

微生物絮凝剂对高浓度重金属离子废水絮凝作用研究

姚敏杰¹, 连宾^{2*}

(1. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要 : 文章研究了胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus*)产生的微生物絮凝剂(MBF)对高浓度重金属离子模拟废水的絮凝作用。采用的方法是将10mLMBF分别加入到100mL含Fe³⁺、Al³⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺和Mg²⁺的模拟废水中,分析MBF对不同重金属离子(浓度范围100~1000mg/L)模拟废水的絮凝作用。结果表明,不同重金属离子模拟废水经MBF处理后,出现明显不同的絮凝现象,随着废水重金属离子浓度增大,絮凝处理效率降低,废水经MBF处理后pH值比原水pH值下降。研究结果为进一步研究微生物絮凝剂处理含重金属离子废水提供参考资料。

关键词 : 微生物絮凝剂; 胶质芽孢杆菌; 重金属离子; 废水处理; 絮凝作用

中图分类号: X703 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2009.11.001 文章编号: 1003-6504(2009)11-0001-04

Microbial Flocculability on Wastewater Containing High Concentration Heavy Metal Ions

YAO Min-jie¹, LIAN Bin^{2*}

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geological Hazard Prevention of Ministry of Education, Guizhou

University, Guiyang 550002, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of

Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract : Flocculability of simulated wastewater containing heavy metal ions with high concentration by microbial flocculants (MBF) produced by *Bacillus mucilaginosus* was studied. 10mL MBF were added to 100mL simulated wastewater containing Fe³⁺, Al³⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and the flocculability of simulated wastewater with different heavy metal ions of concentration range of 100~1000mg/L was analyzed. Results showed that significant changes of flocculation phenomenon took place after adding MBF. Lower flocculation efficiency was occurred with increase of concentration of wastewater containing heavy metals, and pH value was lower than that of raw water, which will provide reference for further study in the field of biosorption of heavy metals in wastewater.

Key words : microbial flocculants; *Bacillus mucilaginosus*; heavy metal ions; wastewater treatment; flocculability

随着我国工业迅猛发展,含重金属离子的工业废水大量排放,对环境造成的污染日益严重。重金属离子废水的治理大多采用传统的化学沉淀、氧化还原、离子交换吸附、蒸发和电解法等^[1-2],但因各种原因都很难从根本上解决重金属污染问题。微生物絮凝剂(MBF)是从微生物体或其分泌物中提取、纯化而获得,它不仅具有传统化学絮凝剂的絮凝特性,而且具有高效、安全、无污染等独特优点^[3-5]。20世纪80年代以来,微生物法处理重金属离子废水作为一项新的实用技术受到国内外学者的广泛重视,并取得诸多研究

成果^[2,6-10],但真正应用于实际工程实践的为数不多^[11],而且已有的研究大多是针对低浓度重金属离子废水的处理,处理高浓度重金属离子废水仍然是一道难以解决的问题。利用微生物法处理高浓度重金属离子废水的研究鲜有报道。胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus*)所产生的MBF对制药废水和生活污水等均具有去浊能力,对有色溶液具有脱色作用^[12],用该类微生物絮凝剂处理废水中低浓度(小于100mg/L)Cr⁶⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺和Ti⁴⁺等具有很好的絮凝效果^[13-15]。本文报道了胶质芽孢杆菌产生的MBF对模拟高浓度

收稿日期: 2008-08-20; 修回: 2009-02-20

基金项目: 国家自然科学基金委创优群体项目(40721002),贵州省优秀科教人才省长专项基金课题(黔省专合字2005-356)

作者简介: 姚敏杰(1982-),女,硕士研究生,主要从事环境微生物方面的研究。(手机)13985173786(电子信箱)yaominjiera@126.com,*通讯作者,男,研究员,博导。(电子信箱)bin2368@vip.163.com。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

重金属离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 废水的絮凝作用。

1 材料和方法

1.1 絮凝剂的来源

胶质芽孢杆菌由中国科学院地球化学研究所环境生物科学与技术研究中心提供。菌种在无氮培养基^[16]中活化后接入有氮培养基(蔗糖 10.0g, 酵母膏 0.3g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5g, CaCO_3 0.5g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.0g, K_2HPO_4 1.0g, pH 值 7.0~7.5, 蒸馏水 1.0L) 扩大培养, 以此扩大培养物按 10% 接种量接入灭菌无氮培养基中, 在 28~30℃、150r/min 条件下振荡培养 5d 后, 培养液呈粘稠絮状, 摇匀后作为下述有关微生物吸附研究的絮凝材料, 即 MBF。

1.2 模拟废水的配制

分别用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (所有试剂均为分析纯) 配制含 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等重金属离子废水, 浓度分别为 100、300、500、800、1000mg/L。

1.3 MBF 吸附废水中重金属离子的试验

分别取不同浓度各重金属离子废水 100mL 于 250mL 三角瓶中, 加入 10mL MBF, 在 28~30℃、150r/min 条件下振荡处理 15min, 静置过夜。离心 (TDL-5-A 离心机, 上海安亭科学仪器厂) 后取上清液测其 pH 值 (PHS-3C 型精密酸度计, 上海理达仪器厂) 和重金属离子浓度 (PE5100 型原子吸收仪, 美国 PE 公司)。每一试验平行做 3 次。

2 结果与讨论

2.1 不同重金属离子废水加 MBF 前后的现象对比分析

六种重金属离子废水中 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 废水加入絮凝剂后均形成稳定的胶体状, 废水溶液由原来的澄清透明变成乳白色粘稠浊状, 生成的沉淀物不易分辨见图 1。



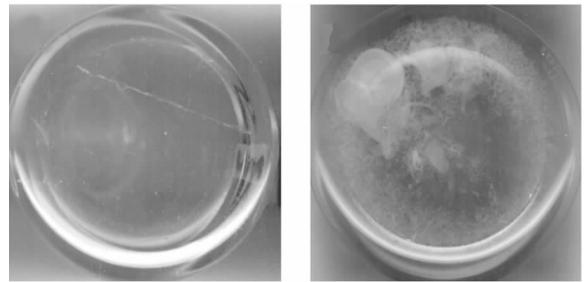
(a)对照 (b)MBF

图1 MBF对 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 废水的作用

Fig.1 Effect of MBF on wastewater containing Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+}

加入絮凝剂后, 在含 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Pb^{2+} 废水中出现较明显的絮凝现象。 Fe^{3+} 废水絮凝现象如图 2 所示, 原废水呈透明棕黄色, 加入 MBF 后有絮状沉淀物生成,

并且具有很好的脱色效果。 Al^{3+} 废水的絮凝现象同 Fe^{3+} 废水, 区别是 Al^{3+} 废水没有颜色, 而且生成的絮状物比 Fe^{3+} 废水少。

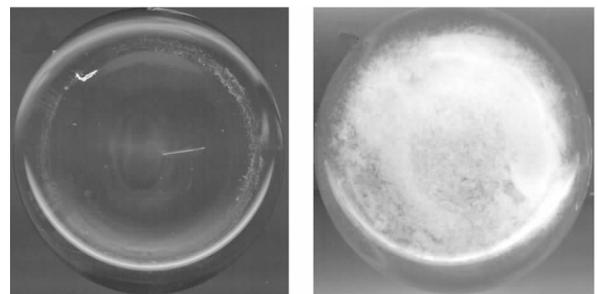


(a)对照 (b)加MBF

图2 MBF对 Fe^{3+} 废水的作用

Fig.2 Effect of MBF on wastewater containing Fe^{3+}

Pb^{2+} 废水絮凝现象如图 3 所示, 原废水溶液澄清透明, 加入 MBF 后有白色粉末状沉淀物生成。



(a)对照 (b)加MBF

图3 MBF对 Pb^{2+} 废水的作用

Fig.3 Effect of MBF on wastewater containing Pb^{2+}

试验中各重金属离子废水经 MBF 絮凝后表现出不同的絮凝现象(图 1、2、3)。这主要跟重金属的生物絮凝机理有关, 对其絮凝机理已有很多报道^[3, 6-7], 但由于微生物细胞本身结构组成的复杂性, 絮凝机理的研究还有待深入。据报道, 胶质芽孢杆菌絮凝剂处理重金属离子废水的絮凝机理主要是吸附架桥作用^[17]。但对不同种类的重金属离子, 其絮凝现象和机理可能会有特别之处。本试验对于絮凝现象类似的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 废水, 可能由于其离子价态比其他重金属离子价态高, 因此有更多与絮凝剂结合的位点, 通过“架桥”和电性中和等作用絮凝沉降下来, 形成大量絮状物质。而对于呈现不同絮凝现象的 Pb^{2+} 废水, 可能由于 Pb 原子量较大, 比重大, 容易被絮凝剂絮凝和沉降。

2.2 MBF 对重金属离子废水 pH 值的影响

胶质芽孢杆菌絮凝剂应用于重金属离子废水的处理后, 对重金属离子废水 pH 值的影响结果如表 1 所示。

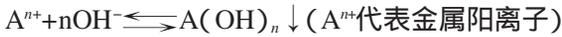
由表 1 结果可知, 各重金属离子废水经 MBF 处理后的 pH 值均有下降的趋势。这可能是微生物絮凝剂通过离子交换及电性中和等作用对废水 pH 值进行调节的缘故。

表 1 MBF 对重金属离子废水 pH 值的影响
Table 1 Effect of MBF on pH value of wastewater containing heavy metals

水样	不同浓度(mg/L)					水样	不同浓度(mg/L)						
	100	300	500	800	1000		100	300	500	800	1000		
Fe ³⁺	1	2.80	2.53	2.43	2.25	2.19	Al ³⁺	1	4.12	3.94	3.77	3.69	3.64
	2	2.71	2.46	2.36	2.23	2.19		2	3.48	3.44	3.35	3.32	3.33
Zn ²⁺	1	6.80	6.60	6.50	6.41	6.30	Pb ²⁺	1	5.00	4.91	4.70	4.55	4.47
	2	6.07	5.55	5.34	5.31	5.42		2	3.53	3.31	3.21	3.15	3.12
Mg ²⁺	1	6.57	5.97	5.64	5.42	5.22	Ca ²⁺	1	5.99	6.04	6.22	6.34	6.24
	2	5.47	5.34	5.14	4.95	4.91		2	5.84	5.71	5.72	5.63	5.50

注:1.原废水 pH 值 2.MBF 处理后废水 pH 值(三个平行样品的平均值)。

溶液中一般存在以下反应平衡方程:



由于胶质芽孢杆菌产生的主要是阴离子型絮凝剂,它具有较大的比表面积,能够与水溶液充分接触,通过电性中和、吸附等多种形式,可在较短时间内与废水中重金属阳离子及其氢氧化物发生作用,溶液中 Aⁿ⁺和 A(OH)_n被絮凝剂吸附聚集,从而使溶液中有剩余的 H⁺,致使 pH 值降低。

由表 1 还可以看出,对于原废水水样,除含 Ca²⁺废水以外,其他废水都有随着重金属离子浓度增大,pH 值逐渐降低的趋势,经 MBF 处理后,pH 值变化趋势未改变。其原因是溶液 Aⁿ⁺的浓度越大,相应结合的 OH⁻越多,从而使溶液中 H⁺增多,使 pH 值降低。而 Ca²⁺废水的 pH 值反而略有升高,可能是因为 Ca(OH)₂微溶,属于中强碱,随着浓度的增大,溶液中 OH⁻越多,所以 pH 值就越高。

2.3 MBF 对废水中重金属离子去除率的分析

废水中重金属去除率采用如下公式进行计算^[13]:

$$c = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$$

其中 c 代表重金属元素去除率, c₀ 代表处理前废水重金属离子浓度, c_e 代表处理后水样上清液中的重金属离子浓度。废水处理计算结果见图 4。

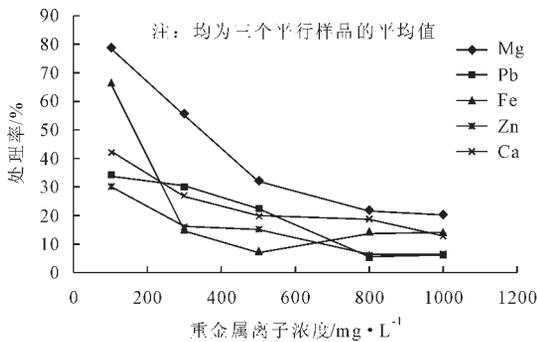


图4 MBF对不同重金属离子废水的絮凝效果
Fig.4 The flocculating effect of MBF on wastewater containing heavy metals

由图 4 可以看出,随着重金属离子废水浓度的增

大,MBF 的处理效率逐渐降低。这说明本次试验所用的胶质芽孢杆菌产生的微生物絮凝剂对低浓度重金属离子废水有很好的处理效果。已有的试验结果^[13-15]也表明,一般情况下,废水中重金属离子浓度低于 100mg/L,该菌株产生的 MBF 的絮凝效果比较好。显然,这是由于 MBF 的吸附位点是一定的,当其达到饱和后,不可能再对更多的离子产生吸附作用。另外,废水重金属离子浓度越高,其酸度和毒性都越大,对微生物体有毒害作用,抑制了 MBF 的絮凝性能。本试验发现 MBF 对 Mg²⁺、Ca²⁺、Pb²⁺高浓度废水的处理效果相对较好。部分原因可能是相应废水的 pH 值相对较高,pH 值太低会影响 MBF 的作用效果。总之,废水的 pH 值和重金属离子浓度影响 MBF 对废水的絮凝效果,尤其对高浓度重金属离子废水。

3 小结

研究结果表明,胶质芽孢杆菌产生的絮凝剂对高浓度重金属离子模拟废水的处理效果不理想,MBF 对重金属离子模拟废水的处理效果与废水的 pH 值和重金属离子浓度密切相关,高浓度重金属离子废水经 MBF 处理前后,废水 pH 值和重金属离子浓度都发生了规律性的变化。利用微生物絮凝剂处理高浓度重金属离子废水是一项新的具有实际应用价值的研究课题,对其处理效果及废水 pH 值、处理温度和重金属离子浓度等影响因素都还有待于进一步深入研究。

[参考文献]

[1] 田建民. 生物吸附法在含重金属废水处理中的应用[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(1): 74-44.
Tian Jian-min. The application of bioabsorption in the treatment of heavy metal wastewater[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2000, 31(1): 74-44. (in Chinese)

[2] 谈辉明, 杨启文. 重金属废水处理技术的现状与展望[J]. 环境科学与技术, 1997, 20(1): 35-36.
Tan Hui-ming, Yang Qi-wen. Progress of the treatment of heavy metal wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 20(1): 35-36. (in Chinese)

- [3] 余荣升,徐龙君. 微生物絮凝剂的现状与前景分析[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(2): 77-79.
Yu Rong-sheng, Xu Long-jun. Progress of the microbial flocculants in wastewater treatment[J]. Environmental Pollution and Protection, 2003, 25(2): 77-79.(in Chinese)
- [4] 胡勇有,高健. 微生物絮凝剂的研究与应用进展[J]. 环境科学进展, 1999, 7(4): 24-28.
Hu Yong-you, Gao Jian. Advances in research and application of bioflocculants[J]. Advances in Environmental Science, 1999, 7(4): 24-28.(in Chinese)
- [5] 游映玖. 微生物絮凝剂的研究现状和成果[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(1): 43-45.
You Ying-jiu. Progress in research of the microbial flocculants[J]. Environmental Science & Technology 2002 25(1): 43-45.(in Chinese)
- [6] 张建梅,韩志萍,王亚军. 重金属废水的生物处理技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(4): 75-78.
Zhang Jian-mei, Han Zhi-ping, Wang Ya-jun. The biological treatment technology for heavy metal wastewater [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control 2003 4(4): 75-78.(in Chinese)
- [7] 刘瑞霞,汤鸿霄,劳伟雄. 重金属的生物吸附机理及吸附平衡模式研究[J]. 化学进展, 2002, 14(2): 87-92.
Liu Rui-xia, Tang Hong-xiao, Lao Wei-xiong. Advances in biosorption mechanism and equilibrium modeling for heavy metals on biomaterials[J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(2): 87-92.(in Chinese)
- [8] Kratochivll D, Volesky B. Advance in the biosorption of heavy metals[J]. Trends Biotechnol, 1998, (16): 291-300.
- [9] 吴启堂,蒋成爱,林毅,等. 利用剩余活性污泥的生物吸附降低城市污水污泥重金属含量[J]. 环境科学学报, 2000, 70(5): 651-653.
Wu Qi-tang, Jiang Cheng'ai, Lin Yi, et al. Application of biosorption of heavy metals by surplus activated sludge in reducing sewage sludge metal concentration[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 70(5): 651-653.(in Chinese)
- [10] 王亚雄,郭瑾瑜,刘瑞霞. 微生物吸附剂对重金属的吸附特性[J]. 环境科学, 2001, 22(6): 72-75.
Wang Ya-xiong, Guo Jin-long, Liu Rui-xia. Biosorption of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge [J]. Environmental Science 2001 22 (6): 72-75.(in Chinese)(in Chinese)
- [11] 李健,张惠源,尔丽珠. 电镀重金属废水治理技术的发展现状() [J]. 电镀与精饰, 2003, 25(5): 31-34.
Li Jian, Zhang Hui-yuan, Er Li-zhu. Development of treatment technology for electroplating wastewater containing heavy metal() [J]. Plating and Finishing 2003 25(5): 31-34.(in Chinese)
- [12] 连宾,陈烨,袁生,等. 硅酸盐细菌 GY03 菌株的絮凝特性 [J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 303-307.
Lian Bin, Chen Ye, Yuan Sheng, et al. Study on the flocculability of silicate bacterial GY03 strain[J]. Acta Mineralogica Sinica 2003 23(4): 303-307.(in Chinese)
- [13] Chen Ye, Lian Bin. Ability of *Bacillus mucilaginosus* GY03 strain to adsorb chromium ions[J]. Pedosphere 2005, 15(2): 225-231.
- [14] 赵海霞,连宾,谢作晃,等. 贵州凯里煤矿地区水质分析及微生物处理实验研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(1): 71-76.
Zhao Hai-xia, Lian Bin, Xie Zuo-huang, et al. Water quality analysis and microbial treatment to colliery area of Kaili in Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica 2008 28(1): 71-76.(in Chinese)
- [15] Lian Bin, Chen Ye, Yuan Sheng, et al. Study on the flocculability of metal ions by *Bacillus mucilaginosus* GY03 strain[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2004, 23(4): 380-386.
- [16] 连宾. 硅酸盐细菌的解钾作用研究[M]. 贵州: 贵州科技出版社, 1998: 55-65.
Lian Bin. Study on the Potassium Releasing from Minerals by Silicate Bacteria[M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Publishing House, 1998: 55-65.(in Chinese)
- [17] Lian Bin, Chen Ye, Zhao Jing, et al. Microbial flocculation by silicate bacterium *Bacillus mucilaginosus* applications and mechanisms[J]. Bioresource Technology 2008 99(11): 4825-4831.