

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016101803

莫少婷, 周兴求, 伍健东, 等. 丙酸钾污泥稳定化过程中硫化氢的释放规律[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 608-613.

MO Shaoting, ZHOU Xingqiu, WU Jiandong, et al. Effects of potassium propionate on hydrogen sulfide volatilization from sewage sludge[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 608-613.

丙酸钾污泥稳定化过程中硫化氢的释放规律

莫少婷 周兴求* 伍健东 王海攀 曾庆洋

(华南理工大学环境与能源学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006)

摘 要 作为国家规定的 8 种恶臭气体之一, 硫化氢是污泥中微生物作用于含硫物质的终点产物, 在污泥的储存和安全运输过程中控制或抑制其释放至关重要. 本研究以丙酸钾作为污泥稳定化添加剂, 通过测定污泥 pH 值的变化及硫化氢的释放情况, 分析不同添加量的丙酸钾、pH 与硫化氢释放量的关系, 从而说明污泥稳定化效果. 研究表明, 丙酸钾对污泥硫化氢释放有抑制作用, 随 pH 升高、储存时间延长抑制效果有所减弱; 丙酸钾的添加量越大, 硫化氢的释放量越小, 污泥稳定的时间越长; 氮气环境更有利于丙酸钾对污泥的稳定化作用.

关键词 硫化氢, 污泥, 丙酸钾, 稳定化, pH.

Effects of potassium propionate on hydrogen sulfide volatilization from sewage sludge

MO Shaoting ZHOU Xingqiu* WU Jiandong WANG Haipan ZENG Qingyang

(Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: Hydrogen sulfide is one of the eight odorous gases, which is produced by sulfate-reducing bacteria. It is vital to control the release of hydrogen sulfide during the storage and transportation of sludge. In this study, we investigated the effects and mechanisms of pH and potassium propionate on hydrogen sulfide volatilization from sewage sludge. The result indicated that the amount of potassium propionate exerted obvious effect on the sludge and hydrogen sulfide emission. With increase addition of potassium propionate, less hydrogen sulfide was released. Moreover, the inhibition was observed to be prominent with the increase of pH value as well as time. In addition, the effect of sludge stabilization was better in nitrogen atmosphere.

Keywords: hydrogen sulfide, sludge, potassium propionate, stabilization, pH.

污水处理的副产物市政污泥含水率较高、有机成分多并且性质不稳定易腐化^[1], 其处理处置的问题备受关注. 污水处理厂经机械脱水的污泥含水率通常在 80% 左右, 需后续处理才能实现污泥处置的无害化和资源化, 如卫生填埋、焚烧、堆肥和建材利用等^[2].

通常污泥脱水后, 需暂存泥仓再统一进行处理. 在储存和运输过程中污泥不断释放恶臭气体, 严重污染大气环境. 污泥稳定化的目的主要是除去污泥中的臭味, 适当改善污泥的脱水、干化等性能, 使污泥易于储存、运输和处置^[3]. GB14554-93 中规定的 8 种恶臭气体, 污泥含有所有组分, 其中 5 种为含硫化合

2016 年 10 月 18 日收稿 (Received: October 18, 2015).

* 通讯联系人, E-mail: xqzhou@scut.edu.cn

Corresponding author, E-mail: xqzhou@scut.edu.cn

物.由于污泥中含有大量微生物,而硫化氢是微生物作用的终点产物^[4],因此污泥在储存和运输过程中不断释放出硫化氢等恶臭气体.对于净化含硫化氢的废气已有多种方法,如物理和化学溶剂的吸收法^[5]、低温等离子体-生物法^[6]、利用热分解和微波分解技术的分解法^[7]等,但是,对于污泥在储存和运输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硫化氢的生成和释放特征的了解.已有研究表明,污泥硫化氢主要有两个来源:一是无机盐硫酸盐、亚硫酸盐等在微生物的作用下生成硫化氢;二是有机硫化物在厌氧菌作用下降解形成硫化氢^[8].缺氧条件下硫酸盐还原菌主要以有机物(如乳酸等)作为电子供体,以硫酸盐或含硫有机物中的硫作为末端电子受体产生硫化氢^[9].

丙酸及其盐类是世界上公认的一种经济实惠、安全有效的食用性防腐剂,可广泛用于食品、谷物和饲料的贮存保藏.日本、美国、欧共同体等早已普遍使用丙酸(盐)取代了毒副作用较大的苯甲酸(钠)及较昂贵的山梨酸(钾)在食品添加剂的地位.王岁楼^[10]等研究发现,丙酸钙因系钙盐其溶解度受到限制,而丙酸钠不仅极易吸潮且摄食过多对人体不利,再考虑到污泥的后期处理如厌氧消化、制肥等资源化利用方式,选取丙酸钾作为污泥在储存和运输的稳定化添加剂,控制恶臭气体产生和释放.丙酸钾对酵母菌抑制效果较差,酵母菌在 45 °C 以上一般不能生长,故实验温度设定为 45 °C.

本文开展对空气和氮气环境中污泥储存时硫化氢释放和 pH 变化情况的研究,揭示污泥腐化产生硫化氢的释放特征和规律,并进一步探讨丙酸钾对污泥稳定处理的作用机理和影响因素,为污泥短期内控制恶臭气体产生提供方法.

1 材料和方法 (Materials and methods)

1.1 材料

实验用泥取自广州某市政污水处理厂离心脱水后的新鲜污泥,含水率 77.67%,取回实验室立即使用.对新鲜污泥成分进行 XPS 扫描,XPS 全谱扫描采用的仪器为 ulvac 公司的 PHI X-tool,污染碳(内标) 284.6 eV.其结果如图 1.

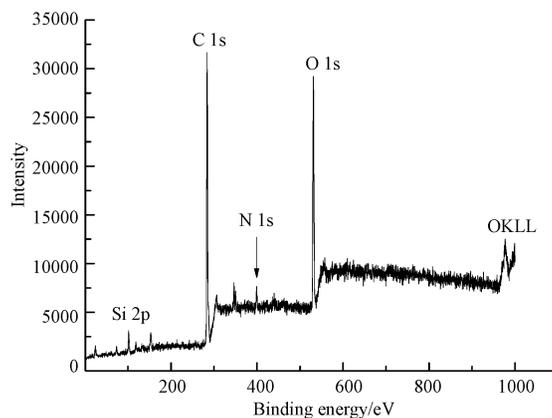


图 1 污泥的 XPS 全谱能图

Fig.1 XPS full spectrum of sludge

已有研究表明,污泥含量最多的元素是 O、C、N^[11].从图 1 可以看出,其 O、C、N 的含量明显较高,而元素分析的结果中 C、O、N 的比重分别是 24.21%、20.78%、4.09%,两者结果非常一致.同时,元素分析的结果显示 S 的比重为 0.522%,含量较少.S 的结合能在 160—175 eV 的位置,谱图没有明显的峰,说明污泥中 S 含量少且形式分散.

1.2 实验方法

(1)分两组各称取 100 g 新鲜污泥于烧杯,一组置于空气环境,一组置于氮气环境.(2)加入 1 mL 醋酸搅拌调节 pH.(3)按 0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5% 和 3% 的湿污泥质量比加入粉末丙酸钾,定时搅拌 5 min.(4)将搅拌后的污泥移到锥形瓶,软木塞封口,外面包两层塑料薄膜密封.(5)混合后污泥放置

45 °C 恒温箱, 间隔 24 h 以氮气为载气将瓶中气体通入氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸铵吸收液。(6) 空气环境的污泥样品向锥形瓶通 3 min 的空气。

1.3 硫化氢测定方法

由于污泥废气成分多样, 需除去影响硫化氢检测的气体, 硫化氢吸收检测装置见图 2。

硫化氢的测定参照《空气和废气监测分析方法》中亚甲基蓝分光光度法。取适量吸收液于 10 mL 具塞玻璃比色管, 加入 1 mL 混合显色剂摇匀, 立即加盖倒转缓慢摇匀, 放置 30 min 后, 加 1 滴磷酸氢二铵溶液以排除三价铁离子的颜色, 混匀稀释至标线。在波长 665 nm, 用 2 cm 比色皿测定吸光度。根据标准曲线可计算出溶液中硫化氢含量。因吸收液中浓度为累计浓度, 有时会出现浓度超出检测限的情况, 可适当稀释后测量。

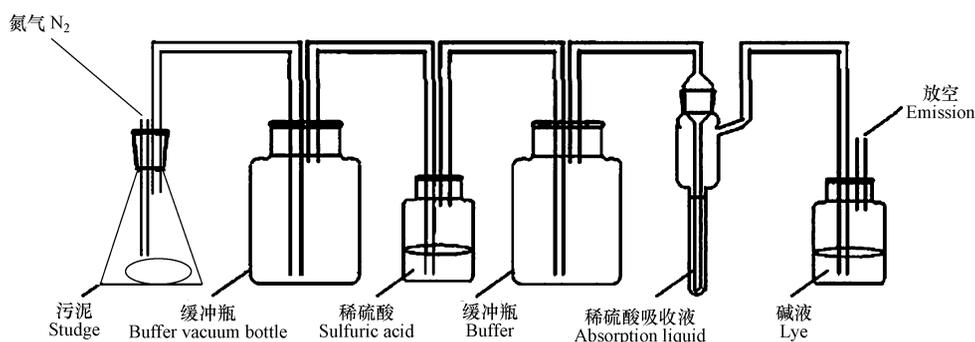


图 2 硫化氢的吸收检测装置流程图

Fig.2 The absorption and detection device of hydrogen sulfide

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 空气和氮气环境中污泥的硫化氢释放规律

污泥中硫主要以有机物形式存在, 其它以硫化物、硫酸盐等形式存在^[12]。图 3(a) 是未加醋酸和丙酸钾的原泥硫化氢释放曲线及其 pH 的变化曲线。

由于外部环境从室温升至 45 °C, 污泥中微生物需要一定的调整适应时间, 所以开始阶段微生物作用产生的硫化氢很少。而图 3(a) 中空气环境和氮气环境硫化氢第一天的释放量分别为 34.58 μg、33.69 μg。考虑主要是其它物理化学作用产生了硫化氢。硫化氢的释放对加热十分敏感^[13], 在加热的条件下 (尤其是高含水率的污泥), 污泥表面水分的挥发使附着的硫化氢释放导致开始阶段的高释放量。由于微生物适应环境后迅速进入活跃期, 分解含硫有机物产生硫化氢, 加上污泥含水率持续降低促进表面附着硫化氢释放, 使得第二、三天释放量大幅增加。其后几天的释放量均出现下降, 一方面原因是污泥表面的硫化氢不断减少, 另一方面是污泥内部的某种制约关系逐渐加强, 如碱性物质的增加, 对有机酸的分解能力加强等^[14]。图 3(a) 氮气环境的硫化氢总释放量为 239.97 μg, 只比空气环境的 237.58 μg 多 2.39 μg, 与通常厌氧环境有利于产生硫化氢的印象有差异, 分析可能是在有氧条件下, 微生物的活动更活跃, 前期产生的有机酸较多, 从而使污泥 pH 值下降更快, 有利于污泥中原有硫离子转化为硫化氢^[15]; 而后期随着 pH 值升高, 厌氧环境硫酸盐菌产生的硫化氢比有氧条件下多, 所以硫化氢的总释放量相差不大。

图 3(b) 中的污泥经过醋酸调节 pH 值, 未添加丙酸钾。开始 1—4 d 硫化氢释放量少, pH 值的降低对前期硫化氢的释放有较大影响。随着 pH 值增大到 7.0 左右, 硫酸盐还原菌进入最适生长 pH, 大量降解含硫有机物生成硫化氢。如果硫化氢的释放只是微生物单独作用, 那释放曲线应出现一定范围内的波动, 但图 3(b) 的曲线在上升和下降过程都没有出现明显波动, 猜测污泥表面硫化氢的释放也是形成曲线的重要原因。pH 值增加到 8.5 之后, 硫酸盐还原菌的生长繁殖受到限制, 加上污泥中含硫有机物和表面硫化氢的消耗, 硫化氢释放量迅速减少。

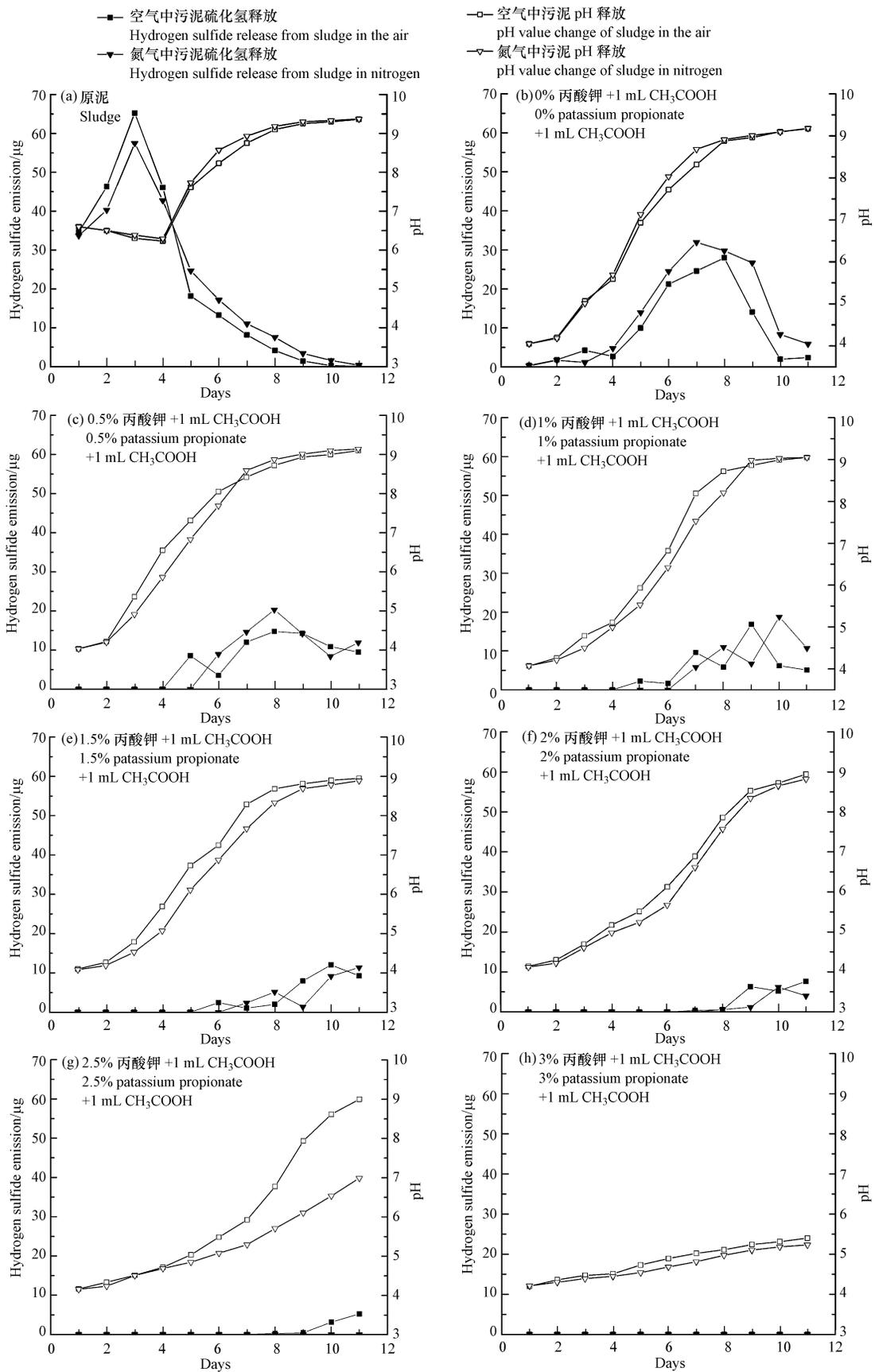


图 3 100 g 原泥和加入丙酸钾后污泥的 pH 及硫化氢释放变化曲线

Fig.3 Change of pH and amount of released H₂S from 100 g sludge after addition of different doses of potassium propionate

结果表明,原泥的 pH 呈先下降后上升的趋势,硫化氢的释放量先上升后下降,与翁焕新^[4]等的研究结果一致.污泥的结构疏松多孔,会吸附一部分气体^[16],随着表面含水率的减少,污泥吸附效果下降,硫化氢解吸而释放出来.

丙酸钾对酵母菌以外的微生物有普遍抗菌作用.图 3(c)—(h) 的污泥经过 pH 调节并添加不同比例丙酸钾.可以看出, pH 的上升速率和硫化氢的释放量都随着丙酸钾添加量的增加而减少.丙酸钾是酸型防腐剂,在酸性条件下,产生的游离丙酸抑制微生物活动.其抑菌效果受环境 pH 影响,在 pH 4.0—5.0 时抑制效果最佳, pH 6.0 时抑菌能力明显降低.图中 pH 值在 6.0 左右曲线上升速率明显增加,说明丙酸钾的抑菌能力下降,污泥中微生物开始频繁活动,分解有机物.硫酸盐还原菌的适合生长的 pH 值范围较广,一般为 5.0—9.0,最佳 pH 值为 7.0 左右的环境条件^[17],图 3 中硫化氢释放量增大都在 pH 值 7.0 附近.图 3(c) 和 (d) 中,空气环境中 1—4 d 未检出硫化氢,观察污泥表面形态并未明显变化,所以污泥在 1—4 d 内保持稳定;氮气环境污泥分别保持 5 d 和 6 d 的稳定.随后污泥在 pH 值 7.0 左右进入腐化阶段,厌氧环境中硫酸盐菌产生硫化氢的优势较为明显.图 3(e)—(f) 中,氮气环境硫化氢释放量低于空气硫化氢释放量,考虑是厌氧条件下,大量丙酸钾的加入限制了微生物的活动,污泥 pH 值上升速率比有氧条件下慢,不利于硫化氢的产生.从图 3(g) 和 (h) 可以看出,氮气环境中,污泥添加 2.5% 的丙酸钾可以完全抑制硫化氢产生;而空气环境中,需添加 3% 的丙酸钾才能达到同等效果.所以,厌氧条件下达到污泥短期稳定需要的丙酸钾比空气环境少.

2.2 丙酸钾稳定化污泥的性质

丙酸钾可短期内避免污泥变质腐化产生恶臭气体,表 1 是新鲜污泥和稳定 12 d 后污泥的一些性质参数对比,可为后期处理如制砖、直接制肥、干燥等提供参考.从表 1 可以看到,丙酸钾稳定化污泥的性质与新鲜污泥相近,稳定效果较好.

表 1 新鲜污泥和稳定 12 d 的污泥性质

Table 1 Properties of fresh and stabilized sludges

	新鲜污泥 Fresh sludge	氮气环境 In nitrogen	空气环境 In the air
丙酸钾/%	0	2.5	3
有机质含量/%	54.82	53.47	53.68
钾/(干基 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	11.08	11.31	11.75
pH	6.6—6.8	5.67	5.38
含水率/%	77.67	73.05	73.17

3 结论 (Conclusion)

(1) 原泥的 pH 呈先缓慢下降再迅速上升的趋势,硫化氢的释放量先升高后下降.

(2) 醋酸降低了污泥的 pH,一定程度上可以抑制污泥表面硫化氢释放和污泥内部微生物活动.随着 pH 值升高到 7 左右,硫酸盐细菌大量利用有机质产生硫化氢.

(3) 丙酸钾对污泥硫化氢释放具有明显的抑制作用,随 pH 升高、储存时间延长抑制效果有所减弱.氮气环境中丙酸钾的稳定效果比空气环境好.

(4) 丙酸钾稳定化污泥性质与新鲜污泥的差距很小,含水率维持在 73% 左右,稳定效果较好.

参考文献 (References)

- [1] 徐新宇, 杨家宽, 宋健, 等. 调理脱水污泥的热解特性及动力学分析[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 972-981.
XU X Y, YANG J K, SONG J, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics analysis of conditioned dewatered sewage sludge [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 972-981 (in Chinese).
- [2] FRECHEN F B. Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany[J]. Water Science and Technology, 1988, 20(4-5): 261-266.
- [3] SPINOSA L. From sludge to resources through biosolids[J]. Water Science and Technology, 2004, 50(9): 1-9.

- [4] 翁焕新, 高彩霞, 刘瓚, 等. 污泥硫酸盐还原菌(SRB)与硫化氢释放[J]. 环境科学学报, 2009, 29(10): 2094-2102.
WENG H X, GAO C X, LIU Z, et al. Sulfate-reducing bacteria (SRB) in sewage sludge and release of H_2S [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(10): 2094-2102 (in Chinese).
- [5] 王卫文. 硫化氢的净化技术及研究进展[J]. 能源环境保护, 2010, 24(3): 9-13.
WANG W W. Advances of the study on purifying technology of hydrogen sulfide [J]. Energy Environmental Protection, 2010, 24(3): 9-13 (in Chinese).
- [6] 李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 等. 低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1256-1262.
LI H Q, HE J C, CHEN Z, et al. Hydrogen sulfide removal by the combination of non-thermal plasma and biological process [J]. Environmental Science, 2014, 35(4): 1256-1262 (in Chinese).
- [7] CHU J H, CHENG L M, WANG E Y, et al. Combustion and heat transfer of premixed natural gas in a porous media burner [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 2: 166-170.
- [8] WENG H, DAI Z, JI Z, Et al. Release and control of hydrogen sulfide during sludge thermal drying [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 296: 61-67.
- [9] 席劲瑛, 胡洪营, 罗彬, 等. 城市污水处理厂主要恶臭源的排放规律研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(21): 99-103.
XI J Y, HU H Y, LUO B, et al. Odorants emission characteristics in amunicipal waste water treatment plant [J]. China Water & Waste Water, 2006, 22(21): 99-103 (in Chinese).
- [10] 王岁楼, 姜宏杰. 丙酸钾在食品防腐中的应用研究[J]. 山西食品工业, 1997 6(2): 19-20.
WANG S L, JIANG H J. Antiseptic effect of potassium propionate in food [J]. Food engineering, 1997 6(2): 19-20 (in Chinese).
- [11] YANG G, ZHANG G, WANG H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China [J]. Water Research, 2015, 78: 60-73.
- [12] 蒋建国, 杜伟, 殷闽, 等. 石灰稳定化污泥恶臭物质释放特征研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9): 1620-1624.
JIANG J G, DU W, YIN M, et al. Release character of offensive odorants produced from lime stabilizing sludge [J]. China Environmental Science, 2012, 32(9): 1620-1624 (in Chinese).
- [13] 高彩霞. 污泥中硫化氢的释放机理及控制研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
GAO C X. Release and control of hydrogen sulfide in sewage sludge [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008 (in Chinese).
- [14] 刘瓚. 污泥干燥处理中典型恶臭的释放特点 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
LIU Z. Characteristics of the release of specific odors during sewage sludge drying [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007 (in Chinese).
- [15] VAN DEN BRAND T P H, ROEST K, CHEN G H, et al. Adaptation of sulfate-reducing bacteria to sulfide exposure [J]. Environmental Engineering Science, 2016, 33(4): 242-249.
- [16] 孙衍卿, 孙震, 张景来. 污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究 [J]. 环境科学, 2015, 36(6): 2210-2215.
SUN Y Q, SUN Z, ZHANG J L. Transformation regularity of nitrogen in aqueous product derived from hydrothermal liquefaction of sewage sludge in subcritical water [J]. Environmental Science, 2015, 36(6): 2210-2215 (in Chinese).
- [17] 郭广寨, 苏良湖, 孙旭, 等. 不同粒径零价铁 (ZVI) 对污水污泥 H_2S 和 CH_4 释放速率的影响 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1693-1698.
GUO G Z, SU L H, SUN X, et al. effect of different particle sizes of zero-valent iron (ZVI) on H_2S and CH_4 emission in sewage sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(5): 1693-1698 (in Chinese).