

翁焕新, 高彩霞, 刘瓚, 等. 2009 污泥硫酸盐还原菌 (SRB) 与硫化氢释放 [J]. 环境科学学报, 29(10): 2094–2102
Weng H X, Gao C X, Liu Z, *et al*. 2009 Sulfate-reducing bacteria (SRB) in sewage sludge and release of H_2S [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29 (10): 2094–2102

污泥硫酸盐还原菌 (SRB) 与硫化氢释放

翁焕新*, 高彩霞, 刘瓚, 章金骏

浙江大学环境与生物地球化学研究所, 杭州 310027
收稿日期: 2009-02-02 修回日期: 2009-05-04 录用日期: 2009-08-07

摘要: 根据污泥低温干化工艺的特点, 通过模拟试验, 深入研究了不同类型污泥硫化氢在不同状态下的释放特征及其影响因素. 同时, 通过培养法, 分析了不同类型污泥中 SRB 的生活量和活性及其与硫化氢释放量的对应关系. 研究表明: 污泥 SRB 的生活量越大、活性越强, 硫化氢释放量就越大; 中偏酸性污泥硫化氢的释放量大于碱性污泥, 碱性污泥不仅能够中和硫化氢, 而且可以抑制 SRB 的生长, 减少因微生物作用而产生的硫化氢; 污泥硫化氢释放量随干化温度的增高而增加, 硫化氢的最大释放量发生在污泥干化的前期. 上述研究结果为污泥干化过程中有效地控制硫化氢提供了科学依据.
关键词: 污泥; 硫酸盐还原菌 (SRB); 硫化氢; 释放
文章编号: 0253-2468 (2009) 10-2094-09 中图分类号: X703 文献标识码: A

Sulfate-reducing bacteria (SRB) in sewage sludge and release of H_2S

WENG Huanxin*, GAO Cai Xia, LIU Zan, ZHANG Jinjun
Institute of Environment & Biogeochemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027
Received 2 February 2009; **received in revised form** 4 May 2009; **accepted** 7 August 2009

Abstract Simulations were conducted on the release of hydrogen sulfide (H_2S) from different types of sludge during the low-temperature sludge drying process. The biomass and activity of sulfate-reducing bacteria (SRB) in various sludges and the corresponding H_2S release were studied by cultivating the bacteria. The results show that larger biomass and stronger SRB activity in sludge correspond to more H_2S release. Neutral to acidic sludges release more H_2S than alkaline sludges. The alkaline sludge not only neutralizes H_2S but also suppresses SRB growth, thus reducing the amount of H_2S produced by the microbes. During sludge drying, the amount of H_2S released increases with drying temperature. The maximal amount of H_2S release occurs in the early stage of sludge drying. The above findings provide a scientific basis for effective control of H_2S release in the sludge drying process.
Keywords sludge; sulfate-reducing bacteria (SRB); hydrogen sulfide (H_2S); release

1 引言 (Introduction)

在污泥无害化、减量化和资源化处理中, 干化过程是污泥有效减量必需的工艺环节. 然而, 在污泥干化的过程中会释放各种异味气体, 其中, 硫化氢是释放量较大的有害气体. 硫化氢 (H_2S) 是一种具有臭鸡蛋气味的无色恶臭气体, 它能溶于水和乙醇、乙醚等有机溶剂. 硫化氢受热易分解, 其分解温度在 300℃ 左右. 低浓度接触硫化氢仅有呼吸道及眼的局部刺激作用, 当吸入大量硫化氢时, 会造成昏迷, 甚至死亡 (黄兵等, 1999). 对于净化含硫化氢

的废气已有多种方法, 如通过物理和化学溶剂的吸收法 (赵毅等, 2001; 曹胜利, 2001; 张家忠等, 2002)、可再生和不可再生吸附剂的吸附法 (Larry *et al*., 1968)、干法和湿法氧化的氧化法 (张询立等, 1995)、利用热分解和微波分解技术的分解法和生物法等 (Lee *et al*., 2005; Chris *et al*., 2005; 童志权, 2001; 张慧等, 2003). 但是, 对于污泥干化过程中释放的硫化氢气体, 还缺乏行之有效的控制方法, 而这种方法的建立, 依赖于对污泥中硫化氢的生成和污泥在处理过程中硫化氢的释放特征的深入了解. 已有的研究表明, 污泥中的硫化氢可以分为两类

基金项目: 浙江省重大科技攻关项目 (No 2005C13005); 浙江省重点科技计划项目 (No 2005C23051)
Supported by the Major Science & Technology Research Project of Zhejiang Province (No 2005C13005) and the Key Science & Technology Program of Zhejiang Province (No 2005C23051)
作者简介: 翁焕新 (1951—), 男, 教授; * 通讯作者 (责任作者), E-mail gswenghx@zju.edu.cn
Biography: WENG Huanxin (1951—), male professor * **Corresponding author**, E-mail gswenghx@zju.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

(刘锴, 2003): 第一类是直接从污泥中挥发出来的, 即从污水中带入到污泥中的溶剂、石油等衍生物; 第二类是由于微生物的生物化学反应而形成的 (Frchen, 1988). 由微生物作用产生的硫化氢有两个主要来源 (薛永刚, 2000): 一是无机硫酸盐、亚硫酸盐等在微生物的作用下生成硫化氢; 二是有机硫化物如硫氨基酸、磺胺酸、磺化物等在厌氧菌作用下降解形成硫化氢, 能使硫酸盐还原的这类细菌称为硫酸盐还原细菌 (sulfate-reducing bacteria SRB) 或反硫化细菌.

本文根据污泥低温干化工艺的特点和污泥处理工程实际运行所获得的技术参数 (马学文, 2008; 翁焕新等, 2008), 在实验条件下, 通过模拟试验, 深入研究了不同类型污泥硫化氢在不同状态下的释

放特征及其影响因素. 同时, 通过培养法, 观测了不同类型污泥中 SRB 的生活量和活性, 并在对 SRB 生活量和活性与污泥硫化氢释放量之间的相互关系进行讨论的基础上, 提出了抑制污泥 SRB 生长, 减少硫化氢释放的措施, 从而为污泥干化过程中有效控制硫化氢的释放提供科学依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

本次研究采用的污泥样品分别为杭州四堡和合肥污水处理厂的市政污泥、江苏江阴污水处理厂的印染污泥和浙江海宁污水处理厂的皮革污泥. 对各污泥样品进行测定的理化性状结果见表 1.

表 1 污泥样品的理化性状
Table 1 Physicochemical properties of sludge samples

污泥类型	颜色	含水率	pH	挥发性固体含量	硫含量
杭州四堡市政污泥	黑色	77.23%	7.47	40.4%	0.79%
合肥市市政污泥	暗黄色	83.28%	6.33	54.5%	0.40%
江苏江阴印染污泥	黑色	77.08%	8.32	29.5%	0.98%
浙江海宁皮革污泥	土黄色	64.55%	7.82	37.3%	2.37%

2.2 污泥硫化氢释放实验

污泥硫化氢释放的模拟试验, 根据污泥干化处理的实际工艺流程, 分为污泥储存阶段的自然释放和干化阶段的加温释放两部分.

污泥储存阶段硫化氢的释放实验. 污泥在干化之前通常需要储存 2~7d. 在这段时间内, 污泥中原有的或是微生物作用产生的硫化氢会自然地释放出来, 为了解这个阶段硫化氢的释放情况, 模拟实验按以下步骤进行: ①取 8 个聚乙烯袋, 每个袋中分别装入 50g 污泥; ②在袋口插入一支 10cm 长玻璃管, 扎紧袋口, 使袋内外只可通过玻璃管联通, 然后排尽袋中的空气; ③通过袋口的玻璃管, 分别向其中 4 个聚乙烯袋中充入 400mL 空气, 再分别向另 4 个聚乙烯袋中充入 400mL 氮气, 将玻璃管的管口封死; ④在室温下放置 24h, 打开管口, 与气泡吸收管串联, 将袋中气体压出, 通过硫化氢吸收液, 然后取下聚乙烯袋, 继续向吸收管内通氮气约 5min; ⑤按硫化氢测定方法测定吸收液 (氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸铵溶液) 中的硫化氢含量 (GB/T 14678-1993); ⑥重复步骤③~⑤连续测试 3d.

污泥干化阶段硫化氢的释放实验. 图 1 为污泥干化过程中硫化氢的释放实验装置示意图. 实验装

置中的无水硫酸钠是为了吸收冷凝在玻璃壁上的水, 以减少冷凝水对实验结果的影响, 玻璃棉是为了防止无水硫酸钠落入烧瓶内, 放少量即可. 污泥干化的温度通过加热电热套中的铝板来控制. 实验分两部分进行.

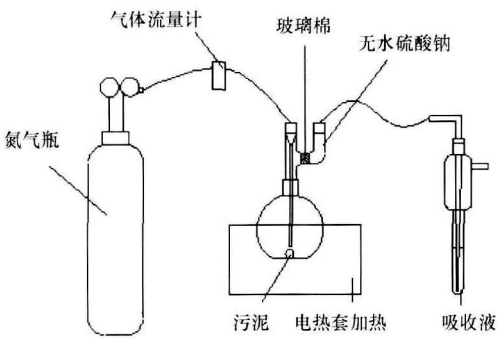


图 1 污泥干化实验装置示意图
Fig. 1 Experimental device for sludge drying

第一部分: 连续加热湿污泥. 这部分实验是为了观察硫化氢在污泥加热过程中的释放速率, 同时, 观察污泥硫化氢释放与含水率和干化时间的关系. 为了进一步了解污泥硫化氢释放量的动态变化, 取不同污泥各 50g 在 50℃下进行连续 10h 的干

化,并且以 1h的时间间隔测定硫化氢的释放量;第二部分:干污泥加热.当污泥在含水率很低时继续加热,分别在 120、220、320℃下加热 15min,通过测定每个加热阶段硫化氢的释放量,来估计污泥干化时硫化氢释放的极限值,同时,观察不同温度下污泥中硫化氢的稳定性.

另外,以杭州四堡市政污泥为试样,用硫酸溶液($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),通过调节污泥的酸碱度,测定不同 pH 值下污泥硫化氢的释放量,以揭示酸碱条件对污泥硫化氢释放的影响.

2.3 污泥硫酸盐还原菌(SRB)培养

为了深入了解污泥中 SRB与硫化氢释放量的

关系,本次研究通过培养法检测了解不同类型污泥中的 SRB.培养法是一种为 SRB 提供生长所需的营养成分和环境,通过接种培育,观察污泥生长情况的方法.它的基本原理是 SRB 将硫酸盐等含氧硫化物还原生成 H_2S . H_2S 离解出的 S^{2-} 与环境中的 Fe^{2+} 结合生成黑色的 FeS ,此过程中有 H_2S 的恶臭产生.污泥 SRB 培养参考文献进行(胡德蓉, 2007).

按表 2 中的配方称取各种物品后在微热条件下,用蒸馏水将各种物品完全溶解后,用质量分数 5% 氢氧化钠溶液调节 pH 至 7.0 然后称取琼脂 20g 加入上述溶液中,加热过程中进行搅拌,直至琼脂完全融化后为止,并补足水分后进行分装.

表 2 培养基配方表(李松海等, 2004)
Table 2 Culture medium for SRB

K_2HPO_4	NH_4Cl	Na_2SO_4	乳酸钠	MgSO_4	CaCl_2
0.5 g	1.0 g	0.5 g	3.5 g	2.0 g	0.1 g
酵母粉	Vc	无菌水	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	琼脂	pH
1.0 g	0.1 g	1000 g	0.1 g	20 g	7.0

培养基分装后封口,用蒸汽压力灭菌器进行灭菌,本实验灭菌温度为 121.3℃,灭菌时间为 20min,将灭菌后的培养基放入 30℃恒温箱培养 24h,经检查若无杂菌生长,即可待用,置 4℃冰箱,2周内用完;培养基使用当天,分别称取 0.1g 的硫酸亚铁铵和 Vc 在离紫外线灯 30cm 处灭菌 30min,分别把硫酸亚铁铵和 Vc 溶解在适量无菌水中混匀待用.

为了探求抑制污泥 SRB 的途径,本文进行了超声波对 SRB 生长影响的实验,该实验的污泥样品制备步骤如下:①称取 4 份重量为 7g 的杭州四堡市政污泥,分别装入样品袋中后放入空烧杯中,在超声波发生仪(工作频率为 59kHz)中加水至建议水位线以上,把装有样品袋的烧杯放入水中,4 个样品分别振荡 0、40、60、80min 后取出;②准确称取振荡后的污泥样 5g 于 100mL 三角瓶中,每个三角瓶中加入 50mL 无菌水,制成污泥水样并在振荡器上振荡 4h,过滤,取过滤液的上清液待用.

将配制好的无菌培养基融化,加入 0.1g 的硫酸亚铁铵和 Vc 并使之混合均匀.在超净工作条件下,在培养皿中倒入 25mL 培养基,确保表面平整,待培养基凝固后,取污泥样过滤液的上清液于培养基表面尽量使之平铺,再倒入约 20mL 培养基,迅速盖上培养皿,使培养基与培养皿底部无气泡.最后用融化的石蜡封闭培养皿盖的缝隙(万海清等, 2003).

每个污泥浓度做 3 个平行样,并同时做空白.将接种好的培养皿,放入 30℃恒温培养箱中培养 15d 并每天观察 SRB 的生长情况.

3 结果 (Results)

3.1 污泥中的 SRB

硫酸盐还原菌 (SRB) 是一类形态各异、营养类型多样、能利用硫酸盐或者其他氧化态硫化物作为电子受体来异化有机物质的厌氧菌,典型的如脱硫弧菌属 (Desulfovibrio)、脱硫肠状菌属 (Desulfohalobium) 和脱硫杆菌属 (Desulfobacter) 等 (Dias 2008), 它们的共同生理特征是能将元素硫或硫酸盐还原生成 H_2S .通常, 1 个硫酸盐还原菌群落一般包括了以上各种类型的 SRB.

图 2 显示了不同类型污泥的 SRB 生长情况.从图 2 中可以看到,两种市政污泥中均存在 SRB,合肥市政污泥的黑色菌落明显多于杭州四堡市政污泥,说明合肥市政污泥中的 SRB 多于四堡市政污泥,杭州四堡和合肥市政污泥出现黑色菌落的时间都是第 5 天,表明这两种污泥中 SRB 的活性是相似的.从印染和皮革污泥 SRB 的生长情况可以看出,印染和皮革污泥中均存在 SRB,说明这两种工业污泥适合 SRB 的生长,从黑色菌落的面积,以及印染和皮革污泥出现黑色菌落的时间分别为第 7 和第 8 天来

看,这两种污泥中 SRB的生活量和活性明显低于市政污泥,相对而言,印染污泥中 SRB的生活量比皮革污泥更多一些,活性也更强一些.

环境中硫化氢的释放量,在第 2天和第 3天,空气环境中污泥释放的硫化氢总量比氮气环境中硫化氢的释放量大 1倍以上. 氮气环境中硫化氢的释放量随时间的变化较小,而空气环境中硫化氢的释放量随时间的变化很大,这说明了不同的污泥储存环境条件对硫化氢的释放量产生明显的影响. 这可能与空气环境比氮气环境更适合于污泥中的微生物活动有关,在空气环境中,微生物活动更活跃,产生了更多有机酸,从而使污泥中硫离子转化为硫化氢的量更大. 从 4d内硫化氢释放量的变化来看,第 1天的硫化氢释放量最低,这是微生物的适应期;第 2天硫化氢的释放量猛增,表明微生物适应环境后迅速进入活跃期;其后 2d的释放量连续下降,这可能与污泥内部的某种制约关系逐渐加强有关,如污泥中有机酸的分解作用逐渐加强,同时碱性物质增加等.

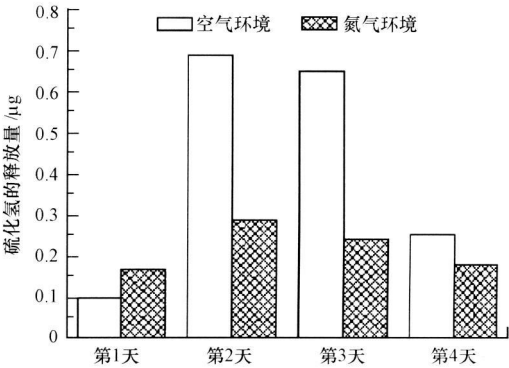


图 3 50g市政污泥储存过程硫化氢释放量的变化
Fig 3 The volume of H₂S released from stored sludge

在 4d中,空气环境下单位污泥的日平均硫化氢释放量为 $0.01\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,标准偏差为 $0.01\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$;氮气环境下单位污泥的日平均硫化氢释放量为 $0.004\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,标准偏差为 $0.003\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. 将单位污泥的日平均硫化氢释放量乘以 50g 再除以 400mL,便可以得到污泥释放硫化氢的平均浓度,通过计算得到的第 2 第 3 天空气环境和氮气环境中硫化氢排放的平均浓度分别为 1.72 和 $0.72\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 1.63 和 $0.60\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,明显高于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB14554-93)中厂界废气控制标准中规定硫化氢的三级新建排放为 $0.32\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的标准. 因此,在污泥处理的过程中必须对硫化氢的释放进行严格的控制.

图 4显示了市政污泥、印染污泥、皮革污泥在 50℃下干化 10h内硫化氢的释放特征. 从图 4中可以看出,污泥在干化时硫化氢的释放过程可以分为

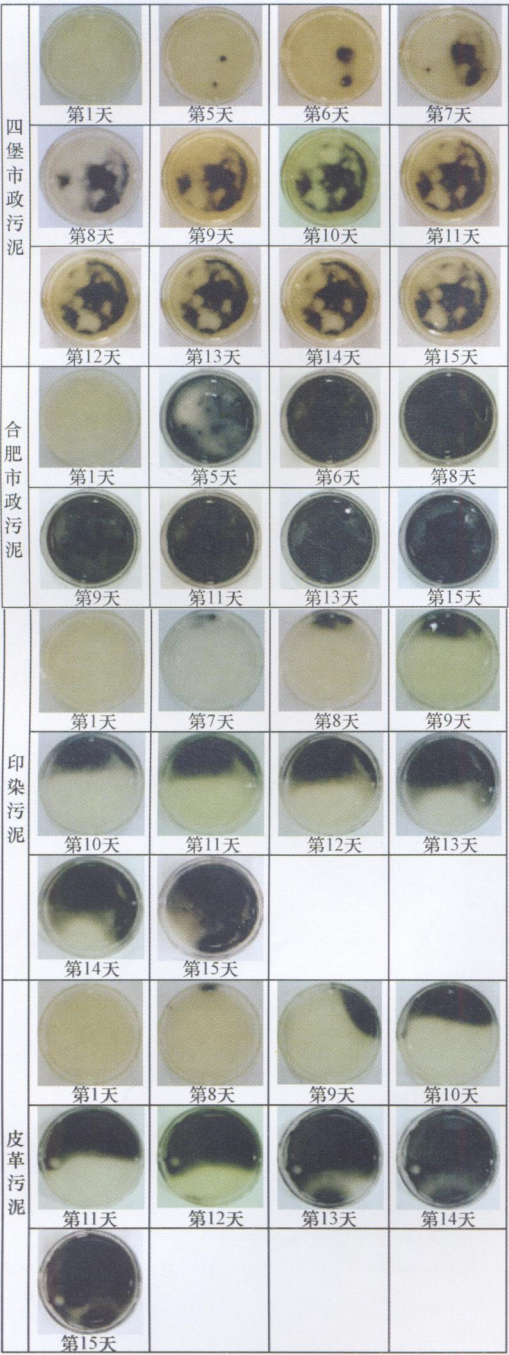


图 2 不同类型污泥 SRB 的生长情况
Fig 2 The growth of SRB in various sludges

3 2 污泥硫化氢的释放特征

图 3显示了 50g 杭州四堡市政污泥在储存的 4d内,硫化氢的释放量随时间的变化. 从图 3中可以看出,空气环境中硫化氢的释放量显著高于氮气

污泥表面释放阶段(I)和污泥内部释放阶段(II)。在I阶段又分I_a和I_b两个阶段: I_a阶段的硫化氢释放量呈逐步增加的趋势, I_b阶段的硫化氢释放量呈逐步减少的趋势;在II阶段又分II_a和II_b两个阶段: 由于污泥表面失水导致出现裂缝, 使污泥内部硫化氢开始释放, 硫化氢释放量呈增加趋势时为II_a阶段, 硫化氢释放量呈减少趋势为II_b阶段。不同类型的污泥或来自不同地区的同种污泥在50℃下进行连续干化时, 硫化氢的释放量存在明显的差异。从图4a中可以看出, 10h内50g合肥市政污泥释放的硫化氢总量为2017.43μg, 单位时间单位污泥释放量为4.03μg·g⁻¹·h⁻¹, 在开始的3h内, 硫化氢的释放量随时间延续有所降低, 而后的3h, 释放量又有所上升, 第6h硫化氢的释放量达到最高, 之后释放量趋于平缓; 从图4b中可以看出, 10h

内50g杭州四堡市政污泥释放的硫化氢总量为1301.67μg, 单位时间单位污泥的释放量为2.60μg·g⁻¹·h⁻¹, 在开始的7h内, 硫化氢的释放量随时间而连续增加, 从第8h开始, 硫化氢释放量有所下降, 第9h硫化氢的释放量达到最高, 第10个小时硫化氢的释放量变少; 从图4c中可以看到, 10h内50g印染污泥释放的硫化氢总量为9.17μg, 单位时间单位污泥释放量为0.01μg·g⁻¹·h⁻¹, 在开始的5h内, 硫化氢的释放量随时间增加较快, 第5h释放量达到最大值, 随后硫化氢的释放量逐渐下降; 从图4d中可以看出, 10h内50g皮革污泥释放的硫化氢总量为4.33μg, 单位时间单位污泥释放量为0.009μg·g⁻¹·h⁻¹, 整体来看硫化氢的释放量随时间延续而减少, 在前3h释放的硫化氢就占了总释放量的59%。

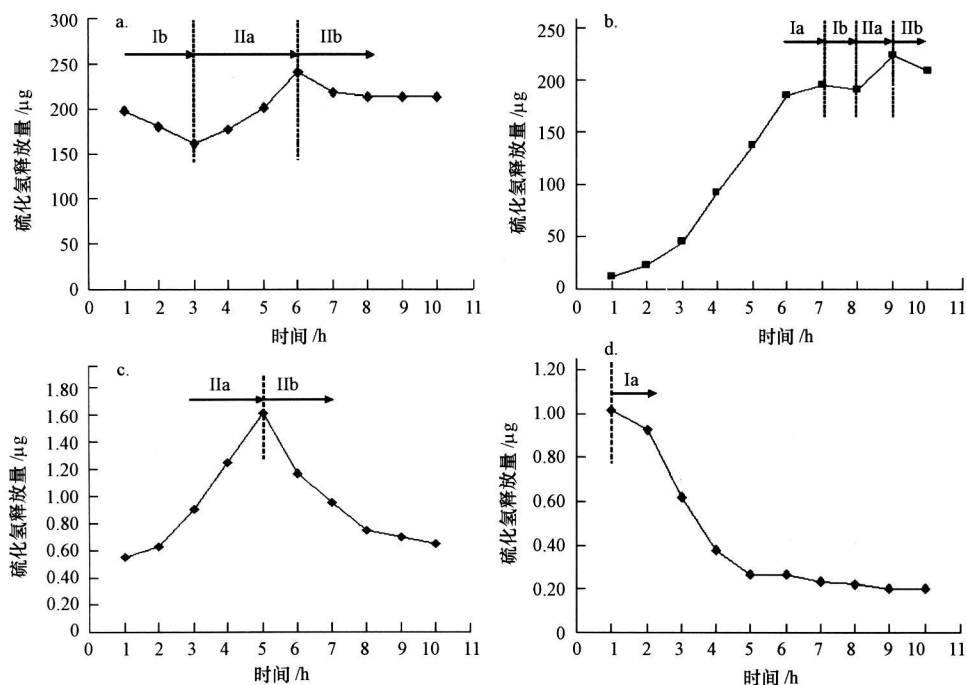


图4 不同类型污泥(50g)中硫化氢的释放特征(a 合肥市政污泥, b 杭州四堡市政污泥, c 印染污泥, d 皮革污泥)

Fig. 4 The features of H₂S release from various sludges (a Hefei municipal sludge, b Hangzhou Sibaomunicipal sludge, c Dyeing sludge, d Leather sludge)

图5为杭州四堡市政污泥在不同干化温度下, 污泥硫化氢释放量随干化时间的变化情况。从图5可以看出, 污泥在120℃下干化时, 硫化氢的释放量随干化时间的增加无明显变化, 在30min时, 硫化氢释放量为1.10μg·g⁻¹, 在90min时仅增加至1.50μg·g⁻¹; 当污泥在220℃下干化时, 硫化氢的释放量先随干化时间的增加而迅速增大, 但是当干化时间超过90min时, 硫化氢的释放量迅速减少, 在30min

时, 硫化氢释放量为11.0μg·g⁻¹, 在90min时已增加至163.0μg·g⁻¹, 在干化时间持续至120min时, 硫化氢释放量迅速降至39.0μg·g⁻¹; 当污泥在320℃下干化时, 硫化氢释放量随干化时间的增加而明显下降, 在30min时, 污泥硫化氢的释放量就达到了最大值225.0μg·g⁻¹, 在90min时, 硫化氢释放量迅速降至35μg·g⁻¹以下。

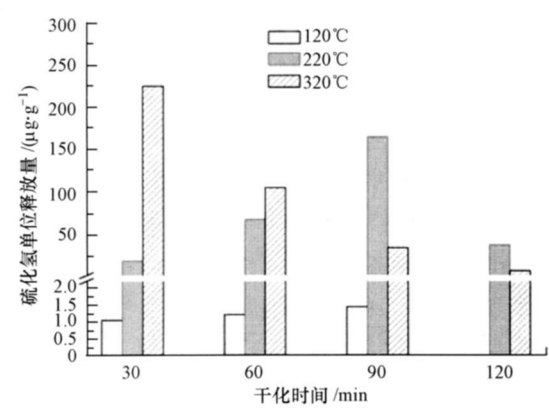


图 5 不同干化温度下市政污泥硫化氢释放量随时间的变化
Fig. 5 Volume of H₂S released from sludge during drying at different temperatures

4 讨论 (Discussion)

4.1 污泥 SRB 与硫化氢释放

图 2 中显示的合肥市政污泥的黑色菌落明显多于杭州四堡市政污泥, 说明合肥市政污泥中的 SRB 多于四堡市政污泥, 这与它们释放的硫化氢含量相对应 (图 4a、图 4b), 10h 内 50g 杭州四堡和合肥市政污泥释放的硫化氢总量分别为 1301.67µg 和 2017.43µg, 单位时间单位污泥释放量分别为 2.60µg·g⁻¹·h⁻¹ 和 4.03µg·g⁻¹·h⁻¹. 图 2 显示印染和皮革污泥中的 SRB 明显低于市政污泥, 相对而言, 印染污泥中 SRB 的生活量比皮革污泥更多一些, 活性也更强一些, 10h 内 50g 印染污泥和皮革污泥释放的硫化氢总量分别为 9.17µg 和 4.33µg, 单位时间释放量分别为 0.018µg·g⁻¹·h⁻¹ 和 0.009µg·g⁻¹·h⁻¹ 也证明了这一点 (图 4c、图 4d). 上述结果表明, 污泥硫化氢的释放与污泥中 SRB 的生活量和活性紧密相关.

污泥在储存过程中, 无机硫酸盐、亚硫酸盐和有机硫化物在硫酸盐还原细菌的作用下发生转化, 是污泥中硫化氢形成的重要途径. 因此, 抑制污泥中硫酸盐还原细菌 (SRB) 的大量繁殖, 也就控制了污泥中生物成因的硫化氢. 抑制污泥中硫酸盐还原细菌的大量繁殖可以通过以下途径.

1) 在污泥储存库内安装紫外灯, 通过紫外线照射杀灭污泥中的各种细菌. 一般紫外灯在 260 nm 波长附近有很强的辐射, 而这个波长恰好能为核酸所吸收 (吕人豪, 1982), 因而照射时间较长一些就能使 SRB 致死. 但是, 由于紫外线的穿透力不够, 因此, 只能进行表面灭菌.

2) 利用超声波来抑制 SRB 的生长. 当超声波仪发出的声波频率在 9~20kHz 以上时, 可以使细菌内容物受到强烈震荡而破坏细菌生长 (张学元, 1999), 以此达到控制 SRB 的目的. 图 6 显示了市政污泥经过超声波处理后 SRB 的生长情况, 从图 6 可以看到, 除了未经超声波处理的污泥培养基中生长出 SRB 黑色菌斑外, 经过 4、6 和 80min 超声波处理的污泥培养基中均没有 SRB 菌斑出现, 说明对于市政污泥来说, 超声波作用 40min 即可完全杀灭其中的 SRB.

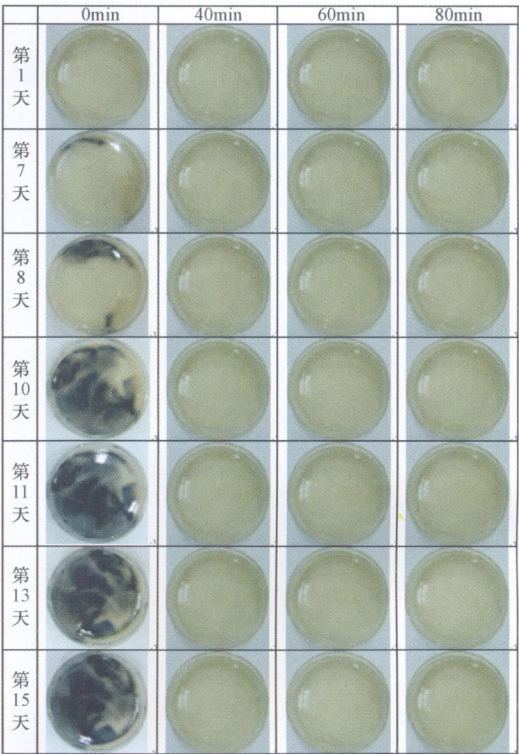


图 6 超声波对市政污泥处理后 SRB 的生长情况
Fig. 6 The growth of SRB in municipal sludge after ultrasonic treatment

3) 硫酸盐还原细菌虽然不是一种严格的厌氧菌, 但是, 它对耐受溶解氧的浓度有限. 因此, 将空气连续不断地送入污泥储存库, 使污泥始终暴露在空气下, 也可以起到抑制硫酸盐还原细菌生长的作用.

4.2 pH 对污泥硫化氢释放的影响

图 4 所显示的实验结果表明, 市政污泥硫化氢的释放量明显高于印染污泥和皮革污泥, 前者高于后者 1000 倍以上. 造成这一结果除了与市政污泥中 SRB 的生活量和活性明显高于印染污泥和皮革污泥有关外, 还与污泥的 pH 值相关. 从图 7 可以看

到,随着污泥 pH 值的降低,污泥硫化氢的释放量迅速增加,这是由于在 H^+ 离子存在的条件下, S^{2-} 容易与 H^+ 结合而生成 H_2S 。根据对污泥的 pH 值分析显示,杭州四堡和合肥市政污泥分别为 7.27 和 6.33,而印染污泥和皮革污泥分别为 8.32 和 7.82,杭州四堡和合肥市政污泥呈中偏酸性,而印染污泥和皮革污泥呈碱性。这表明相对于印染污泥和皮革污泥来说,市政污泥更利于硫化氢的形成,从而有更多的硫化氢释放。对于呈碱性的印染污泥和皮革污泥来说,即使有硫化氢存在,也会通过中和作用使部分 H_2S 消失。就合肥污泥和杭州四堡污泥而言,前者更具酸性,因此,硫化氢释放量 ($4.03 \mu g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) 明显高于后者硫化氢的释放量 ($2.60 \mu g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$),这说明污泥的酸碱条件对硫化氢的释放产生直接的影响。

另外,前人的研究表明,SRB 生长最佳的 pH 值为 7.0 左右(陈野, 2004),杭州四堡和合肥市政污泥的 pH 值分别为 7.27 和 6.33,正在这个范围附近,因此为 SRB 提供了适宜的生长条件。而印染污泥和皮革污泥的 pH 值分别为 8.32 和 7.82,偏离 SRB 生长最佳的 pH 值范围,因此不利于 SRB 生长,这也导致杭州四堡和合肥市政污泥由 SRB 产生的硫化氢释放量高于印染污泥和皮革污泥。

根据上述研究结果,通过调节污泥的 pH 值,使污泥呈碱性,不仅能够使污泥中的硫化氢通过中和作用得到直接消除,而且也可以通过抑制污泥中硫酸盐还原细菌的生长,使污泥中硫化氢的产生得到间接地控制。

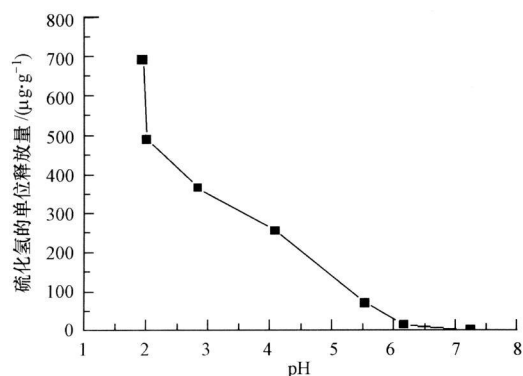


图 7 不同 pH 下污泥硫化氢的释放

Fig. 7 Release of H_2S from sludge at different pH

4.3 污泥干化温度对硫化氢释放的影响

图 5 所显示的实验结果表明,干化温度对污泥释放硫化氢产生明显的影响。杭州四堡市政污泥在

低温 (120℃)、中温 (220℃) 和高温 (320℃) 下进行干化,污泥硫化氢的最大释放量分别为 1.50、163.0 和 225.0 $\mu g \cdot g^{-1}$,即污泥在中温和高温下释放的硫化氢,分别是低温下释放硫化氢的 108 倍和 150 倍。从污泥硫化氢的释放特征来看,在低温干化时,硫化氢的释放量随干化时间的增加无明显变化;在中温干化时,在前 90 min 内,硫化氢的释放量随干化时间的增加而增大,然后开始减少;在高温干化时,在 30 min 以后,硫化氢的释放量就随干化时间的增加而减少。这说明污泥干化温度不仅决定了硫化氢的释放强度,而且也决定了硫化氢释放量随干化时间变化的特征。

污泥在同一温度下连续干化,硫化氢的释放量主要集中在干化前期,从图 8 中可以发现,当合肥市政污泥在 50℃ 时连续干化 10 h,每克污泥的硫化氢释放总量为 27 μg ,其中第 1 h 内硫化氢的释放量为 12 $\mu g \cdot g^{-1}$,占硫化氢释放总量的 45%,在 3 h 内,硫化氢的释放量占总释放量的 68%,而在余下的 7 h 内,污泥释放的硫化氢仅占总释放量的 32%,图 5 也显示当干化温度为 220℃ 时,在 90 min 时污泥中硫化氢的释放量就达到最大值,当干化温度为 320℃ 时,在 30 min 时,硫化氢的释放量就达到最大值。这说明在污泥开始加温后的较短时间内,硫化氢就进入大量释放阶段,造成这种现象是由硫化氢低熔点 (-85.5℃)、低沸点 (-60.7℃) 和受热易分解的特性所决定的。

这个研究结果启示我们,降低污泥干化的温度可以抑制污泥硫化氢的释放量。尽管低温污泥干化(干化温度 < 200℃)相对于高温污泥干化来说,将污泥干化至相同含水率所需要的时间要长。但是,由于低温污泥干化时硫化氢的释放量远远低于高

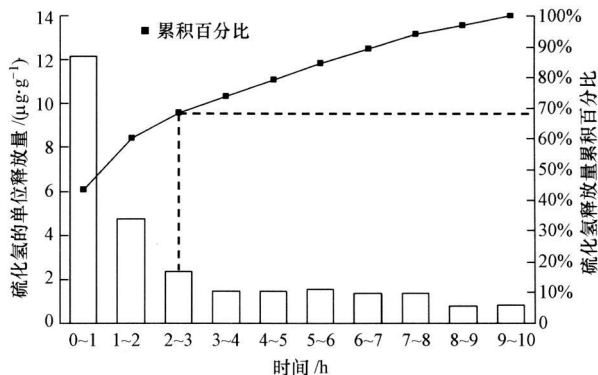


图 8 污泥硫化氢在 50℃ 下释放量随时间的变化

Fig. 8 Volume of H_2S released from sludge kept at 50°C

温污泥干化时硫化氢的释放量,因此,如果污泥干化能在低温条件下进行,将是控制污泥硫化氢释放的有效措施。

5 结论 (Conclusions)

1)污泥硫化氢释放量与污泥 SRB 的生活量和活性相对应,市政污泥 SRB 的生活量和活性明显大于印染污泥和皮革污泥,杭州四堡和合肥市政污泥硫化氢释放量分别为 $2.60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $4.03 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,而印染污泥和皮革污泥硫化氢释放量分别为 $0.018 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $0.009 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。通过紫外线照射和利用超声波,以及采取连续不断地输入空气,使污泥始终暴露在空气下等措施,可以杀灭和抑制污泥中的 SRB 生长,从而可以达到减少污泥中因生物原因生成硫化氢的目的。

2) 污泥的酸碱条件对硫化氢的释放产生直接的影响,中偏酸性污泥硫化氢的释放量远大于碱性污泥。污泥呈碱性,一方面可以通过中和作用使污泥中的硫化氢得到直接地消除,另一方面通过抑制污泥 SRB 的生长,使污泥硫化氢的产生得到间接地控制。

3)干化温度越高,污泥硫化氢的释放量越大,污泥硫化氢的最大释放量发生在污泥开始加温的 1h 内。控制污泥在低温条件下进行干化,是减少污泥硫化氢释放的有效措施。

参考文献 (References):

曹胜利. 2001. 三废治理与利用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 261—267

Cao S L. 2001. Wastes Treatment and Utilization [M]. Beijing Metallurgical Industry Press 261—267 (in Chinese)

陈野,刘贵昌. 2004 硫酸盐还原菌腐蚀的防治方法及其研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 25(3): 102—105

Chen Y, Liu G C. 2004. Progress in control of corrosion caused by sulfate-reducing bacteria [J]. Corrosion & Protection, 25(3): 102—105 (in Chinese)

Dias M, Salvado J C, Monperous M. *et al* 2008 Characterization of *Desulfomicrobium salsuginis* sp. nov. and *Desulfomicrobium aestuarii* sp. nov. two new sulfate-reducing bacteria isolated from the Adour estuary (French Atlantic coast) with specific mercury methylation potentials [J]. Systematic and Applied Microbiology, 31(1): 30—37

Easter C, Quigley C, Burrows P. *et al* 2005. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems [J]. Chemical Engineering Journal 113 93—104

Frechen F B. 1988 Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany [J]. Water Science &

Technology 20 261—266

胡德蓉,林钦. 2007. 硫酸盐还原菌 (SRB) 的生态特性及其检测方法研究进展 [J]. 南方水产, 3(3): 67—72

Hu D R, Ling Q. 2007. Detection and ecology characteristic of sulfate-reducing bacteria [J]. South China Fisheries Science 3(3): 67—72 (in Chinese)

黄兵,李晓梅,孙佩石,等. 1999. 生物膜填料塔净化低浓度硫化氢恶臭气体研究 [J]. 环境科学与技术, 4 17—21

Huang B, Li X M, Sun P S. *et al* 1999. An approach to purification of foul-smell gas containing H_2S in low concentration using a biofilm-packing column [J]. Environment Science and Technology, 4 17—21 (in Chinese)

Lary G A, Louisville. 1968. Sulfur Adsorption [P]. America US3416293 1968-12-17

Lee E Y, Cho K S, Hee W R. 2005. Simultaneous removal of H_2S and NH_3 in biofilter inoculated with *acidithiobacillus thiooxidans* TAS [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering 99(6): 611—615

李松海,刘建华,武海燕,等. 2004 一种控制腐蚀微生物的新方法——电化学杀菌 [J]. 腐蚀与防护, 25(6): 256—262

Li S H, Liu J H, Wu H Y. *et al* 2004. A novel method of controlling microbially induced corrosion by electrochemical sterilization [J]. Corrosion & Protection 25(6): 256—262 (in Chinese)

刘锴,何群彪,屈计宁. 2003. 城市污水处理厂臭气问题分析与控制 [J]. 上海环境科学, (增刊): 4—7

Liu K, He Q B, Qu J N. 2003. Odour analysis and control in sewage treatment plant [J]. Shanghai Environmental Sciences S2 4—7 (in Chinese)

吕人豪. 1982 工业循环冷却水中微生物腐蚀及其控制 [A]. / 国家科学技术委员会腐蚀科学学科组. 1979 年腐蚀与防护学术报告论文集 (海水、工业水、微生物部分) [C]. 北京: 科学出版社, 358—359

L R H. 1982. Microbiologically influenced corrosion and corrosion control in industrial circulating cooling water [A]. // Corrosion Science and Technology Committee of China Science Group Proceeding of Corrosion and Protection Symposium, 1979 (Parts of Seawater, Industrial Water, and Microorganism) [C]. Beijing Science Press 358—359 (in Chinese)

马学文. 2008 城市污泥干燥特性及工艺研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 71—75

Ma X W. 2008. Research on drying characteristic and technology of sewage sludge [D]. Hangzhou Zhejiang University, 71—75

童志权. 2001 工业废气净化与利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 394—418

Tong Z Q. 2001. Industrial Waste Gas Purification and Utilization [M]. Beijing Chemical Industry Press 394—418 (in Chinese)

国家环保总局. 1993. GB/T 14678-1993. 空气质量—硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定—气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社

State Environmental Protection Administration of China 1993. GB/T 14678-1993. Air quality—Determination of sulfuretted hydrogen methyl sulphhydryl dimethyl sulfide and dimethyl disulfide—Gas chromatography [S]. Beijing China Standard Press (in Chinese)

- 万海清, 苏仕军, 葛长海, 等. 2003 一种分离培养硫酸盐还原菌的改进方法 [J]. 应用与环境生物学报, 9(5): 561—562
- Wan H Q, Su S J, Ge C H. *et al*. 2003. A Improved method for isolation and cultivation of sulfate-reducing bacteria [J]. Chinese Journal of Applied and Environment Biology, 9(5): 561—562 (in Chinese)
- 翁焕新, 马学文, 苏闽华. 2008 利用烟气余热干化城市污泥工艺的应用 [J]. 中国给水排水, 24(4): 58—61
- Weng H X, Ma X W, Su M H. 2008 Drying sewage sludge by waste heat from flue gas [J]. China Water & Wastewater, 24(4): 58—61 (in Chinese)
- 薛永刚. 2000 养殖水体硫化氢的来源和防治对策 [J]. 齐鲁渔业, 17(6): 37—38
- Xue Y G. 2000 Hydrogen sulfide sources and countermeasures in culture water [J]. Shandong Fisheries, 17(6): 37—38 (in Chinese)
- 张慧, 童志权. 2003 黏胶纤维生产废气中 H_2S 、 CS_2 的治理技术 [J]. 化工进展, 22(3): 275—279
- Zhang H, Tong Z Q. 2003. Treatment of H_2S & CS_2 in waste gases from production of viscose fiber [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 22(3): 275—279 (in Chinese)
- 张家忠, 易红宏, 宁平, 等. 2002 硫化氢吸收净化技术研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 3(6): 47—52
- Zhang J Z, Yi H H, Ning P, *et al*. 2002. Advances of the study on absorption technology of hydrogen sulfide [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 3(6): 47—52 (in Chinese)
- 张询立, 倪炳华, 马宝岐. 1995. 硫化氢分解制氢气和硫 [J]. 石油与天然气化工, 4(1): 226—230
- Zhang X L, Ni B H, Ma B Q. 1995. Decomposition of hydrogen sulfide to produce hydrogen and sulfur [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 4(1): 226—230 (in Chinese)
- 张学元, 王风平, 杜元龙, 等. 1999 油气工业中细菌的腐蚀和预防 [J]. 石油与天然气化工, 28(1): 53—58
- Zhang X Y, Wang F P, Du Y L. *et al*. 1999. Bacterial corrosion and its prevention in oil and gas industry [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 28(1): 53—58 (in Chinese)
- 赵毅, 李守信. 2001. 有害气体控制工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 77—81
- Zhao Y, Li S X. 2001. Control Engineering of Harmful Gas [M]. Beijing Chemical Industry Press, 77—81 (in Chinese)