

生物沥浸法去除畜禽粪便中重金属的影响因素研究

杨慧敏^{1,2}, 李明华³, 王凯军², 常丽春⁴ (1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 3. 申克(天津)工业技术有限公司北京办事处, 北京 100004; 4. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要: 研究了粪液固体浓度和硫细菌混合菌液接种量对猪粪中重金属生物沥浸的影响。结果表明, 猪粪固体浓度越低, 重金属沥浸周期越短, 沥浸效果越好。从沥浸效果和经济效益 2 方面综合考虑, 固体质量浓度采用 $70 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 较为合适。接种量也是影响生物沥浸的重要因素, 试验结果表明, 接种量越大, 生物沥浸速度越快, 但接种量小的粪样只需适当延长沥浸时间即可达到较高的重金属去除效果, 2% 接种量的猪粪沥浸 14 d 时, Cu、Zn 和 Cd 沥出率可分别达到 76.9%、75.2% 和 47.8%。从经济角度考虑, 接种量采用 2% 即可满足生物沥浸的需要。
关键词: 生物沥浸; 重金属; 固体浓度; 接种量; 猪粪; 硫细菌

中图分类号: X713 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673 - 4831 (2010) 01 - 0073 - 05

Factors Affecting Bioleaching of Heavy Metals From Animal Excrement YANG Huimin^{1,2}, LIM ing-hua³, WANG Kai-jun², CHANG Li-chun⁴ (1. School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Beijing Office, Schenck Process (Tianjin) Industrial Technology Co. Ltd., Beijing 100004, China; 4. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Effects of concentration of solids in liquid manure and amount of mixed sulfur bacteria liquid inoculated on bioleaching of heavy metals from pig manure were studied. Results indicate that the lower the concentration of solids in liquid manure, the shorter the heavy metal bioleaching cycle and the better the heavy metal removing efficiency. Based on the overall consideration of both bioleaching effect and economic benefit, it is appropriate to have the concentration of solids in liquid manure be kept at $70 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Inoculation rate is also an important factor. Results show that the higher the inoculation rate, the higher the bioleaching rate. However, in pig manure with lower inoculation rate, longer leaching time could lead to higher removal efficiency. In pig manure with 2% in inoculation rate and 14 days' of leaching, Cu, Zn and Cd removed by 76.9%, 75.2% and 47.8%, respectively. From economic aspect, the inoculation rate of 2% is adequate to meet the need of bioleaching.

Key words: bioleaching; heavy metal; solid concentration; inoculation rate; pig manure; sulfur-oxidizing bacteria

目前, 由于一些重金属元素的药理作用, 饲料厂和养殖场普遍采用高铜、高锌等微量元素作为禽畜饲料添加剂, 许多未被禽畜吸收的微量元素积累在禽畜粪便中, 禽畜粪便中重金属的污染也因此引起了研究者的关注。据统计, 我国每年使用的微量元素添加剂为 15 万 ~ 18 万 t, 大约有 10 万 t 未被动物利用而随禽畜粪便排出。随后, 禽畜粪便被作为有机肥施入农田造成重金属在土壤中富集, 最终通过食物链危害人体健康^[1-2]。

禽畜粪便一旦污染了地下水和土壤, 将极难治理恢复, 造成较持久性的污染, 因此, 防治禽畜粪便中重金属的污染意义重大。有关禽畜粪便中重金属的污染防治方法的报道除了所提到的严格控制饲料质量和加强饲料管理以外, 其他处理方法主要是针

对氮磷污染、生物病原污染以及恶臭物质污染等的防治^[3], 对已经产生的畜禽粪便中的重金属污染消除问题则鲜见报道。而由于我国目前的畜禽饲料质量标准不够严格、质量管理松懈、饲料的药理作用显著、人们的意识形态不易改变等原因, 在短时间内完全通过饲料控制来消除畜禽养殖带来的重金属污染是不可能的, 因此有必要通过其他途径来解决畜禽粪便中的重金属污染问题。从经济角度来讲, 生物沥浸法 (又称生物沥滤法或生物淋滤法, bioleaching) 无疑是一种非常值得研究的方法。生物沥浸法是国际上近年兴起的一项非常有前景的金属浸提技术, 其主要原理是利用氧化亚铁硫杆菌或氧化硫硫

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (2007AA06Z345)

收稿日期: 2009 - 06 - 18

杆菌等嗜酸性硫杆菌的生物氧化作用,直接或以生成的硫酸间接将介质中难溶的金属变成可溶的金属硫酸盐,通过固液分离加以去除。该方法反应温和,运行成本低,去除效果好,实用性强,是一种值得进行广泛研究的好方法^[4-6]。本研究以猪粪为基质,通过序批试验探讨了接种量及固体浓度对重金属生物沥浸效果的影响。

1 材料与方法

1.1 猪粪样品

原猪粪取自北京某养猪厂干清粪。猪粪采回后置于 4 °C 冰箱备用。供试猪粪含固率 291 g · kg⁻¹ (指原猪粪中干物质的含量)。pH 值 8.2,采用蒸馏水将原猪粪稀释成 40 g · kg⁻¹ 含固率所测。有机质质量分数 60.2%,有机质及重金属含量均是将原猪粪放置在烘箱中烘至恒重所测,以干重计。将烘至恒重的猪粪在研钵中研碎后取适量进行消解,测得重金属总量:固体浓度影响试验供试猪粪 Cu、Zn、Cd 分别为 324.2、1 115.8、2.6 mg · kg⁻¹,接种量影响试验供试猪粪 Cu、Zn、Cd 分别为 329.4、1 039.4、3.1 mg · kg⁻¹。

1.2 硫细菌接种液的培养

接种物培养的基质均采用含固率为 40 g · kg⁻¹ 的猪粪粪液 (供试猪粪经蒸馏水稀释而成)。取 200 mL 猪粪粪液于 250 mL 锥形瓶中,加入 10 g · L⁻¹ (硫粉质量/粪液体积) 的硫粉,在 200 r · min⁻¹、28 °C 下振荡培养,直至粪液 pH 值降至 3 以下。取此驯化培养好的混合菌液,按体积分数 10% 接种到 200 mL 猪粪粪液中,同样,加入 10 g · L⁻¹ 硫粉,进行第 1 轮硫细菌混合菌液的富集振荡培养,pH 值降至 2.5 以下后,再采用同样的方法进行第 2 轮和第 3 轮富集培养,第 2 轮和第 3 轮富集培养均历时 6 d,pH 值均降至 2 以下。第 3 轮富集培养所得菌液作为硫细菌接种液,此菌液是以硫杆菌为主的混合菌液。

1.3 猪粪中重金属生物沥浸试验

1.3.1 固体浓度影响试验

将原猪粪用蒸馏水先稀释成为质量浓度 150 g · L⁻¹ 的猪粪粪液,然后再将其稀释成 20、40、70、100 g · L⁻¹ 4 个浓度梯度处理,将不同浓度的猪粪分装在 500 mL 的一系列锥形瓶中,每瓶装猪粪粪液 400 mL,投加 10 g · L⁻¹ 硫粉作为能源物质,按体积分数 10% 接种硫细菌接种液,并置于 28 °C 下转速为 200 r · min⁻¹ 的摇床中振荡培养。

1.3.2 接种量影响试验

将原猪粪用蒸馏水先稀释成质量浓度为 40 g · L⁻¹ 的猪粪粪液,然后取此粪液 400 mL 于 500 mL 锥形瓶中,并投加 10 g · L⁻¹ 硫粉,分别按体积分数 2%、6%、10% 和 14% 接种硫细菌接种液,并置于 28 °C 下转速为 200 r · min⁻¹ 的摇床中振荡培养。

1.4 样品分析

在培养过程中,每天取 20 mL 沥浸处理的猪粪粪液,采用 HI98128 型笔式酸度计测其 pH 值,随后将样品在 3 000 r · min⁻¹ 下离心 40 min,用孔径为 0.45 μm 滤膜过滤定容后,采用 DR 5000 型分光光度计以铬酸钡光度法测定 SO₄²⁻ 含量,采用 WFX-120B 型原子吸收分光光度计测定沥浸液中 Cu、Zn、Cd 含量并折算为干物质中重金属含量。根据沥浸前原猪粪中重金属含量和沥浸后沥浸液中重金属含量所折算的干物质中含量的差值,计算猪粪中重金属的沥出率。猪粪在烘箱中烘至恒重后,参照 TESSIER 的五步连续提取法^[7-9] 并将其适当修改后进行重金属各形态分布的测定。

2 结果与分析

2.1 粪液固体浓度对猪粪中重金属生物沥浸的影响

如图 1 所示,沥浸初期猪粪中硫细菌数量少,酸化速度较慢,随后硫细菌利用硫粉为底物迅速生长繁殖并产生大量硫酸,使得猪粪粪液 pH 值不断降低。因此,pH 值可以间接反映猪粪粪液中硫细菌的数量。pH 值开始降低是生物沥浸反应启动的标志,体系 pH 值降低幅度越大,说明生物沥浸作用越强^[6,10]。由图 1 可知,pH 值的下降速度随固体浓度递减而加快。在沥浸初期 2 d 内,20 g · L⁻¹ 浓度梯度处理 pH 值就从起始的 7.3 迅速下降到 2.9,此时 40、70 和 100 g · L⁻¹ 浓度梯度处理 pH 值分别为 7.3、8.1 和 8.4。随着生物沥浸的进行,4 种浓度梯度处理沥浸进程均加快,猪粪粪液 pH 值大幅下降,低浓度猪粪 pH 值降幅明显大于高浓度猪粪。浓度越高,其 pH 值下降过程的变化曲线越平滑,即下降速率较稳定,这主要是因为猪粪浓度高,缓冲能力强,不会出现 pH 值在某一阶段剧烈下降的现象。浓度高的猪粪对酸化有较强缓冲作用,因此其 pH 值降低缓慢。质量浓度为 20、40、70 和 100 g · L⁻¹ 的处理沥浸至第 14 天时 pH 值分别下降到 1.2、1.2、1.6 和 2.9。此外,试验发现,当 pH 值降低到 2 以下之后,由于较低 pH 值对微生物生长的抑制作用^[10],酸化速度减缓,pH 值最终稳定在 1.2~1.6。

如图 1 所示,生物沥浸法对 3 种重金属均有较显著的去除效果,且固体浓度越低,去除效果越明显,去除速度越快。Cu 的沥出在最初均有一定的停滞期。猪粪浓度越高,停滞期就越长,4 种浓度梯度处理在前 2 d 沥浸反应均未启动,从第 3 天开始 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理 Cu 的沥出率出现急剧增加,第 6 天就达到 100%; 40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理 Cu 的沥出率也在第 4 天开始出现急剧增加,第 14 天达到 100%; 而 70 和 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理分别在第 8 天和第 10 天才开始快速增加;生物沥浸 14 d,除了 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理 Cu 沥出率为 51.7% 外,其他 3 者均达到 93.2% 以上。Zn 的沥出比 Cu 容易,除了 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理外,其他 3 者的生物沥浸反应从第 1 天就开始启动,整个沥浸期间 4 种处理沥浸动态相差较大,20、40、70 和 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理 Zn 沥出率开始出现快速增加的时间分别为第 1、1、6 和 10 天,20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度

处理 Zn 沥出率在第 3 天就达到 100%, 40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理在第 9 天达到 100%, 70 和 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理在第 14 天分别达到 86.9% 和 67.8%。与 Zn 相比, Cd 的沥出速度较慢, 20 和 40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理 Cd 沥出率分别在第 8 和 12 天达到 100%, 70 和 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理在第 14 天分别达到 93.5% 和 52.1%。由不同固体浓度下重金属的沥浸结果可知,高固体浓度猪粪中重金属若要达到较高的去除效果则需要较长的运行时间。

经分析认为,猪粪固体浓度对重金属的沥出速度影响较大的原因是高浓度的猪粪缓冲能力强,酸化速度慢,需要消耗更多的硫酸才能溶出等量的重金属,因而延迟了重金属的去除^[11]。从经济角度考虑,猪粪浓度越高越好,但沥浸效果会相应较差,所需要的去除时间也比较长;但若浓度太低,则会增加处理量和相应的处理费用。因此,综合考虑认为固体浓度采用 70~100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 较为合适。

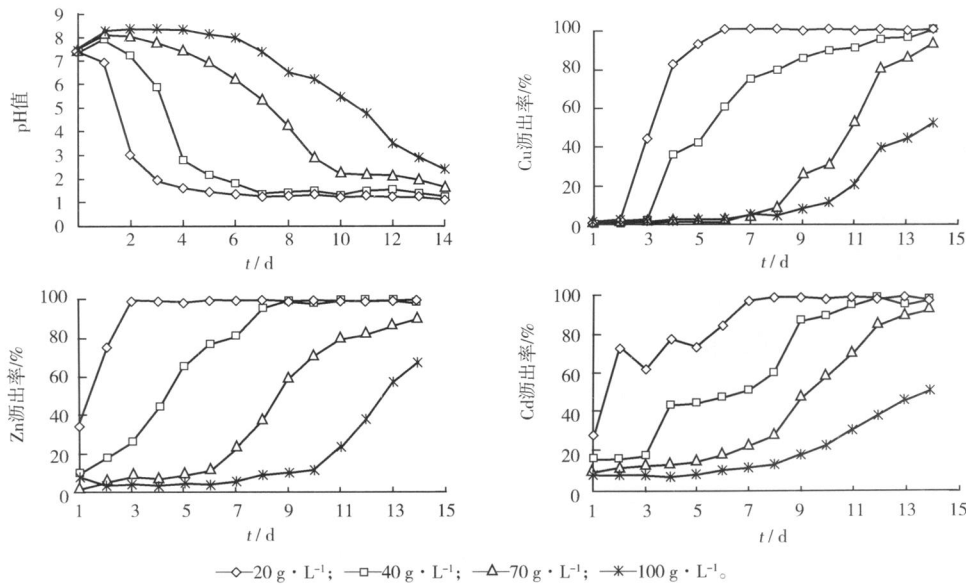


图 1 粪液固体浓度对生物沥浸过程中 pH 值, Cu、Zn、Cd 沥出率的影响

Fig 1 Effect of concentration of solids in liquid manure on pH and leaching rate of Cu, Zn and Cd during bioleaching

2.2 接种量对猪粪中重金属生物沥浸的影响

如图 2 所示,接种量也是影响沥浸液 pH 值变化的重要因素, pH 值下降速率和幅度随接种量的增大而增大, 10% 与 14% 接种量的粪液 pH 值在第 6 天就降到了 2 以下, 与固体浓度影响下的试验结果一样, 由于较低 pH 值对微生物生长的抑制作用^[10], 酸化速度减小, pH 值最终稳定在 1.2~1.6; 而 6% 与 2% 接种量的粪液 pH 值在第 14 天分别降至 1.8 和 2.2。

如图 2 所示, 3 种重金属的沥出速率和幅度均随接种量的增大而增大。14% 与 10% 接种量的猪粪 Cu 沥出率分别在第 8 和第 9 天就达到 90% 以上; 而 6% 与 2% 接种量的猪粪 Cu 沥出率沥浸 14 d 时分别达到 89.2% 和 76.9%。Zn 的沥出速率比 Cu 快, 14% 与 10% 接种量猪粪的 Zn 沥出率在第 8 天达到最大, 分别为 99.7% 和 90.7%; 而 6% 与 2% 接种量的猪粪 Zn 沥出率沥浸 14 d 时分别达到 86.7% 和 75.2%。整个沥浸过程中 Cd 的沥出速度都较

慢,生物沥浸 14 d 时,14%与 10%接种量的猪粪 Cd 沥出率分别达到 91.1%和 86.2%;6%与 2%接种量

的猪粪 Cd 沥出率也分别达到 69.2%和 47.8%。

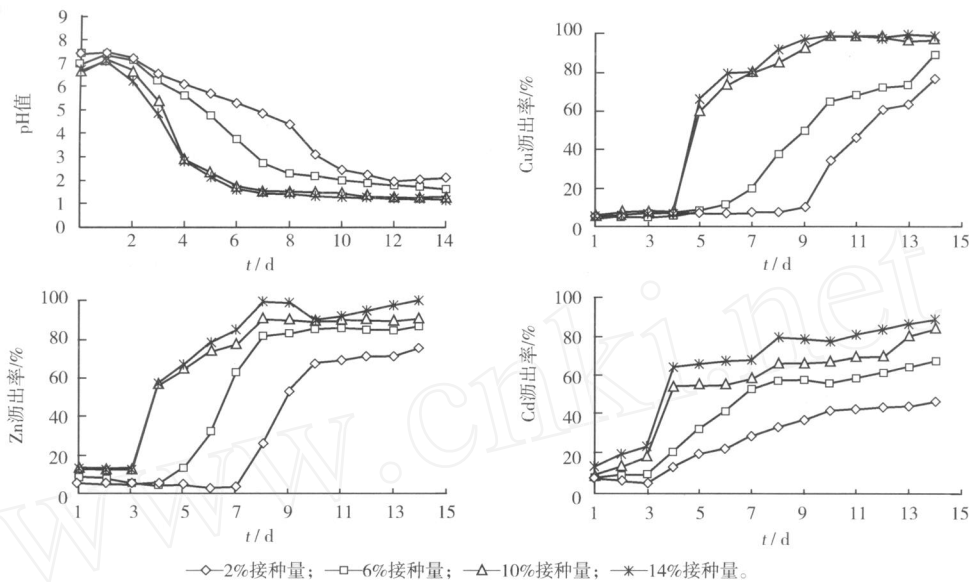


图 2 接种量对生物沥浸过程中 pH 值, Cu、Zn、Cd 沥出率的影响

Fig 2 Effect of inoculation rate on pH and leaching rate of Cu, Zn and Cd during bioleaching

综合不同接种量处理的猪粪中重金属的去除效果可以发现,接种量越大,酸化速度越快,生物沥浸周期也越短。接种量大的猪粪液中所含有的硫细菌生物量也越大,其增殖速度相应越快,因而与低接种量的猪粪液相比,高接种量的猪粪液 pH 值下降速率和幅度较大,因此使得重金属也相应溶出较快。由不同接种量下的沥浸液 pH 值变化动态及重金属沥出动态可以发现,接种量大小主要影响重金属的沥出速率,如果采用低接种量,只需要适当延长运行时间就可以达到最佳的沥浸效果。从经济角度考虑,接种量为 2%即可满足生物沥浸的需要。

3 讨论

试验中发现,无论是不同固体浓度下还是不同接种量下,猪粪生物沥浸反应初期各种处理粪液 pH 值均略有上升,这主要是因为粪液起始 pH 值较高,不适宜嗜酸性硫细菌生长,而原有的化能异养微生物在起始阶段保持较强的活性,此时,粪液中主要进行的是好氧消化,而且沥浸初期也正是好氧消化内源呼吸阶段的初期,此阶段主要发生氨化作用,致使粪液 pH 值上升^[12-13]。随着硫细菌大量繁殖并在数量上占据优势,其新陈代谢导致 pH 值迅速下降。

2 种试验处理中都发现, Cu 的沥出和 pH 值关系极大, 4 个不同接种量处理猪粪中 Cu 沥出率大幅

度上升的 pH 值转折点相同,均是降到 3 以下, pH 值在 3 以上时 Cu 沥出率基本不变。这与重金属的形态分布有极大的关系。研究表明,不同状态的重金属具有不同的水溶稳定性,一般认为,重金属在环境中的存在状态有水溶态、可交换的离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态和残渣态。其中前 3 种形态稳定性差,容易释放到液相中污染环境,而后 2 种形态稳定性强,不易释放到环境中^[7]。为了探讨 Cu 的沥出特征和进一步验证沥浸后猪粪残渣中重金属的含量,特地对沥浸前原猪粪和固体浓度影响试验中质量浓度为 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的粪液沥浸离心后的固态粪渣进行重金属形态分析(图 3)。经测定发现,本试验所用原猪粪中 68.3% 的 Cu 以稳定的硫化物及有机结合态存在, 15.5% 的 Cu 以稳定的残渣态存在, 2 者加起来占总量 Cu 的 83.8%,由此可见,这部分形态 Cu 是 pH 值降到 3 以下时溶出到液相中的。

此外,由图 3 可知,质量浓度为 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的粪液沥浸离心后的固态粪渣中仍残存少量重金属,而固体浓度影响试验中所测该浓度所对应重金属沥出率最终却可达到 100%,其主要原因有 2 个:其一是根据吸附平衡原理有少部分重金属在固液分离时吸附滞留在粪渣内;其二是试验过程中的误差所致,主要包括原粪消解误差和实验分析测定误差。

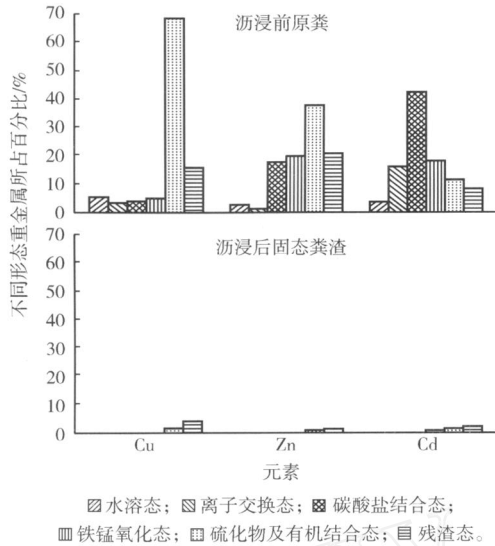


图 3 猪粪沥浸前后重金属形态分布
Fig 3 Distribution of heavy metals in pig manure before and after bioleaching

经测定,质量浓度为 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的粪液沥浸后的粪渣中所残留的重金属主要包括 0.3% 铁锰氧化物结合态 Cd, 1.8% 、 0.1% 和 1.5% 硫化物及有机结合态 Cu、Zn 和 Cd, 3.5% 、 1.2% 和 2.1% 残渣态 Cu、Zn 和 Cd。由此可见,猪粪沥浸后重金属含量大幅减少,少量滞留在粪渣中的重金属主要由稳定性极强的硫化物及有机结合态、残渣态组成,猪粪毒性大幅降低。沥浸反应过程中产生的硫酸根在固液分离后绝大部分进入液相,残留在粪渣中的极少,因此沥浸后的猪粪通过投加适量石灰调节 pH 值至中性后即可更加安全地进行农作。

生物沥浸后进入沥浸液中的重金属可加入沉淀剂沉淀后从液相中分离出去,沉淀后的重金属污泥可以直接机械脱水,回收处理或者安全填埋。

4 结论

(1) 重金属的沥出速率随固体浓度的降低而增大,生物沥浸到 14 d 时,20、40 和 $70\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理 Cu、Zn、Cd 3 种重金属的沥出率均达 90% 以上, $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度梯度处理 Cu、Zn 和 Cd 的沥出率也分别达到了 51.7%、67.8% 和 52.1%。从沥浸效果和经济效益两方面综合考虑,固体浓度采用 $70\sim 100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 较为合适。

(2) 增加接种量可以缩短生物沥浸周期,加快重金属的沥出。生物沥浸 14 d 时,14%、10%、6%

和 2% 接种量的猪粪中 Cu 沥出率分别达到 99.3%、97.8%、89.2% 和 76.9%; Zn 沥出率分别达到 99.8%、90.4%、86.7% 和 75.2%; Cd 沥出率分别达到 91.1%、86.2%、69.2% 和 47.8%。从经济角度考虑,接种量采用 2% 即可满足生物沥浸的需要。

(3) 猪粪粪液 pH 值是影响 Cu 沥出的关键因素,当 pH 值小于 3 时,Cu 才可迅速大幅度地沥出,最高沥出率可达到 100%。

(4) 生物沥浸法对猪粪中的重金属有较高的去除效果,经过沥浸后的猪粪毒性大大降低,可通过投加适量石灰调节 pH 值至中性后安全地进行农作。

参考文献:

[1] 王凯军. 畜禽养殖污染防治技术与政策 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1 - 18.
[2] 谭晓冬, 董文光. 商品有机肥中重金属含量状况调查 [J]. 农业环境与发展, 2006 (1): 50 - 51.
[3] 孔源, 韩鲁佳. 我国畜牧业粪便废弃物的污染及其治理对策的探讨 [J]. 中国农业大学学报, 2002, 7 (6): 92 - 96.
[4] KREBS W, BROMBACHER C, BOSSHARD P P, et al. Microbial Recovery of Metals From Solids [J]. FEMS Microbiology Reviews, 1997, 20 (3/4): 605 - 617.
[5] ISHIGAKI T, NAKANISHI A, TATEDA M, et al. Bioleaching of Metal From Municipal Waste Incineration Fly Ash Using a Mixed Culture of Sulfur-Oxidizing and Iron-Oxidizing Bacteria [J]. Chemosphere, 2005, 60 (8): 1087 - 1094.
[6] 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠. 生物淋滤技术在去除污泥中重金属的应用 [J]. 生态学报, 2002, 22 (1): 125 - 133.
[7] 胡蓓蓓, 王祖伟, 王东启, 等. 城市污泥中铜锌的化学形态及其去除 [J]. 城市环境与城市生态, 2007, 20 (3): 15 - 17.
[8] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISON M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51 (7): 844 - 851.
[9] SILVEIRA M L, ALLEONI L R F, O'CONNOR G A, et al. Heavy Metal Sequential Extraction Methods—A Modification for Tropical Soils [J]. Chemosphere, 2006, 64 (11): 1929 - 1938.
[10] 赵一德, 张鹏, 吴志超. 生物浸沥去除污泥中的重金属 [J]. 环境工程, 2002, 20 (1): 47 - 50.
[11] 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 [J]. 中国环境科学, 2004, 24 (2): 163 - 165.
[12] 边德军, 陈慧良. 初级污泥好氧消化的实验研究 [J]. 长春工程学院学报: 自然科学版, 2001, 2 (4): 41 - 42.
[13] 丁文川, 龙腾锐, 许龙. 污泥好氧消化影响因素分析 [J]. 给排水, 2004, 30 (7): 23 - 26.

作者简介: 杨慧敏 (1974—), 女, 河南漯河人, 讲师, 博士生, 主要从事污水及废弃物处理方面的研究。E-mail: yhm214@126.com