泥中的S和重金属含量增加,Fe含量减少。

关键词:生物沥滤;H₂S;污泥;含固率;营养底物

中图分类号:Q89;X701.3;X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0249-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.050

Effect of H₂S on bioleaching behavior of thiobacillus complexus

ZHANG Cong-zheng, ZHANG Chi*, CHANG Zhan-kun

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract:Hydrogen sulfide, elemental sulfur and ferrous sulfate are needed as nutrient substrates during bioleaching of sludge. After the aeration of hydrogen sulfide, the changes of sludge pH, solid content and iron content during bioleaching are determined, and the impact of hydrogen sulfide on bioleaching is studied. It is shown that intermittent aeration with different amounts of hydrogen sulfide has different effects on the bioleaching process. Appropriate amount of hydrogen sulfide can promote bioleaching, but excessive hydrogen sulfide can hinder bioleaching. When aeration has carried out for 1.5 h, the average increasing rate of solid content reaches the largest. At the end of reaction, Fe²⁺ concentration reaches the highest and total iron concentration is higher than that under other aeration conditions. According to EDS analysis, the contents of sulfur and heavy metals in sludge increase and the content of iron decreases after aeration.

Key words:bioleaching; hydrogen sulfide; sludge; solid content; nutrient substrate

最近几十年来,随着我国工业化和城市化的迅速发展,人口数量的增加以及污水排放标准日趋严格,城市污水产生量快速增加,污泥产生量也随之增加。随着我国城市污水处理技术的发展,废水处理设施的进一步完善,污泥产生量会持续增加^[1-2]。在污水处理过程中,会在泵房、格栅间、沉砂池、曝气池和污泥处理等区域产生大量的臭气,发臭物质包括烷烃类、醛类、醇类、酮类、羧酸类、酯类、醚类、苯类、烯烃类、多环芳烃类、卤素类化学物质以及硫化物、NH₃和挥发性有机物等^[3],其中硫化物主要以H₂S为主。这些臭气不仅会影响人的感官和污水处理厂的正常运行,而且会对人体健康及生态环境造成极大的危害。随着社会经济的不断发展和公众环

境意识的日益增强,污水处理厂的臭气处理成为急需解决的问题^[4]。

污泥生物沥滤通过复合硫杆菌氧化底物产酸,将污泥中的难溶重金属转换为硫酸盐去除,增加污泥的含固率,改变污泥性质,降低污泥毒性,使污泥实现资源化的目标^[5]。H₂S是污水处理厂臭气的主要成分,它具有剧毒、强腐蚀性与恶臭气味,不仅会造成设备和管道腐蚀、催化剂中毒,并且毒性强烈,严重污染环境和威胁人体健康及生命安全^[6]。利用生物沥滤协同净化含H₂S废气与传统的净化技术(如吸收法、吸附法和燃烧法等)相比,能为生物沥滤提供营养性的还原性硫化物,同步去除H₂S气体。此外,这个过程通常在常温常压下操作,具有投

收稿日期:2021-03-05;修回日期:2021-05-26

基金项目:垃圾提取腐殖质与污泥协同堆肥示范研究(RD2000001783)

作者简介:张聪政(1995-),男,硕士生,研究方向为固体废物污染治理,912281528@qq.com;张弛(1973-),男,博士,副教授,研究方向为固体废物污染治理,通讯联系人,1447544046@qq.com。

资少、运行费用低、对环境不易造成二次污染等优点。

1 材料与方方法

1.1 供试污泥和接种物制备

供试污泥取自晋中市榆次区正阳净水处理厂回流池,将污泥静置 24 h 后,倒掉上清液备用。其含固率为 19.12%,pH 为 7.61, Fe^{2+} 和总铁的质量浓度分别为 800 mg/L 左右和 1 500 mg/L 左右。

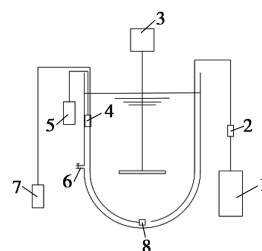
取 100 mL 供试污泥装入 250 mL 锥形瓶中,加入 1 g 硫粉和 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌的能源物质。将锥形瓶置于 180 r/min、28℃ 的恒温振荡器中持续振荡。此时,污泥中的硫杆菌在锥形瓶中逐渐富集。用精密 pH 计持续监测污泥体系 pH 的变化,直至 pH 低于 2.00 时,第 1 次驯化培养完成。取 10 mL 驯化的酸化污泥加入 90 mL 供试污泥中,同时加入与第 1 次驯化培养等量的 1 g 硫粉和 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,同样将混合污泥置于恒温振荡器中以 180 r/min、28℃ 的条件振荡培养,待污泥体系的 pH 低于 2.00 时,完成第 2 次驯化培养。将第 2 次驯化培养的操作方法重复 1 次,待污泥体系的 pH 低于 2.00 时,接种物培养完成。

1.2 生物沥滤实验

在反应器中,将 1 L 前期驯化好的接种污泥加入 4 L 浓缩池污泥中,并添加 20 g 硫粉和 50 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为硫杆菌的营养底物,温度保持在 25℃ 左右并持续搅拌。在生物沥滤过程中,每隔 48 h 分别通入 0.1 L/min 的 H_2S 气体 1、1.5、2 h,在通气前后取 13 mL 污泥于 15 mL 离心管中,4 000 r/min 的条件下离心 15 min,取上清液测污泥体系中 Fe^{2+} 及总铁质量浓度,离心所得沉淀放入 105℃ 烘箱 24 h 测其含固率的变化。通气前取反应器中污泥 45 mL 于 50 mL 离心管中离心,取下部沉淀自然风干,用于监测污泥在生物沥滤过程中性质的变化。以不通气条件的生物沥滤过程为对照实验,研究通入 H_2S 对整个生物沥滤过程的影响。

研究采用 5 L 反应容器通入不同时间的 H_2S 气体对城市污泥进行生物沥滤实验,并从污泥酸化速度、含固率、营养底物铁含量变化几个方面综合分析通入 H_2S 的时间对城市污泥生物沥滤过程的影响,为实际工程应用提供参考。5 L 生物沥滤反应器示

意图见图 1。



1— H_2S 气罐;2—流量计;3—搅拌器;4—溶氧探头;
5—溶氧仪;6—取样口;7—曝气器;8—曝气头

图 1 5 L 生物沥滤反应器示意图

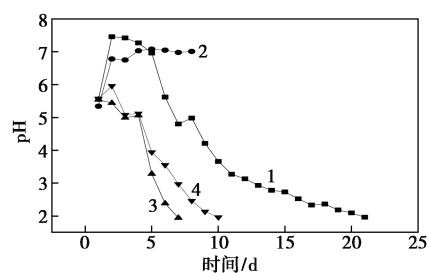
1.3 测试和统计分析方法

污泥 pH 采用 pH-25C 型酸度计测定;根据《水质铁的测定邻菲罗啉分光光度法(试行)》(HJ/T 345—2007)测定 Fe^{2+} 及总铁质量浓度。采用扫描电子显微镜(SEM,蔡司 MERLIN Compact)、能量色散 X 射线光谱(EDS, Bruker 6/30)和 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)分析生物沥滤过程中通气前后污泥固体。

2 结果与分析

2.1 pH 的变化

pH 是影响硫杆菌生长进而影响重金属沥滤效率的重要因素。图 2 为通 H_2S 的生物沥滤过程中 pH 的变化情况。



1—对照组;2—通气 2 h;3—通气 1.5 h;4—通气 1 h

图 2 通 H_2S 的生物沥滤过程中 pH 的变化

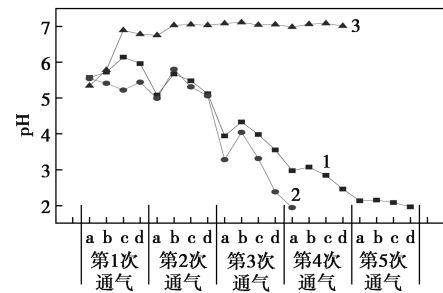
由图 2 可知,在对照组实验中,初始 pH 为 5.56,反应 1 d 后,pH 达到最高 7.46。这是因为:①加入 20% 驯化泥后,氧化亚铁硫杆菌活性高,迅速将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,此过程消耗 H^+ ^[7];②污泥的缓冲能力较强^[8],有利于污泥中原有的化能异养微生物在起始阶段保持较强的活性。pH 达到最高后,逐渐降低,其降低速率由 0.54% 逐渐升高至 19.25%,这是由于 pH 升高到 7.46 后,作为氧化亚铁硫杆菌营养底物的 Fe^{2+} 几乎全部被氧化为 Fe^{3+} ,并生成铁聚合物和黄铁矾沉淀,且当 pH 在弱碱性

条件下,氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌的活性不高^[9],随着 pH 的逐渐降低,两种菌的活性逐渐提高,一部分铁聚合物和黄铁矾沉淀溶解,pH 降低速率达到最高。随着生物沥滤的进行,污泥含固率逐渐升高,营养底物 Fe^{2+} 和 S 含量减少,pH 下降速率逐渐降低至 6.22%。反应进行 21 d 后,pH 降低至 1.96 后生物沥滤过程结束。

在图 2 中,对照组实验完成生物沥滤过程需要 21 d,而通入 H_2S 气体后能显著缩短生物沥滤的进程。通入 2 h H_2S 后,pH 上升至 7.00 左右保持不变,这是由于通入过量的 H_2S 会对污泥中的微生物有较大的毒害作用,能将污泥中的复合硫杆菌及大部分的微生物杀灭。通气 1.5 h 条件下,整个污泥生物沥滤时间缩短为 7 d,通气 1 h 的条件下,整个污泥生物沥滤时间缩短为 10 d,相对于对照组减少了 66.7% 和 52.4%。该现象表明在生物沥滤过程中,通入适量的 H_2S 会促进生物沥滤进程,大大缩短生物沥滤所需时间。这是因为通入强还原性的 H_2S 气体能将系统中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,其自身也被氧化为单质 S,生成的 Fe^{2+} 及 S 均为复合硫杆菌的营养底物,从而加速生物沥滤的进程。此外,生成的 S 颗粒被细胞外的一层类似蛋白质的多聚物包裹着,这些长链的多聚物对 S 颗粒的聚集沉淀有明显的负作用^[10],因此能更好地被复合硫杆菌吸收利用。

生物沥滤过程中 pH 与 H_2S 存在状态的交叉关系如图 3 所示。可以看出,通气 1.5 h 的条件下,第 1 次通气后 pH 变化不大,可能是由于污泥的缓冲能力较强所致,第 2 次及第 3 次通气 pH 分别升高了 0.81 和 0.7。通气 1 h 条件下,5 次通气后 pH 分别上升了 0.15、0.59、0.39、0.10、0.02。通入 H_2S 后,整个生物沥滤体系 pH 升高,这是由于 H_2S 进入污泥反应体系后,一部分与污泥中的金属氧化物反应生成金属硫化物或被其中所含的大量氧化物氧化为含硫氧化物^[11],一部分被水溶解,电离出 HS^- 和 S^{2-} , HS^- 和 S^{2-} 经过一系列的吸附解析、络合沉淀等作用在腐殖质中沉降下来,生成 OH^- ^[12]。此外,在通气过程中, HS^- 和氧气在复合硫杆菌的作用下生成单质 S 和 OH^- ^[10],以上都是导致 pH 上升的原因。在不同的初始 pH 条件下,通入 H_2S 后 pH 的变化幅度不同。初始 pH 越高,通入 H_2S 后,pH 的变化就越大。这是由于在 pH 较低时,污泥体系中的 H^+ 浓度较大,抑制 H_2S 的电离, HS^- 和 S^{2-} 的含量减少,对以上各反应产生抑制作用,因此,随着生物沥滤过程

pH 的降低,pH 上升幅度减小。

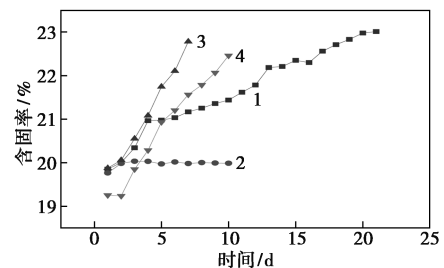


1—通气 1 h;2—通气 1.5 h;3—通气 2 h
a— H_2S 通入前;b— H_2S 高浓度期;c— H_2S 低浓度期;
d— H_2S 微量期

图 3 生物沥滤过程中 pH 与 H_2S 存在状态的交叉关系

2.2 含固率的变化

通 H_2S 的生物沥滤过程中含固率的变化如图 4 所示。在生物沥滤过程中,通入适量 H_2S 及其对照组污泥含固率都呈上升趋势。在对照组实验中,含固率由初始的 19.85% 增加到 23.01%,共用时 21 d,平均每天增加 0.15%。在通气 2 h 条件下,含固率几乎不变。通气 1.5 h 条件下含固率由初始的 19.88% 增加到 22.78%,用时 7 d,平均每天增加 0.41%。通气 1 h 条件下,含固率由初始的 19.26% 增加到 22.46%,用时 10 d,平均每天增加 0.32%。这是因为在通气条件下,整个生物沥滤过程中 H_2S 能还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} ,并生成 S 单质,均为复合硫杆菌的营养底物。营养底物的增加,会使复合硫杆菌活性增强,快速繁殖,替代原污泥中的微生物,将原微生物的胞内水释放出来变成自由水,从而增加含固率。此外,复合硫杆菌的快速繁殖加快了 pH 的降低速率, H^+ 的增加能够中和污泥颗粒表面的负电荷,污泥颗粒因表面不带电荷而不会互相排斥,有利于污泥聚沉和脱水^[13]。含固率的变化速率为通气 1.5 h>通气 1 h>对照组>通气 2 h。

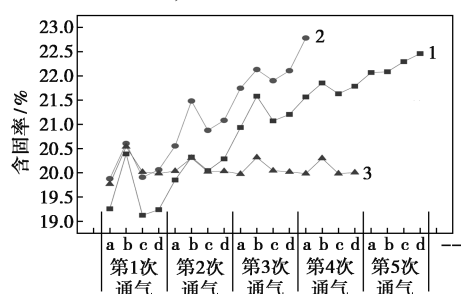


1—对照组;2—通气 2 h;3—通气 1.5 h;4—通气 1 h

图 4 通 H_2S 的生物沥滤过程中含固率的变化

生物沥滤过程中含固率与 H_2S 存在状态的交叉关系

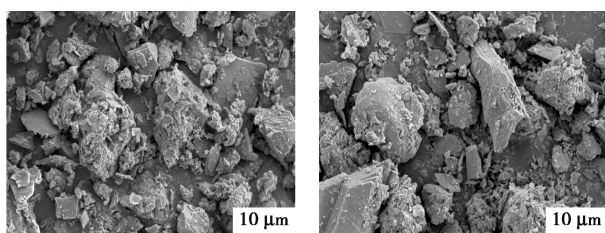
又关系见图 5。由图 5 可知,在通入 H_2S 的过程中,污泥含固率急剧增高。通气 2 h 条件下,每次通气后,含固率分别增加 0.77%、0.27%、0.34%、0.32%,但整体含固率增加不明显。通气 1.5 h 的条件下,每次通气后含固率分别增加 0.73%、0.93%、0.39%,但在 6 h 后会降低到正常水平,之后和对照组相似继续增加。通气 1 h 的条件下,每次通气后含固率分别增加 1.13%、0.47%、0.65%、0.29%、0.02%,与通气 1.5 h 相似,在 6 h 后会重新回到正常水平持续增加。这种现象出现的原因可能是:①反应器中的重金属和 H_2S 反应生成难溶的金属硫化物;②电离出的 HS^- 和 S^{2-} 经过一系列的吸附解析、络合沉淀等作用在腐殖质中沉降下来^[12];③通气时,有单质 S 的生成,导致含固率升高。通气结束 6 h 后,含固率较通气结束时降低,这是由于:①随着 pH 的降低,难溶的金属硫化物一部分溶解;②与腐殖质吸附的 HS^- 、 S^{2-} 及 H_2S 解吸,含固率降低;③在反应过程中,一部分 S 被消耗。



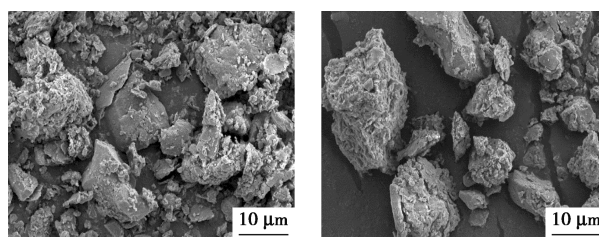
1—通气 1 h; 2—通气 1.5 h; 3—通气 2 h
a— H_2S 通入前; b— H_2S 高浓度期; c— H_2S 低浓度期;
d— H_2S 微量期

图 5 生物沥滤过程中含固率与 H_2S 存在状态的交叉关系

图 6 为生物沥滤过程中通气前后 SEM 图。由图 6 可知,生物沥滤过程中,在第 3 d 及第 5 d 通气后,污泥颗粒增大,结构发生了一定程度的改变,由原来疏松的形体变成比较紧实的块状体。研究表明,污泥脱水的难易主要受污泥颗粒的大小、结构等影响。污泥颗粒越大,结构越紧实,对水分子束缚力就越低,污泥也越容易脱水^[14]。这与本次实验结果相似,在通气后,污泥含固率有所增加。



(a) 第 3 d 通气前 (b) 第 3 d 通气后

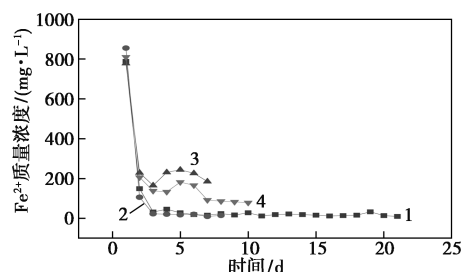


(c) 第 5 d 通气前 (d) 第 5 d 通气后

图 6 生物沥滤过程中通气前后 SEM 图

2.3 营养底物 Fe 含量的变化

生物沥滤过程中 Fe^{2+} 和 S^0 的氧化率和 pH 的变化被认为是微生物活性和生物沥滤效果好坏的重要评判指标^[15-16]。通 H_2S 的生物沥滤过程中 Fe^{2+} 质量浓度的变化见图 7。



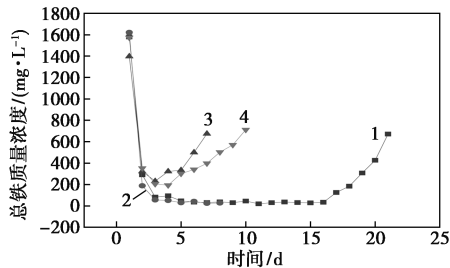
1—对照组; 2—通气 2 h; 3—通气 1.5 h; 4—通气 1 h

图 7 通 H_2S 的生物沥滤过程中 Fe^{2+} 质量浓度的变化

由图 7 可知,生物沥滤过程中,所有条件下 Fe^{2+} 质量浓度都是从 800 mg/L 左右在第 2 d 降低到较低的质量浓度。这是因为在反应系统中加入了 20% 的驯化污泥,硫杆菌活性较大,迅速将 Fe^{2+} 全部氧化,这与周立祥等^[7]的观点一致。

从图 7 可以看出,在生物沥滤过程结束时,对照组实验 Fe^{2+} 的质量浓度约为 15 mg/L; 通气 2 h 条件下, Fe^{2+} 质量浓度约为 15 mg/L; 通气 1.5 h 条件下, Fe^{2+} 质量浓度约为 200 mg/L; 通气 1 h 条件下, Fe^{2+} 质量浓度约为 80 mg/L。通气 2 h 的条件下,污泥中的复合硫杆菌均丧失活性,体系中的 Fe^{2+} 一部分被氧化,一部分被污泥中的腐殖质等吸附。在正常的生物沥滤过程中,最终 Fe^{2+} 质量浓度为通气 1.5 h > 通气 1 h > 通气 2 h ≈ 对照组。这可能是由于污泥中的腐殖质具有良好的多孔结构、较大的比表面积和离子交换容量,能够大量吸附 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} 。 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} 是通过分子间吸引力被腐殖质吸附的,结合力比较弱,吸附热较小^[12],因此会逐渐解吸,释放到溶液中,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,导致 Fe^{2+} 的最终质量浓度在通气 1.5 h 的条件下最高。

通 H₂S 的生物沥滤过程中总铁质量浓度的变化见图 8。



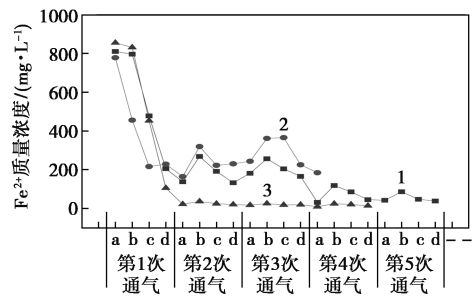
1—对照组;2—通气 2 h;3—通气 1.5 h;4—通气 1 h

图 8 通 H₂S 的生物沥滤过程中总铁质量浓度的变化

如图 8 所示,通气 2 h 条件下,总铁质量浓度从最初的 1 621 mg/L 降低至 25 mg/L,几乎接近于零。这是因为通入过量的 H₂S 会导致污泥中的微生物失活,体系中的铁会聚合或者被吸附在腐殖质中沉降,使得溶液中的铁含量逐渐减少接近于零。在生物沥滤正常运行的不同条件下,总铁含量都是先降后升。在对照组实验中,总铁质量浓度由最初的 1 579 mg/L 降低至 5 d 后的 30 mg/L,并在 15 d 后开始上升,在 21 d 上升到 672 mg/L。通气 1.5 h 条件下,总铁质量浓度最初为 1 397 mg/L,第 3 d 时降至最低,为 233 mg/L,然后开始上升,到第 7 d 时为 675 mg/L。通气 1 h 条件下,总铁由最初的 1 573 mg/L 降至第 4 d 的 94 mg/L,然后上升至反应结束时的 712 mg/L。在 pH 较高时,溶液中的 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺ 后,会进一步在水溶液中发生水解和聚合反应^[17],生成黄铁矾类物质,导致溶液中的铁含量减少。因此,上清液中总铁含量在短时间内急剧减少,随着生物沥滤反应的进行,pH 逐渐降低,黄铁矾类物质和 Fe 的聚合物逐渐溶解,总铁含量上升。在生物沥滤正常运行过程中,总铁质量浓度最低值通气 1.5 h>通气 1 h>通气 2 h≈对照组。这可能是由于 H₂S 电离出的 HS⁻ 和 S²⁻ 会破坏铁聚合物单体与污泥的聚沉作用导致在通气条件下总铁含量升高。

生物沥滤过程中 Fe²⁺ 质量浓度与 H₂S 存在状态的交叉关系见图 9。

由图 9 可知,通气 2 h 条件下,Fe²⁺ 的质量浓度逐渐降低至接近于零,并保持在接近于零的水平。这是由于通入过量的 H₂S 会导致污泥中的微生物失活,体系中的 Fe²⁺ 一部分被氧化,一部分被污泥吸附沉降,导致上清液中 Fe²⁺ 含量逐渐降低。通气



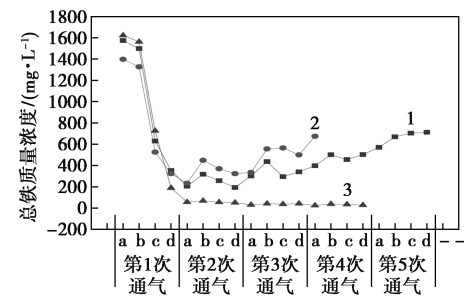
1—通气 1 h;2—通气 1.5 h;3—通气 2 h

a—H₂S 通入前;b—H₂S 高浓度期;c—H₂S 低浓度期;d—H₂S 微量期

图 9 生物沥滤过程中 Fe²⁺ 质量浓度与 H₂S 存在状态的交叉关系

1.5 h 条件下,Fe²⁺ 的含量在通气后会增加,在第 3 d 通气后,Fe²⁺ 质量浓度上升了 155 mg/L,在第 5 d 通气后,Fe²⁺ 质量浓度上升了 118 mg/L。通气 1 h 条件下,通气后 Fe²⁺ 质量浓度依次上升了 4、131、75、69、44 mg/L。结果表明,在通气后 Fe²⁺ 含量上升,是因为 H₂S 具有强还原性,会将溶液中的 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,使 Fe²⁺ 含量增加。此外,由图 9 可知,随着生物沥滤过程的进行,Fe²⁺ 含量上升幅度逐渐减小,出现这种现象是因为随着生物沥滤的进行,pH 降低,H⁺ 浓度升高,会抑制 H₂S 的吸收和电解,导致 Fe³⁺ 还原量逐渐减少。

生物沥滤过程中总铁与 H₂S 存在状态的交叉关系见图 10。



1—通气 1 h;2—通气 1.5 h;3—通气 2 h

a—H₂S 通入前;b—H₂S 高浓度期;c—H₂S 低浓度期;d—H₂S 微量期

图 10 生物沥滤过程中总铁与 H₂S 存在状态的交叉关系

从图 10 可知,通气 2 h 的条件下,总铁质量浓度从最初的 1 621 mg/L 降低至 25 mg/L,几乎接近于零,在之后的反应中,总铁质量浓度几乎不变。这是由于通入过量的 H₂S 会导致污泥中的微生物失活,体系中的铁会聚合或者被吸附在腐殖质中沉降,

使得溶液中的铁含量逐渐减少接近于零。在生物沥滤正常运行的不同条件下,上清液中总铁质量浓度变化总趋势都是先降后升。通气 1.5 h 的条件下,通气后总铁质量浓度依次上升了 -70、216 和 221 mg/L。通气 1 h 条件下,通气后总铁质量浓度依次上升了 -75、112、135、104、98 mg/L。在通气第 1 d 时,上清液中总铁含量降低,这是由于溶液中 Fe^{3+} 含量较高,通入 H_2S 后,电离出的 S^{2-} 会与溶液中的铁结合生成硫化物沉淀,致使总铁含量降低。在随后的通气过程中,上清液的总铁含量升高。这种现象表明,在生物沥滤过程中会生成黄铁矾等铁聚合物,通入 H_2S 后电离出的 HS^- 和 S^{2-} 会破坏铁聚合物单体与污泥的聚沉作用,使铁重新进入溶液中,从而使总铁含量升高。

生物沥滤过程中通气前后 XRD 图见图 11。

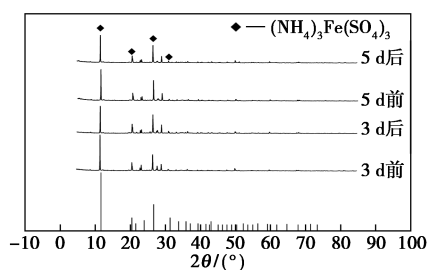


图 11 生物沥滤过程中通气前后 XRD 图

图 11 为通入 H_2S 条件下,生物沥滤过程中第 3 d 和第 5 d 通气前后污泥的 XRD 谱图。由图 11 可知,在 11.6° 、 20.4° 、 26.7° 、 31.4° 位置处分别有 $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 的 4 个特征峰。在 4 个污泥样品的谱图中,峰形和峰位置未发生明显变化,无新峰生成,说明污泥的晶体结构在生物沥滤过程中没有发生明显的变化。但从图可看出,在第 3 d 和第 5 d 通入 H_2S 前,代表黄铁矾类物质的 4 个特征峰分别高于第 3 d 和第 5 d 通气后,说明在通入 H_2S 后,会破坏污泥中黄铁矾类物质,使铁重新溶入上清液中,致使液体中总铁含量上升,这与本实验现象相符。

2.4 营养元素和重金属含量的变化

通过 EDS 分析了 1.5 h 通气条件下,生物沥滤第 3 d 和第 5 d 通气前后污泥中几种营养元素和重金属的含量变化,结果见图 12 和表 1。污泥主要由 C 和一些无机化合物组成^[18]。

在通气第 3 d 和第 5 d 前,S 重量百分比分别为 2.93% 和 0.26%,通气结束后,S 重量百分比为 12.53% 和 1.16%,分别增长了 9.6% 和 0.9%。此结果说明污泥中的腐殖质能够吸附 H_2S 、水解生成

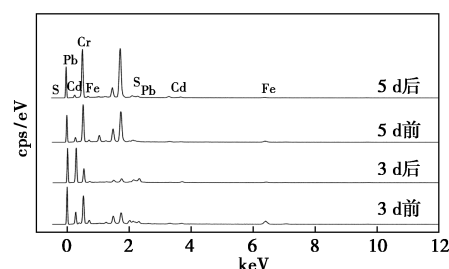


图 12 生物沥滤协同处理 H_2S 过程中 EDS 谱图变化

表 1 生物沥滤协同处理 H_2S 过程中元素含量的变化%

样品	S	Fe	N	P	O	Pb
3 d 通气前	2.93	32.25	4.16	4.22	55.87	0
3 d 通气后	12.53	17.01	1.70	2.04	65.52	0.13
5 d 通气前	0.26	15.91	1.40	1.31	78.04	2.15
5 d 通气后	1.16	5.97	0.50	0.13	86.35	3.88

样品	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
3 d 通气前	0.37	0.09	0	0	0.11
3 d 通气后	0.75	0.12	0	0.16	0.04
5 d 通气前	0.38	0.13	0.19	0	0.23
5 d 通气后	1.67	0.26	0	0	0.09

HS^- 及 S^{2-} 而使沉降在污泥中的 S 含量增多。其次在第 3 d 通气后 S 含量的增量远大于第 5 d 通气后 S 含量的增量。这种现象表明在 pH 较低条件下,能大幅抑制 H_2S 的电离, HS^- 和 S^{2-} 含量减少,吸附 S 含量也减少。由结果可以看出,Fe 含量在通气前分别为 32.25% 和 15.91%,通气后变为 17.01% 和 5.97%,含量减少。这可能是由于通入 H_2S 后,电离出的 HS^- 和 S^{2-} 会破坏铁聚合物单体与污泥的聚沉作用,导致污泥中的 Fe 重新溶入溶液中,这与上述实验检测结果相似。此外,第 3 d 通气前 Pb、Cr、Cd 重量百分比为 0、0.37%、0.09%,通气后增加为 0.13%、0.75%、0.12%。第 5 d 通气前 Pb、Cr、Cd 重量百分比为 2.15%、0.38%、0.13%,通气后增加为 3.88%、1.67%、0.26%。结果说明在通气后,溶液中的重金属会与 S^{2-} 生成硫化物沉淀。生成的硫化物会通过直接浸出、间接浸出、协作浸出 3 种机制溶解^[19-20] 而不影响最终污泥重金属去除的效果。

3 结论

(1) 不同通气条件对生物沥滤效果有不同的影响。通气 2 h 条件下,生物沥滤反应无法进行,通气

1 h 和通气 1.5 h 对生物沥滤进程有促进作用。

(2) 不通气条件下, 生物沥滤完成时间不同, 通气 1.5 h 完成生物沥滤需 7 d, 通气 1 h 完成生物沥滤需 10 d。

(3) 不同通气条件下, 污泥含固率升高速率和反应结束时铁含量不同。通气 1.5 h 时, 含固率平均升高速率最大, 达到 0.41%; Fe^{2+} 质量浓度最高, 为 200 mg/L; 过程中总铁质量浓度最低, 为 233 mg/L。均优于其他通气条件。

(4) 反应器通气后, 污泥中 S 和重金属含量增加, Fe 含量减少, 且随着 pH 降低变化幅度会降低。

参考文献

- [1] Liu F, Zhou L, Zhou J, *et al.* Improvement of sludge dewaterability and removal of sludge-borne metals by bioleaching at optimum pH [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221/222 (30): 170-177.
- [2] 边耀至, 郑雄. 城市污水处理厂污泥的处理与处置分析[J]. *环境与发展*, 2019, 31(1): 84, 86.
- [3] 刘雪梅, 王宇航, 万娟娟, 等. 生物处理一体化装置在处理恶臭气体中的应用[J]. *现代化工*, 2017, 37(6): 166-169.
- [4] 刘建伟, 马文林, 黄力华. 城市污水处理厂除臭生物滤池运行效果及影响因素研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(12): 4-8.
- [5] 闫瑾. 生物淋滤法去除污泥中重金属的工艺参数优选研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [6] Son H J, Lee J H. H_2S removal with an immobilized cell hybrid reactor[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(6): 2197-2203.
- [7] 周立祥, 王良梅. 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.
- [8] 孙津鸿, 张书廷, 姚艳. 活性污泥缓冲性能研究[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(1): 199-202.
- [9] 沈镭, 张太平, 贾晓珊. 利用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌去除污泥中重金属的研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2005, 44(2): 111-115.
- [10] 王庭. 硫化物生物氧化为单质硫的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [11] 李志章. 生物法再生铁离子溶液脱除气体中硫化氢的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [12] 夏芳芳. 垃圾生物覆盖土对填埋气中 H_2S 的净化作用及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [13] 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.
- [14] Deneux Mustin S, Lartiges B S, Villemin G, *et al.* Ferric chloride and lime conditioning of activated sludges: An electron microscopic study on resin-embedded samples [J]. *Water Research*, 2001, 35(12): 3018-3024.
- [15] 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]. *Environmental Technology*, 2005, 26(3): 277-284.
- [16] Fang D, Zhou L X. Effect of sludge dissolved organic matter on oxidation of ferrous iron and sulfur by acidithiobacillus ferrooxidans and acidithiobacillus thiooxidans [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2006, 171(1-4): 81-94.
- [17] 宋兴伟, 周立祥. 生物沥浸处理对城市污泥脱水性能的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 2012-2017.
- [18] 甘莉, 刘贺琴, 王清萍, 等. 氧化亚铁硫杆菌生物浸出污泥中的重金属离子[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10): 2617-2623.
- [19] 石超宏. 嗜酸性细菌生物浸出污泥重金属同时改善脱水性能方法及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [20] 向少云. 生物沥滤法对城市污泥中重金属去除及其对污泥脱水性能影响的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017. ■
- [36] Ren M, Sun Y, Xing H, *et al.* Magnetically separable $Fe_3O_4@C/BiOBr$ heterojunction for the enhanced visible light-driven photocatalytic performance [J]. *J Nanopart Res*, 2018, 20(10): 268.
- [37] Chen R, Wang H, Wu H, *et al.* $SrTiO_3/BiOI$ heterostructure: Interfacial charge separation, enhanced photocatalytic activity, and reaction mechanism [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(4): 710-718.
- [38] Zhang G, Lin B, Qiu Y, *et al.* Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation by immobilizing CdSe nanocrystals on ZnCr-layered double hydroxide nanosheets [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(14): 4758-4765.
- [39] Adán C, Carbajo J, Bahamonde A, *et al.* Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO_2 and Fe-doped TiO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2009, 143(3-4): 247-252.
- [40] Wu K, Gunaratne A, Gan R, *et al.* Relationships between cooking properties and physicochemical properties in brown and white rice [J]. *Starch-Starke*, 2017, 70(5-6): 1700167.
- [41] Lan Z A, Zhang G G, Wang X C. A facile synthesis of Br-modified $g-C_3N_4$ semiconductors for photoredox water splitting [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 192: 116-125.
- [42] Feng G, Shu F W, Song C F, *et al.* Synthesis and luminescence properties of SnO_2 nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 372(3-4): 451-454.
- [43] Lei P, Chen C, Yang J, *et al.* Degradation of dye pollutants by immobilized polyoxometalate with H_2O_2 under visible-light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8466-8474.
- [44] Guan Q, Khan S, Wang Z, *et al.* The preparation, characterization of TiO_{2-x}/Ag_3PO_4 heterojunctions with enhanced photocatalytic visible-light performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 852: 156947. ■

(上接第 248 页)