

微生物絮凝剂的絮凝条件及焦化废水净化研究

魏晓金, 李 静, 何绪文

[中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083]

[摘要] 从活性污泥中筛选出一株能产高效絮凝剂的芽孢杆菌, 对该菌产生的微生物絮凝剂进行了絮凝条件及废水絮凝实验研究。结果表明, 微生物絮凝剂最佳絮凝条件为: 原水 pH 值 7.0 以上; 助凝剂 CaCl_2 (1 % 浓度) 适宜投加量为 5.0 %; 发酵液的适宜投加量为 0.2 %; 发酵液较好的离心条件为 $n=4\ 000$ 转/min, $t=30$ min。在最佳絮凝条件下, 该菌产生的微生物絮凝剂对多种废水净化效果明显。

[关键词] 微生物絮凝剂; 絮凝条件; 焦化废水净化

[中图分类号] X172; X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2009)02-0088-04

1 前言

微生物絮凝剂是由微生物产生的一类具有一定絮凝活性的大分子物质, 它具有絮凝范围广、对人体无毒无害、可生物降解等特点^[1]。近年来, 国内外对微生物絮凝剂进行了大量研究, 许多文献已报道了微生物絮凝剂的研制及其用于废水净化的絮凝条件^[2~10]。笔者从城市污水处理厂的活性污泥中筛选出一种高产絮凝剂的芽孢杆菌, 对其最适宜的絮凝条件进行实验研究, 并通过废水絮凝实验, 表明该微生物絮凝剂具有高效絮凝性能。

2 材料与方法

2.1 试验菌种筛选

1) 从活性污泥中分离筛选得一株经鉴定为芽孢杆菌的菌株, 微生物的分离和纯化方法见文献^[11], 微生物鉴定方法见文献^[12]。

2) 培养条件为: 通用发酵培养基, 初始 pH 值 7.0, 摇床转速 80 转/min, 温度 35 °C, 发酵时间 72 h。发酵液于高速离心机离心去除菌体, 取上清液做为絮凝样品。

2.2 絮凝剂的絮凝条件

改变高岭土悬浊液(浓度为 5 g/L, 以下同)pH 值、温度, 调整其中阳离子种类、浓度及发酵液的离

心条件、搅拌方式、投加量等因素, 测定絮凝率, 找出微生物絮凝剂的最佳絮凝条件。絮凝率的测定^[13,14]: 200 mL 烧杯中加入 98 mL 高岭土悬浊液和 2 mL 絮凝剂样品, 调节高岭土悬浊液的 pH 值, 置于六联搅拌器上搅拌, 静置 3 min, 吸取上清液于 722 型分光光度计 550 nm 处测定其吸光度, 同时以蒸馏水代替发酵液做对照实验, 以絮凝率表示絮凝活性。絮凝率的计算公式为 $E = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ 。式中, E 为絮凝率; A_0 为对照上清液 550 nm 处的吸光度; A 为絮凝后上清液 550 nm 处的吸光度。

2.3 废水水质

1) 实验所取焦化外排废水水质为: COD_{Cr} 600~700 mg/L; 色度 400~500; $\text{NH}_3\text{-N}$ 100 mg/L 左右。

2) 实验所取城市生活污水水质为: COD 300~400 mg/L; BOD 100~200 mg/L; SS 100~200 mg/L。

2.4 废水絮凝试验

在最佳絮凝条件下, 对各种废水进行絮凝实验, 考察其絮凝性能, 其他步骤同絮凝活性的测定。 COD 值采用重铬酸盐法测定, 色度采用稀释倍数法测定, 浊度采用分光光度法。

3 结果与讨论

3.1 微生物絮凝剂的絮凝条件

3.1.1 pH 值对絮凝性能的影响

[收稿日期] 2008-10-12; 修回日期 2008-11-07

[作者简介] 何绪文(1964-), 男, 湖南涟源市人, 中国矿业大学(北京)教授, 博士生导师, 主要研究方向为矿井水、煤化工废水处理、煤矿循环经济与清洁生产; E-mail: hexuwen@sina.com.cn

pH 值不仅影响絮凝剂的表面电荷性质、形态结构、数量,还影响水体中悬浮物质的电荷性质,从而影响到它们的相互作用,因此,pH 值是影响絮凝的重要因素。调节高岭土悬浊液 pH 值,取发酵液测絮凝率,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,高岭土悬浊液 pH 值对絮凝性能有较大的影响,当 pH 值在 8.0 以下时,絮凝效果较差,而 pH 值大于 8.0 时,絮凝剂具有稳定的高絮凝效果。

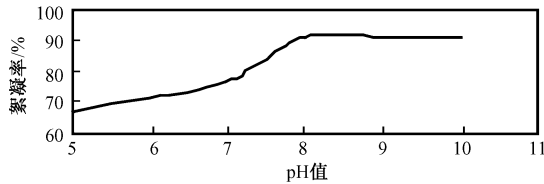


图 1 pH 值与絮凝性能的关系

Fig.1 Relationship between pH and flocculation

3.1.2 温度对絮凝性能的影响

将高岭土悬浊液置于不同温度的水中水浴 20 min,测絮凝率,实验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,温度在 20~50 °C 范围内测定的絮凝活性缓慢升高,从反应动力学的角度来看,随着温度的升高,反应速率常数增加,反应速度加快。当温度继续升高至 50~80 °C 时絮凝性能缓慢下降,但波动很

小,絮凝效果几乎没有什么显著的变化。温度达到 100 °C 时,絮凝剂受热失活,结构发生变化,有效分子长度下降导致絮凝活性降低。

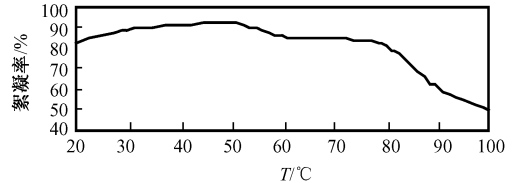


图 2 温度与絮凝性能的关系

Fig.2 Relationship between temperature and flocculation

3.1.3 阳离子对絮凝性能的影响

1)阳离子种类对絮凝性能的影响。微生物絮凝剂是一些大分子物质,并且这些物质本身可能同时含有多个带正、负电荷的基团,因此在其絮凝其他物质时,加入一些离子有助于中和其本身的某些基团电荷或被絮凝物,从而有利于其吸附被絮凝物。在高岭土悬浊液中投加不同价态的阳离子进行絮凝实验,实验结果见表 1。结果表明,一价阳离子 Na^+ , K^+ 没有明显的促絮凝作用;二价阳离子 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} 对絮凝均有一定的促进作用,尤其是 Ca^{2+} 的促进作用最大;三价阳离子 Al^{3+} 的促进作用比较明显, Fe^{3+} 对絮凝有抵制作用。

表 1 阳离子种类对絮凝性能的影响

Table 1 Influence of cation type on flocculation

无机盐离子	空白	Na^+	K^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
絮凝率/%	62.95	74.32	76.86	85.41	89.12	93.48	95.11	66.39

2)阳离子浓度对絮凝性能的影响。多价阳离子均对絮凝有不同程度的促进作用,其中又以 Al^{3+} 最好,但由于 Al^{3+} 有二次污染问题而不宜采用,因此, Ca^{2+} 是较理想的选择。以 CaCl_2 , CaO , CaCO_3 (1 % 浓度)为助凝剂,考察不同的钙离子对微生物絮凝剂的助凝情况,结果如图 3 所示。实验表明,3 种含钙物质中投加 CaCl_2 时在某一点絮凝效果最好,且并不是钙离子的投加量越多絮凝效果就越好。在投加量很少时,絮凝剂的絮凝率很低,随着投加量的不断增加,絮凝率也逐渐升高,当达到一定浓度后,絮凝剂的絮凝率达到最大值,但继续投加金属离子后,絮凝率不仅没有继续升高,反而出现了下降的趋势,这说明离子浓度对微生物絮凝剂活性的影响很大。这是因为一定浓度的钙离子可在絮凝剂分子与悬浮液颗粒间以离子键结合加强微生物絮凝剂的桥联作用而促进絮凝发生,同样中和也能促进絮凝发生,但高离

子强度下,大量离子占据了絮凝剂分子的活性位点,并把絮凝剂分子与固体悬浮颗粒隔开而抑制了絮凝。该絮凝剂当 CaCl_2 投加量为 5.0 % 时絮凝效果最好。

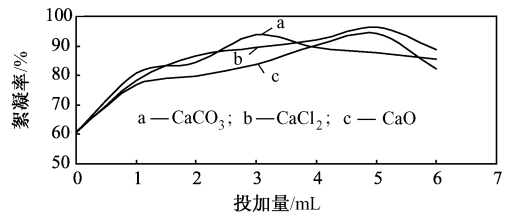


图 3 不同钙离子对絮凝效果的影响

Fig.3 Influence of different Ca^{2+} on flocculation

3.1.4 发酵液的离心条件对絮凝性能的影响

不同的离心条件(离心速度和离心时间)下所获得的絮凝剂对高岭土悬浊液的絮凝率,如表 2 所示。

表 2 离心条件对絮凝性能的影响

离心速度/(转·min ⁻¹)	离心时间/min	絮凝率/%
0	0	66.32
3 500	15	84.71
3 500	30	88.75
4 000	15	94.28
4 000	30	97.36
5 000	15	84.26
5 000	30	67.04

由表 2 可知,离心条件能够改善絮凝剂的絮凝性能,在 $n=4\ 000$ 转/min, $t=30$ min 下絮凝剂具有良好的絮凝活性,而不离心或者离心速度太快、时间太长都会降低絮凝剂活性。这是因为离心速度太快,时间太长会减少离心上清液中絮凝物质的含量,而且生产应用中离心机的速度太快、时间太长会带来设备投资及运行能耗的增加。

3.1.5 搅拌方式对絮凝性能的影响

选择不同的搅拌方式,所测得的絮凝率不同,在絮凝实验中,若只是快速搅拌,絮凝率较低,约为 75%,而且絮体细小;若以慢速搅拌则絮凝率迅速增大,约为 98%,且絮凝体颗粒较为粗大,沉降速度也加快了,这说明慢速搅拌对小絮体互相缔合形成大絮体是必须的。

3.1.6 絮凝剂的投加量对絮凝性能的影响

加入不同体积发酵液的絮凝率如图 4 所示。由图 4 可知,并不是絮凝剂的浓度越大其絮凝活性就越高,絮凝剂的投加量对絮凝活性的影响呈现波峰状。当菌量很少时,絮凝活性很低,随着絮凝剂浓度的不断增大,絮凝活性也不断提高,达到一个最高点后,絮凝活性会随着浓度的增加而下降。这是因为当投入微生物絮凝剂过量时,胶体颗粒将过多地被吸附的聚合物所包围,失去同其他颗粒架桥结合的可能而处于稳定状态。该絮凝剂适宜的投加量为 0.2%。

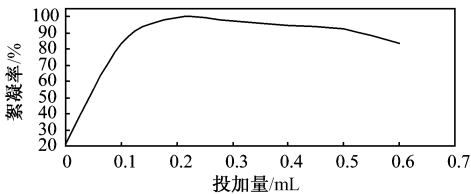


图 4 絮凝剂的投加量对絮凝效果的影响

Fig.4 Influence of flocculants dosage on flocculation

3.2 净化废水实验研究

3.2.1 微生物絮凝剂处理焦化外排废水

图 5 为微生物絮凝剂对焦化外排废水的絮凝效果。由图 5 可知,菌株所产絮凝剂对焦化外排废水有明显的絮凝效果。絮凝剂的最佳用量为 1.0 mL,浊度去除率最高可达 68.73%,COD 去除率最高可达 76.62%,色度去除率可达 52.38%。处理后水质,COD 可为 140 mg/L 小于 150 mg/L(国家二级排放标准),表明微生物絮凝剂处理焦化外排废水用量小,而且混凝效果好,具有良好的开发应用前景。

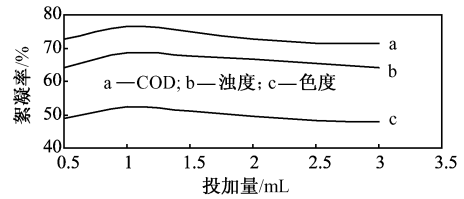


图 5 投加量对焦化外排废水絮凝效果的影响

Fig.5 Influence of dosage on coking effluent flocculation

3.2.2 微生物絮凝剂处理城市生活污水

图 6 为微生物絮凝剂对城市生活污水的絮凝净化效果。由图 6 可知,菌株所产絮凝剂对城市生活污水有明显的絮凝效果。絮凝剂的最佳用量为 1.0 mL,浊度去除率最高可达 96.51%,COD 去除率最高可达 85.31%。

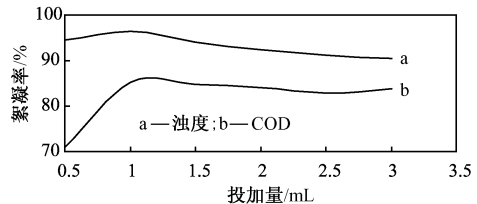


图 6 投加量对城市生活污水絮凝效果的影响

Fig.6 Influence of dosage on municipal sewage flocculation

3.3 絮凝成本与其他絮凝剂的比较

对微生物絮凝剂的污水絮凝成本进行了初步地考察,并将它与聚合硫酸铁(PFS,碱化度 $B=0.5$, $Fe=0.05$ N)和聚磷硫酸铁(PPFS,磷铁比为 10%)进行比较,结果如表 3 所示。由表 3 可知,与传统无机絮凝剂相比,微生物絮凝剂具有用量少,费用低的特点。

4 结语

从活性污泥中筛选出一株能产高效絮凝剂的芽孢杆菌,对该菌产生的微生物絮凝剂进行絮凝条件及废水絮凝实验研究。结果表明,微生物絮凝剂最佳絮凝条件为:原水 pH 值 7.0 以上;能较好促进絮

表3 处理城市污水絮凝成本初步分析与比较

Table 3 Cost analysis and comparison of municipal sewage treatment

絮凝剂	投加量/(L·t ⁻¹)	费用/(元·吨 ⁻¹)
PFS	35	0.024
PPFS	28	0.018
微生物絮凝剂	10	0.012

凝的离子有 Al³⁺, Ca²⁺, 相应的助凝剂 CaCl₂ (1 % 浓度) 适宜投加量为 5.0 %; 发酵液的适宜投加量为 0.2 %; 发酵液较好的离心条件为 $n=4\ 000$ 转/min, $t=30$ min。在最佳絮凝条件下, 将该菌产生的微生物絮凝剂应用到焦化外排废水、城市污水, 结果表明其去除水中悬浮物能力较强, 且对焦化外排废水的脱色能力较好。与传统无机絮凝剂相比, 微生物絮凝剂具有用量少, 费用低的优点, 在实际应用中具有广泛的前景。

参考文献

[1] David Pollsrd. Screening of Biofloculant - Producing Microbes Utilizing Fatty Acids and their Properties of Producing Flocculates [M]. Sydney: Australian Mineral Press, 1997; 235-239

[2] 陆茂林, 施大林, 王蕾, 等. 微生物絮凝剂的制备及絮凝条件的研究[J]. 食品与发酵工业, 1997, 23(3): 26-28

[3] Lu Maolin, Shi Dalin, Wang Lei. Preparations of microbial flocculants and their flocculating conditions [J]. Food and Fermentation Industries, 1997, 23(3): 26-28

[4] 邓述波, 胡筱敏, 罗茜. 寄生曲霉产生絮凝剂的培养条件及其

絮凝特性[J]. 应用与环境生物学报, 1998, 4(4): 405-408

[5] Deng Shubo, Hu Xiaomin, Luo Qian. The culture conditions and flocculating specificity of aspergillus parasiticus [J]. Chinese J Appl Environ Biol, 1998, 4(4): 405-408

[6] 周桂英, 张强, 曲景奎. 微生物絮凝剂的菌种培养及絮凝活性研究[J]. 生物技术, 2004, 14(5): 65-67

[7] Zhou Guiying, Zhang Qiang, Qu Jingku. Studies on bacteria culture and flocculation activity of microbial flocculants [J]. Biotechnology, 2004, 14(5): 65-67

[8] 王春燕, 周集体, 金若非. 利用脱水污泥制备微生物絮凝剂及其絮凝条件研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(21): 105-108

[9] Wang Chunyan, Zhou Jiti, Jin Ruofei. Preparation and flocculation properties of biofloculant from dewatered sludge [J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(21): 105-108

[10] 黄玉柳, 马光庭. F00 微生物絮凝剂的制备、性质及絮凝条件的研究[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(1): 19-21

[11] Huang Yuliu, Ma Guangting. Study on preparation, property and flocculation conditions of F00 microbial flocculant [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2007, 36(1): 19-21

[12] 徐斌, 周集体, 王竟, 等. 以假单胞菌利用鱼粉废水产生的絮凝剂净化废水的研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(6): 354-356

[13] Xu Binzhou, Ji Ti, Wang Jing. Treatment of wastewater by biofloculant generated from pseudomonas SP with fish meal wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2002, 28(6): 354-356

[14] 陈月华, 孔峰, 张晓叶, 等. 微生物絮凝剂处理印染废水的试验研究[J]. 化学工程师, 2008, 152(5): 34-35

Research on flocculation conditions and coking wastewater treatment of Microbial Flocculants

Wei Xiaojin, Li Jing, He Xuwen

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] One strain of Bacillus SP. from the activated sludge is able to produce a stable and efficient bio-flocculation. The flocculation properties and application of this microbial flocculants in wastewater treatment are studied. The results show that the optimum flocculation can be reached in conditions as follows: above pH 7.0, the dosage of coagulation aid CaCl₂ is 5.0 %, the flocculants dosage is 0.2 %, and the centrifugal condition of flocculants broth is 4 000 r/min and last for 30 min. In the optimum flocculation condition the strain boasts obvious coagulation efficiency in wastewater treatment with produced bio-flocculation.

[Key words] microbial flocculants; flocculation conditions; coking wastewater treatment