

宋永伟,周立祥,刘奋武. 2012. 生物沥浸对精对苯二甲酸化工污泥脱水性能的提高及其重金属脱除效果[J]. 环境科学学报, 32(10): 2455-2460
Song Y W, Zhou L X, Liu F W. 2012. Removal of heavy metals and dewaterability of pure terephthalic acid sludge facilitated by bioleaching[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(10): 2455-2460

生物沥浸对精对苯二甲酸化工污泥脱水性能的提高及其重金属脱除效果

宋永伟,周立祥*,刘奋武

南京农业大学资源与环境科学学院环境工程系,南京 210095

收稿日期:2011-12-13 修回日期:2012-02-20 录用日期:2012-03-05

摘要:通过摇瓶培养试验研究了生物沥浸处理对精对苯二甲酸(PTA)化工污泥脱水性能和重金属去除效果的影响.研究表明,PTA 污泥经生物沥浸后脱水效果得到了较好的改善,且营养剂最佳投加量为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 经生物沥浸 2 d 后污泥的 pH 从 7.37 下降到 2.29,比阻从 $62.64 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $2.36 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$,降低了 96.23%. 在最佳处理条件下对该化工污泥进行多批次生物沥浸中试试验,并对沥浸后污泥采用厢式压滤机脱水.结果表明,经生物沥浸处理后污泥静置 24 h,污泥沉降率可从 2% 提高到 33%,厢式压滤脱水后泥饼含水率下降到 45.9%,与对照相比,污泥体积减少了 91.1%. 泥饼中 Cu、Cd、Pb、Zn、Co 的去除率分别为 95.15%、85.20%、42.11%、82.59% 和 64.42%;滤液中 COD 和氨态氮去除率分别为 42.82% 和 74.98%. 可见,生物沥浸法不仅能够较好地改善化工污泥的脱水性能,还能脱除污泥中的重金属.这对生物沥浸技术在 PTA 化工污泥上的应用和推广具有重要意义.

关键词:化工污泥;生物沥浸;脱水性能;重金属;厢式压滤机

文章编号:0253-2468(2012)10-2455-06 中图分类号:X703 文献标识码:A

Removal of heavy metals and dewaterability of pure terephthalic acid sludge facilitated by bioleaching

SONG Yongwei, ZHOU Lixiang*, LIU Fenwu

Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095

Received 13 December 2011; received in revised form 20 February 2012; accepted 5 March 2012

Abstract: Removal of heavy metals and dewaterability effect of pure terephthalic acid sludge during bioleaching were investigated through batch flask experiments. Results showed that the dewaterability of chemical sludge was improved after bioleaching. The optimum dosage of microbial nutritional substance was $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Under this condition, the pH in the sludge system declined from 7.37 to 2.29, and the specific resistance to filtration (SRF) value decreased from $62.64 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $2.36 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ after 2 days of bioleaching. The waste bioleached sludge was collected and dewatered by chamber filter press after multi-batch experiments under the optimum operation conditions. It was found that the 24h sedimentation rate of sludge was improved from 2% to 33% after the third batch of bioleaching process. The moisture of dewatered sludge was reduced to 45.9% by chamber filter press, and the sludge volume reduced 91.1% compared with the control. The removal efficiency of Cu, Cd, Pb, Zn and Co in sludge cake were 95.15%, 85.20%, 42.11%, 82.59% and 64.42%, respectively. At the same time, the removal rate of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ in filtrate was 42.82% and 74.98% after sludge dewatering. It is obvious that the bioleaching technology could not only improve the dewaterability of chemical industry sludge but also remove the heavy metals to some extent. This study has a significant implication for the bioleaching method application and promotion in the chemical industry field.

Keywords: pure terephthalic acid sludge; bioleaching; dewaterability; heavy metals; chamber filter press

1 引言(Introduction)

生物沥浸法是一种可以去除污泥固相中重金

属,同时可以使污泥沉降性和脱水性得到明显改善的一种污泥处理新技术(Zhou *et al.*, 2005; Tyagi *et al.*, 1998; 周立祥等, 2004a; 王电站等, 2006). 课

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21177051); 国家高技术研究发展计划(No. 2009AA06Z317)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21177051) and the National High Technology Research and Development Program (No. 2009AA06Z317)

作者简介: 宋永伟(1984—), 男, 博士研究生, E-mail: syw1984888@sina.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

Biography: SONG Yongwei(1984—), male, Ph. D. candidate, E-mail: syw1984888@sina.com; * Corresponding author, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

课题组曾研究发现,制革污泥和城市污泥经过生物沥浸后比阻值下降 80% 以上,污泥可在不添加任何絮凝剂的条件下,直接厢式压滤脱水至含水率 60% 以下(陈浩等,2007;宋兴伟等,2008),这对大幅度减少污泥产量和有效解决污泥后续处置问题提供了非常好的途径.精对苯二甲酸(Pure Terephthalic Acid,PTA)是生产聚酯最重要的原料,而聚酯纤维(涤纶)是合成纤维最主要的品种,在世界合成纤维总产量中占将近 80% 的比例(吴剑平,2006).然而生产 PTA 的企业在处理 PTA 生产废水中产生了大量的 PTA 污泥.据课题组对多个 PTA 生产企业的实地调查,发现该类 PTA 生产废水多采用普通活性污泥法处理,二沉污泥直接加 PAM 后带式或离心脱水.该类脱水污泥的主要特征是干基有机质含量高(85% 以上)、含水率高(接近 90%),并含有多种重金属尤其是 Co 及与 PTA 相关的有机污染物.若对此类污泥直接进行焚烧处理,则会由于水分较高,导致成本高昂,因此,应设法对该污泥深度脱水,去除有害物质,这对污泥的后续处置十分重要.为此,本文通过摇瓶试验,研究不同处理下生物沥浸对高有机质的 PTA 化工污泥脱水性能(用比阻 γ 表征)的影响,在最佳处理条件下进行规模为 2 m³ 的批次中试研究,并用厢式压滤机进行压滤脱水,以期生物沥浸技术在 PTA 化工污泥上的应用提供科学依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 供试污泥和接种物的制备

供试污泥:污泥采自宁波三菱化学有限公司,该公司创立于 2005 年 4 月,主要生产精对苯二甲酸(PTA),年生产能力为 60 万 t. 现行污水处理流程为:污水→曝气池→沉淀池→排水.沉淀池污泥加 PAM 后离心脱水,脱水污泥含水率一般在 90% 左右.供试污泥为沉淀池液态污泥,其基本理化性质见表 1.

表 1 供试污泥的基本理化性质(以干物质计)

pH 值	含固率	有机质	比阻 /(m·kg ⁻¹)
7.37	1.13%	86.88%	62.64 × 10 ¹²

接种物的制备:利用本课题组以前分离得到的 2 株硫杆菌和数株耐酸性异养菌,各自在专有培养

基中培养扩繁(置于 28 °C 往复式摇床中 180 r·min⁻¹ 下扩大培养,直至菌体细胞数量达约 10⁸ 个·mL⁻¹).然后将培养液混合,吸取 15 mL 混合菌液到 135 mL 新鲜供试污泥中培养,直至菌体细胞数量达约 10⁸ 个·mL⁻¹,再吸取 15 mL 此污泥到 135 mL 新鲜供试污泥中,如此重复两次,所得驯化污泥即为接种物.

2.2 生物沥浸试验

分别在一系列 250 mL 三角瓶中加入 135 mL 供试污泥,进行加入或不加营养剂(主要含 N、P、Mg、S、有机酸、维生素等)及接种物的 5 个处理,具体设计如下:①10 g·L⁻¹ 营养剂 + 接种;②5 g·L⁻¹ 营养剂 + 接种;③3 g·L⁻¹ 营养剂 + 接种;④仅接种;⑤仅加 5 g·L⁻¹ 营养剂.接种物按污泥量的 10% 加入.三角瓶置于 28 °C 往复式摇床中(180 r·min⁻¹) 振荡培养,每天定时测定 pH 值和污泥比阻 γ .

2.3 生物沥浸中试脱水试验

根据生物沥浸试验结果选择化工污泥最佳试验条件,采用总容积为 2000 L 的不锈钢结构生物沥浸反应器(圆柱体,配备曝气系统)进行中试研究.反应器启动时,倒入 1600 L 新鲜污泥,加入 200 L 复合菌群及所需营养剂(按 5 g·L⁻¹ 加入)(周立祥等,2004b),在曝气条件下进行生物沥浸,反应时间控制为 2 d.沥浸结束后用气动隔膜泵抽取 1200 L 污泥至厢式压滤机进行压滤脱水(型号:XAGZ5/800-U,过滤面积为 5 m²,过滤压力为 0.8 MPa,进泥时间为 1.5 h,保压时间为 1 h),测定污泥饼含水率.剩余 600 L 作为下一批的接种污泥进行回流.以此类推分别进行第 2 批、第 3 批生物沥浸及污泥脱水试验.待第 3 批生物沥浸结束后,测定污泥沉降率、泥饼重金属含量(Cu、Cd、Pb、Zn、Co)及压滤出水性质(COD 和氨态氮),同时以原始污泥指标作为对照进行比较.

2.4 测定方法

污泥沉降率按文献(王电站等,2006)方法测定;污泥比阻的测定按文献(周立祥,2007;陈花果等,1996)方法进行;采用 pHS-3C 精密 pH 计测定污泥的 pH 值;污泥的含固率和有机质分别采用 105 °C 烘干法和 600 °C 灼烧法测定;污泥中 Cu、Cd、Pb、Zn、Co 采用硝酸-氢氟酸-高氯酸消煮并用原子吸收分光光度计(WFX-130 型或 GTA120/AA240Z)测定;压滤出水中 COD 和氨态氮分别采用重铬酸钾法和蒸馏法测定.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 不同处理 pH 和比阻 γ 的变化趋势

从图 1 可以看出,随着沥浸时间的延长,不同处理下 pH 的变化趋势也有所不同. 处理 1、2、3 的 pH 呈迅速减小的趋势并在 48 h 后基本稳定,从初始值 5 左右分别下降到 2.06、2.29、3.02. 说明添加营养剂并接种处理能较快地降低污泥 pH 值,而且加入量越多,pH 下降的越快. 而处理 4 的 pH 在 24 h 后才开始逐渐减小,且变化幅度较小,经沥浸 72 h 后下降到 4.64,分析可能的原因是虽然该处理未添加营养剂,但接种污泥在驯化后可能存在少量未被微生物完全利用的营养剂,从而使得体系 pH 有所下降. 与前 4 个处理相比,处理 5 效果最差,沥浸前后 pH 没有明显变化,可见,单靠营养剂本身的作用不足以使得体系 pH 明显下降.

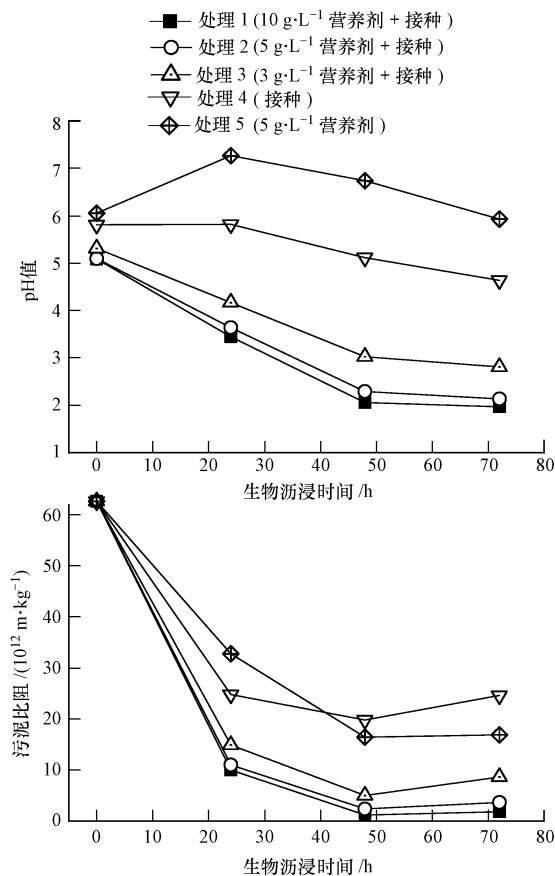


图 1 不同处理 pH 和比阻 γ 的变化

Fig.1 The change of pH and SRF by different treatments during bioleaching

从污泥比阻来看,各处理经过 24 h 生物沥浸后都明显下降,并在 48 h 时下降到最低值,其中处理 1、2、3 尤为明显. 总体上看,污泥比阻的变化与 pH

的变化有明显的一致性,pH 越低则污泥比阻越小. 这是生物酸化作用的结果,污泥颗粒表面带负电荷 (Zeta 电位通常在 $-15 \sim -30$ mV) 而相互排斥,而生物沥浸会导致 pH 的降低, H^+ 浓度的升高部分中和了污泥颗粒表面的负电荷,使其趋于近中性 (pH 为 2.8 左右时,Zeta 电位为 0 mV (Citeau *et al*, 2011)),从而使得污泥颗粒间相互排斥性明显降低而有利于脱水,表现出污泥比阻值明显下降. 但研究也发现随着生物沥浸的继续,在 72 h 时各处理的 pH 仍有所下降,而比阻值不再下降反而有所回升,虽然增加幅度不大. 分析认为这是胞外聚合物 (EPS) 的变化引起的,在 24 h 时污泥生物沥浸体系中微生物已经由活性污泥中异养菌组成的菌体胶团转变成嗜酸性自养菌为主并有少量耐酸性异养菌组成的群落结构. EPS 亲水性一般都很强,而自养菌产生的 EPS 要比异养菌低得多,这可能是生物沥浸后污泥更容易脱水的原因之一. 但随着沥浸时间的延长,在外加能源物质消耗殆尽的情况下,以分解污泥中有机物作为能源物质的嗜酸性异养菌开始继续繁殖,从而取代自养菌成为菌群的主体,此时异养菌分泌的 EPS 也开始增多,过量的 EPS 反而会使污泥脱水性能变差. 从总体上看,最佳生物沥浸时间为 2 d. 营养剂 + 接种处理能显著降低污泥比阻,但营养剂添加越多,比阻下降趋势并不明显,因此,选择其最佳投加量为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 此时,经生物沥浸 2 d 后污泥比阻下降到 $2.36 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$,与原始污泥相比降低了 96.23%,从难脱水类别转变成中等脱水类别 ($1 \sim 4 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$) (陈花果等, 1996),较好地改善了污泥脱水性能.

3.2 沥浸污泥与原始污泥沉降性能比较

图 2 比较了原始污泥与生物沥浸污泥自然沉降

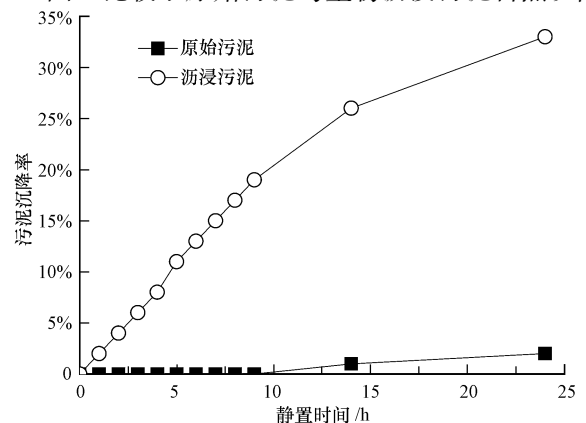


图 2 污泥沉降率与沉降时间的关系

Fig.2 Relationship between the efficiency and sedimentation time

的差异.从图中可以看出,在前 10 h,原始污泥几乎不沉降,而沥浸污泥沉降率呈直线上升趋势,沉降率分别为 0 和 19%.随着时间的继续延长,原始污泥略有沉降,但增加幅度很小,在 24 h 沉降率只有 2%,而沥浸污泥沉降率此时逐渐上升至 33%,相对原始污泥提高了 31%.可见,生物沥浸法处理化工污泥,具有明显的减容效果.

3.3 中试脱水试验

本次中试试验是在实验室研究基础上,在最佳生物沥浸条件下通过厢式压滤机压滤脱水的应用,进一步验证实验结果,以期为化工污泥生物沥浸的工程应用提供参考.

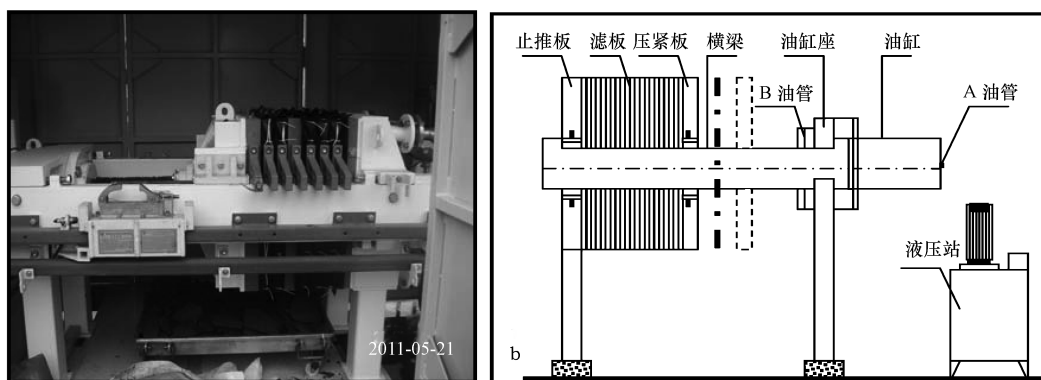


图 3 厢式压滤机实物图 (a) 及原理图 (b)

Fig. 3 Physical (a) and schematic (b) pictures of chamber filter press

3.3.2 不同批次下化工污泥生物沥浸脱水效果

图 4 列出了化工污泥不同生物沥浸批次下压滤脱水后泥饼含水率的变化情况,并以原始污泥直接压滤泥饼作为对照进行比较.从图中可以看出,未经生

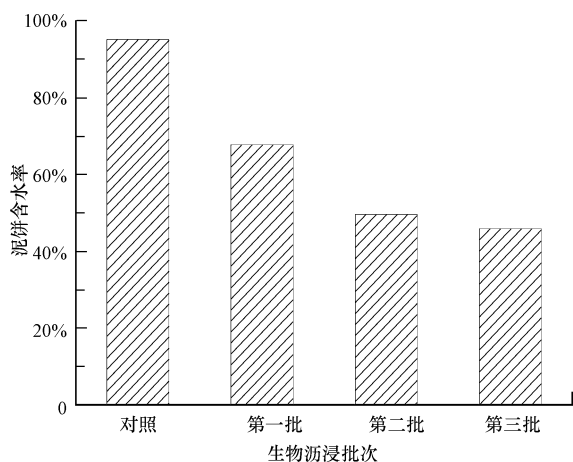


图 4 化工污泥不同生物沥浸批次下泥饼含水率

Fig. 4 Moisture content of bioleached chemical sludge cakes at different batches

3.3.1 厢式压滤机构造及工作原理 厢式压滤机主要由止推板(固定滤板)、压紧板(活动滤板)、滤板和滤框、横梁(扁铁架)、过滤介质(滤布等)、压紧装置、集液槽等组成(图 3).交替排列的滤板和滤框构成一组滤室.滤板的表面有沟槽,其凸出部位用以支撑滤布.滤框和滤板的边角上有通孔,组装后构成完整的通道,能通入悬浮液、洗涤水和引出滤液.板、框两侧各有把手支托在横梁上,由压紧装置压紧板、框.板、框之间的滤布起密封垫片的作用.由供料泵将污泥压入滤室,在滤布上形成滤渣,直至充满滤室.滤液穿过滤布并沿滤板沟槽流至厢式边角通道,集中排出.

物沥浸处理的原始污泥压滤脱水效果较差(几乎不成泥饼,厢式打开后成糊状黏贴在滤布上),含水率仍高达 95.2%,和一般较浓的浓缩污泥相当.而经生物沥浸处理后,污泥脱水效果明显好转,各批次沥浸结束后压滤泥饼含水率分别下降到 67.8%、49.6% 和 45.9%,并逐渐趋于稳定.与对照相比,污泥体积分别减少了 85.1%、90.5% 和 91.1%,达到了污泥明显减量化的目的.从图中还可以看出,与第 2、3 批次相比,在相同沥浸时间下(2 d),第 1 批次污泥生物沥浸结束后泥饼含水率高出了约 20%,这主要是因为接种污泥中的复合菌群对化工污泥需要一个适应的过程,微生物的代谢和增殖能力相对缓慢,对添加能源物质的氧化能力相对较弱,产 H^+ 量较少,使得污泥 pH 下降较慢,污泥颗粒表面仍呈负电荷而相互排斥,从而不利于脱水.

3.3.3 化工污泥生物沥浸前后各项指标的变化

污泥中重金属的溶解主要受系统 pH 值及氧化程度 (ORP) 的影响,在微生物存在的情况下,当 pH 值降低到一定程度或者 ORP 升高到一定值时,重金属会

溶解到液相中(Couillard *et al.*, 1994a). 生物沥浸法不仅可有效地去除污泥中的重金属,且与无机酸溶解法相比,耗酸量可节约 80% (Couillard *et al.*, 1994b).

从表 2 可见,经过生物沥浸处理后污泥有机质含量变化较小,考虑到化工污泥成分的复杂性,土地利用存在一定的风险,但高有机质、低水分污泥的热值较高,为其焚烧提供了优势条件,减少了焚烧辅料的利用,降低了运行成本. 同时,污泥中主要元素 Cu、Cd、Pb、Zn、Co 的含量都有不同程度的降低. 其中,生物沥浸对污泥中 Cu、Cd、Zn、Co 起到了

较好的脱除效果,去除率分别达到 95.15%、85.20%、82.59% 和 64.42%. 说明这 4 种元素对 pH 较为敏感,去除相对容易,只要降低污泥的 pH 到一定水平,就可以较好地浸出. Pb 的沥滤效率比较低,去除率只有 42.11%,这可能是由于随着沥滤时间的推移,pH 逐渐下降,溶液中已溶出的部分 Pb 又重新与 SO_4^{2-} 结合产生沉淀(Veeken *et al.*, 1999). 对压滤出水进行监测发现,原始污泥压滤出水中 COD 和氨态氮值均较低,但经生物沥浸后,该两指标仍取得了很好的去除效果,去除率分别为 42.82% 和 74.98%.

表 2 生物沥浸前后各指标的变化

Table 2 The change of various indicators before and after bioleaching

污泥	有机质	泥饼重金属含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					COD /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨态氮 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
		Cu	Cd	Pb	Zn	Co		
原始污泥	86.88%	210.1	5.34	222.3	390.5	1800.9	170.7	357.9
沥浸污泥	78.53%	10.2	0.79	128.7	68	640.7	97.6	89.6

4 结论(Conclusions)

1) PTA 化工污泥经生物沥浸后脱水效果得到了较好的改善,且营养剂最佳投加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 此时,生物沥浸 2 d 后污泥 pH 从 7.37 下降到 2.29,比阻从 $62.64 \times 10^{12}\text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $2.36 \times 10^{12}\text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$,降低了 96.23%.

2) 最佳处理条件下经生物沥浸后,污泥沉淀率从 2% 提高到 33% (静置 24 h),厢式压滤脱水后泥饼含水率下降到 45.9%,与对照相比,污泥体积减少了 91.1%.

3) 对生物沥浸后污泥泥饼和滤液进行监测发现,泥饼中 Cu、Cd、Pb、Zn、Co 的含量都有不同程度的降低,去除率分别为 95.15%、85.20%、42.11%、82.59% 和 64.42%;滤液中 COD 和氨态氮去除率分别为 42.82% 和 74.98%.

责任作者简介:周立祥(1965—),教授,博士生导师,主要从事固体废物处理处置与资源化、环境微生物、环境化学及矿物等方面研究. E-mail: lxzhou@njau.edu.cn.

参考文献(References):

陈浩,周立祥,李超. 2007. 空气提升式反应器处理制革污泥的中试研究[J]. 环境科学, 28(9): 2046-2051
Chen H, Zhou L X, Li C. 2007. Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching in air lift reactor: A pilot study [J]. Environmental Science, 28(9): 2046-2051 (in Chinese)

陈花果,伍素兰. 1996. 提高石油化工污泥脱水性能试验研究[J]. 西安地质学院学报, 18(3): 100-105
Chen H G, Wu S L. 1996. Study of improving of dehydration of petrochemical sludge[J]. Journal of Xi'an Geology College, 8(3): 100-105 (in Chinese)
Citeau M, Larue O, Vorobiev. 2011. Influence of salt, pH and polyelectrolyte on the pressure electro-dewatering of sewage sludge [J]. Water Research, 45: 2167-2180
Couillard D, Chartier M, Mercier G. 1994a. Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals (Cu and Zn) from anaerobic sludge[J]. Environ Pollut, 85:175-184
Couillard D, Mercier G. 1994b. An economic evaluation of biological removal of heavy metals from wastewater sludge[J]. Water Environment Research, 66: 32-39
宋兴伟,周立祥. 2008. 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, 28(10): 2012-2017
Song X W, Zhou L X. 2008. The influence of bioleaching on dewaterability of municipal sewage sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(10): 2012-2017 (in Chinese)
Tyagi R D, Sreekrishnan T R, Blais J F, *et al.* 1998. Effect of dissolved oxygen on sludge acidification during the SSDML process [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 102: 139-155
王电站,周立祥,何锋. 2006. 生物淋滤法提高制革污泥脱水性能的研究[J]. 中国环境科学, 26(1): 67-71
Wang D Z, Zhou L X, He F. 2006. Studies on the enhancement of dehydration property of tannery sludge by bioleaching technique [J]. China Environmental Science, 26(1): 67-71 (in Chinese)
吴剑平. 2006. 亚洲合成纤维原料市场[J]. 国际化工信息, 4: 9-12
Wu J P. 2006. Asian synthetic fiber raw material changes in the market for 10 years [J]. Global Chemical Information, 4: 9-12 (in Chinese)

- Veeken A H M, Hamelers H V M. 1999. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids [J]. *Water Science Technology*, 40(1):129-136
- Zhou L X, Fang D, Wang S M, *et al.* 2005. Bioleaching of Cr from tannery sludge; the effects of initial acid addition and recycling of acidified bioleached sludge [J]. *Environmental Technology*, 26: 277-284
- 周立祥,周顺桂,王世梅,等. 2004a. 制革污泥中铬的生物脱除及其对污泥的调理作用[J]. *环境科学学报*, 24(6): 1014-1020
- Zhou L X, Zhou S G, Wang S M, *et al.* 2004a. Cr removal and improving the settling and dehydrating capability from tannery sludge simultaneously through bioleaching approach [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 24(6): 1014-1020 (in Chinese)
- 周立祥,方迪,周顺桂,等. 2004b. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. *环境科学*, 25(1): 62-66
- Zhou L X, Fang D, Zhou S G, *et al.* 2004b. Removal of Cr from tannery sludge by acidophilic thiobacilli [J]. *Environmental Science*, 25(1): 62-66 (in Chinese)
- 周立祥. 2007. 固体废弃物处理处置与资源化[M]. 北京: 中国农业出版社. 120-130
- Zhou L X. 2007. *Treatment, Disposal and Recycling of Solid Waste* [M]. Beijing: China Agriculture Press. 120-130 (in Chinese)