

微生物絮凝剂在制药废水处理中的应用研究

石春芳^{1,2}, 冷小云¹

(1. 内蒙古科技大学数理与生物工程学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古大学生命科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要: 利用分离筛选出1株对制药废水有较强絮凝效果的絮凝剂产生菌G13; 该菌株培养18~24 h的菌液絮凝活性最高; 该菌株所产絮凝剂对某制药废水的最佳絮凝条件为: 菌液质量分数为50%, 絮凝时间为6 h, 温度为30℃, pH为6.0。利用培养18 h的G13菌液对某制药废水进行处理, 在菌液质量分数为50%, 絮凝时间为4 h, 温度为30℃, pH为6.0的絮凝条件下, 制药废水的COD_{Cr}去除率为35.19%, 色度去除率为75%, 浊度去除率为59%, 臭度由5变为3。

关键词: 制药废水; 微生物絮凝剂; 絮凝条件

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0085-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.020

Treatment of pharmaceutical wastewater by microbial flocculant

SHI Chun-fang^{1,2}, LENG Xiao-yun¹

(1. School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. College of Life Sciences, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: One flocculant producing bacteria with good effect of flocculation is screened from the soil, which is named as G13. The flocculent activity of G13 can reach its highest extent after 18-24 hours of culture. The best flocculation condition for pharmaceutical wastewater is optimized by using the orthogonal experiment. The best flocculent conditions are: 50% of the bacteria content, 6 hours of the flocculating time, 30℃ of the temperature and pH 6.0. The result of pharmaceutical wastewater treatment shows that under the best flocculent condition, COD_{Cr} removal rate is 35.19%, the chromaticity color removal rate is 75%, the turbidity removal rate is 59%, and the odor is reduced from 5 to 3.

Key words: pharmaceutical wastewater; microbial flocculants; flocculent condition

随着医药工业的发展, 制药废水已成为严重的污染源之一。该类废水具有水质、水量变化大, 规律性差, 可生化性差, 水质成分复杂, 污染物含量高, COD值高, 有毒有害物质多, 生物难降解物质多, 盐分含量高, 色度高, 高浓度废母液排放量大等特点, 使得该类废水的处理成为当今环境保护的一个难题。目前该类废水的常规处理方法有物理处理法、化学处理法、生物处理法、多种方法的组合工艺^[1]。其中, 生物处理法以其处理设备简单, 运行管理方便, 费用低廉等优点成为处理高浓度有机废水的主要选择, 为制药废水的处理开辟了经济、有效的新途径。

微生物絮凝剂(Microbial flocculant, MBF)是利用生物技术, 从微生物体或其分泌物提取、纯化而获得的一种天然高分子絮凝剂。该类絮凝剂可使液体中不易降解的固体悬浮颗粒、菌体细胞及胶体粒子等发生凝聚、沉淀, 是具有生物分解性和安全性的高效、无毒、无二次污染的绿色水处理剂^[2]。近年来, 不少学者报道了微生物絮凝剂在污水处理中的应

用^[3-7], 如在畜产废水、建材废水、鞣革废水、造纸废水、印染废水、糖蜜废水等废水处理中的应用, 但在制药废水处理方面的报道较少。

针对上述问题, 笔者从土壤中筛选对制药废水具有絮凝效果的絮凝菌, 并对絮凝菌的最佳絮凝条件进行优化。在最佳絮凝条件下, 利用微生物絮凝剂对制药废水进行处理, 通过比较废水处理前后的COD、臭度、浊度、色度的变化, 衡量微生物絮凝剂对制药废水的处理效果。

1 实验材料

1.1 菌种来源

菌种取自内蒙古科技大学图书馆前土壤。

1.2 废水来源

废水取自内蒙古金达威药业有限公司制药废水。

1.3 主要仪器与设备

浊度仪; COD测定仪; 恒温振荡器; 722分光光度计; 磁力加热搅拌器; 恒温培养箱。

1.4 培养基

高氏一号培养基:可溶性淀粉 20 g;NaCl 0.5 g;KNO₃ 1 g;K₂HPO₄·3H₂O 0.5 g;MgSO₄·7H₂O 0.5 g;FeSO₄·7H₂O 0.01 g;水 1 000 mL;pH 为 7.4~7.6。

2 实验方法

2.1 菌种分离纯化

样品经稀释、富集培养、平板划线获取单个菌落,纯化后编号,在无菌操作条件下,将分离纯化后的菌株用接菌环分别接种于装有 100 mL 筛选培养基的 250 mL 的三角瓶中,30℃、120 r/min 摇床培养 24 h,所得培养液进行絮凝活性的初步观察。

2.2 絮凝率的测定

吸取与菌液混合均匀的制药废水,采用 721 型分光光度计,在 550 nm 处测定吸光度(以 A 表示),以混合 4 h 后上清液的吸光率(以 B 表示)为对照,计算絮凝菌的絮凝程度^[4]:

$$\text{絮凝率} = (A - B) / A \times 100\%$$

式中,A 为对照上清液 550 nm 处的吸光度,B 为絮凝后上清液 550 nm 处的吸光度。

2.3 应用条件优化

2.3.1 单因素分析

从菌液体积比、时间、pH、温度 4 个因素分别考察影响絮凝菌絮凝效果的因素,菌液为培养 18 h 的培养液。

(1) 比例

在 6 支试管中分别加入不同体积比的废水与菌液混合液,废水与菌液混合的总体积为 10 mL,菌液所占体积比分别为 50%、40%、30%、20%、10%、0%;测定混合均匀后混合液在 550 nm 处的吸光度;测定静置 4 h 后上清液在 550 nm 处的吸光度;计算絮凝率。

(2) 时间

在 10 支试管中分别依次加入 10 mL 制药废水,10 mL 菌液,测定混合液在 550 nm 处的吸光度;分别静置 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 h,测定上清液在 550 nm 处的吸光度,计算絮凝率。

(3) pH

在 7 支试管中各加入 10 mL 制药废水,利用酸碱液调节其 pH 分别为 4、5、6、7、8、9、10;再加入 10 mL 菌液,测定混合液在 550 nm 处的吸光度;静置 4 h,测定上清液在 550 nm 处的吸光度,计算絮凝率。

(4) 温度

在 6 支试管中分别依次加入 10 mL 制药废水,

10 mL 菌液,测定混合液在 550 nm 处的吸光度;将 6 支试管分别置于 25、27、29、31、33、35℃ 水浴锅中静置 4 h,测定上清液在 550 nm 处的吸光度,计算絮凝率。

2.3.2 正交实验

从菌液体积比、时间、pH、温度四个因素的三个水平考查影响絮凝菌絮凝效果,如表 1 所示。

表 1 四因素三水平表头设计

水平	A	B	C	D
	菌液体积分数/%	时间/h	pH	温度/℃
1	50	2	5	25
2	40	4	6	30
3	30	6	7	35

2.4 处理制药废水

在最佳应用条件下,利用微生物絮凝剂对制药废水进行处理,比较处理前后的水质参数。水质参数衡量指标为 COD、色度、臭、浊度。

2.4.1 COD 值的测定方法

采用 COD 测定仪测量 COD。

2.4.2 浊度的测定

测定溶液在 600 nm 下的吸光度^[8]:

$$\text{浊度去除率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$$

式中,A₀ 为处理前吸光度,A₁ 为处理后的吸光度。

2.4.3 臭的测定

臭的测定采用文字描述法^[8]。

2.4.4 色度的测定

采用稀释倍数法测量色度^[8]。

3 结果与分析

3.1 G13 的絮凝率曲线

菌株 G13 培养不同时间的菌液对制药废水絮凝效果的影响如图 1 所示。由图 1 中可以看出,该菌在 1% 的接种量下培养 14 h 时开始有较高的絮凝活性,16 h 后絮凝效果稳定。后期实验均采用培养 18 h 的菌液。

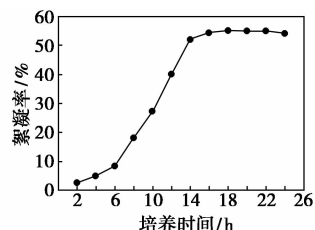


图 1 G13 絮凝率曲线

3.2 应用条件优化

3.2.1 单因素实验

按照 2.3.1 中的实验方法,考察了菌液体积比、时间、pH、温度 4 因素对菌株 G13 絮凝效果的影响,如图 2 至图 5 所示。

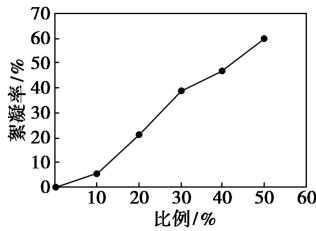


图 2 菌液体积比对 G13 絮凝效果的影响

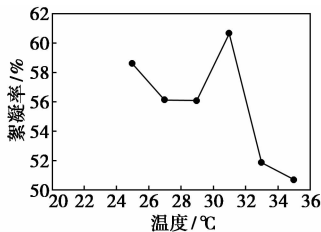


图 3 温度对 G13 絮凝效果的影响

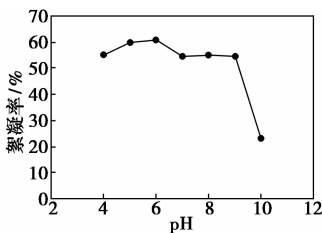


图 4 pH 对 G13 絮凝效果的影响

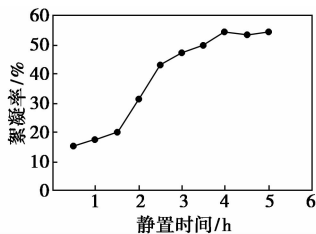


图 5 静置时间对 G13 絮凝效果的影响

单因素试验结果表明,G13 菌液与制药废水混合静置 4.0 h 后达到稳定,最适絮凝时间为 4.0 h;31℃时絮凝效果最为明显;菌液体积比为 50% 时絮凝效果明显;G13 菌液对制药废水初始 pH 在 4~9 的范围内都有较好的絮凝效果,在 pH 为 6 时,絮凝率最高。

3.2.2 正交实验 $L_9(4^3)$

按照 2.3.2 中的实验方法对影响絮凝效果的因素做四因素三水平正交实验,结果如表 2 所示。

表 2 $L_9(4^3)$ 正交实验

序号	A	B	C	D	絮凝率/%
	菌液体积分数/%	时间/h	pH	温度/°C	
1	50	2	5	25	35.57
2	50	4	6	30	59.69
3	50	6	7	35	48.74
4	40	2	6	35	27.12
5	40	4	7	25	43.28
6	40	6	5	30	50.37
7	30	2	7	30	17.34
8	30	4	5	35	28.78
9	30	6	6	30	35.53
T_1	144	80.03	114.72	114.38	
T_2	114.38	131.75	122.34	127.4	
T_3	81.65	134.64	109.36	104.64	
t_1	48	26.68	38.24	38.13	
t_2	40.26	43.91	40.78	42.47	
t_3	27.22	44.88	36.45	34.88	
R	20.78	18.20	4.33	7.59	

由表 2 可知,4 个因素极差从大到小的顺序为:菌液体积比 > 时间 > 温度 > pH;不同因素对 G13 絮凝效果的影响程度依次为:菌液体积分数 > 絮凝时间 > 温度 > pH;絮凝菌最佳絮凝条件为: $A_1B_3C_2D_2$,即:菌液体积分数为 50%,絮凝时间为 6 h,温度为 30℃,pH 为 6.0。

结合单因素分析结果,絮凝 2 h 与 4 h 的絮凝效果差距较大,絮凝 4 h 与 6 h 的絮凝效果差别较小,本着节约成本原则,确定最佳絮凝条件为:菌液体积分数为 50%,絮凝时间为 4 h,温度为 30℃,pH 为 6.0。

3.3 制药废水处理

利用 3.2.2 中确定的最佳絮凝条件,将培养 18 h 的 G13 菌液与制药废水原水 1:1 混合,静置 4 h 后,测定废水水质参数处理前后的变化,结果如表 3 所示。

表 3 某制药厂废水原水经 G13 絮凝处理后的水质参数变化

参数	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度	浊度(OD_{600})	嗅(级数)
原水	1.08×10^4	80	1.574	5
处理后	3×10^3	20	0.645	3
去除率/%	35.19	75	59	—

(下转第 89 页)

动破碎机将球状或块状反应物破碎成 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 的永磁铁氧体预烧料粉末,通过对该粉末进行 X 射线衍射分析,确认其为磁铅石型铁氧体单相。接着在该预烧粉中添加表 1 所示的辅料 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$,用球磨机湿式微粉碎到平均粒度为 $0.75 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 的颗粒料,将微粉碎后的浆料(固体质量分数控制在 $60\% \sim 62\%$) 在 1150 kA/m 的磁场下,湿压磁场成型为 $\varphi 30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的坯件。调节成型压力,使坯件的生坯密度控制为 $(3.1 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$ 。用箱式电阻炉将坯件在大气中 1200°C 下烧结 1 h 。随炉冷却,然后按样品的测试要求对样品的两平面进行磨加工处理,样品厚度控制为 $(10 \pm 0.1) \text{ mm}$ 。

表 1 主、辅料添加表

实验编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
主配方 X	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数/%	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84
实验编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
主配方 X	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数/%	0	0.49	0.92	1.31	2.33

1.3 对比试验

对 3[#]、6[#] 实验得到的成型生坯,分别在 $1100 \sim$

1250°C 烧结温度进行对比实验;做了不同成型充磁磁场 H (分别为 $640, 800, 960, 1150, 1250 \text{ kA/m}$) 的对比实验(其他与 3[#] 实验相同);做了添加 H_3BO_3 、 ZrO_2 与不添加的对比实验;还做了与 $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ 铁氧体的对比试验以及辅料 Si 、 Ca 元素以 SiO_2 、 CaCO_3 的形式添加与以 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 形式添加的对比试验。

1.4 样品的表征及测试

用中国计量科学研究院生产的 NIM-2000F 永磁铁氧体测量仪测产品的磁性能;用浮力法测所得烧结体的表观密度;用惠斯顿电桥法测量其电阻率 ρ ;用拓丰仪器科技有限公司生产的 TF-212 产品压力试验机测试产品的承受负荷极限。

2 实验结果与讨论

2.1 铁氧体的烧结特性

样品的致密度计算式为:

$$\alpha = [(D_s - D_g) / (D - D_g)] \times 100\%$$

式中, D_s 为所得烧结体的表观密度 (kg/m^3), D_g 为生坯的表观密度 (kg/m^3), D 为铁氧体的理论密度 (kg/m^3)。

样品的致密度随温度的变化情况如图 1 所示。

(上接第 87 页)

由表 3 可知,菌株 G13 对该制药厂废水有一定的处理效果,尤其对色度和浊度的去除效果比较显著。

4 结论与讨论

(1) 筛选出的 G13 菌株对某制药厂制药废水有较好的絮凝效果;菌株 G13 对制药废水的最优絮凝条件为:菌液体积分数为 50% ,时间为 4 h , pH 为 6 ,温度为 30°C 。

(2) 菌株 G13 所产絮凝剂对制药废水中 COD 的去除率为 35.19% ,色度去除率为 75% ,浊度去除率为 59% ,臭度由 5 变为 3 。

(3) G13 所产絮凝剂有较宽的 pH 适用范围,具有一定的实际应用前景。

(4) 制药废水含有大量难降解有机物,通过单一的方法很难做到达标排放,实际应用时,微生物絮凝剂需与其他处理工艺结合使用。

(5) 单一菌株所产絮凝剂絮凝活性较低,实际应用时,可考虑采用混合菌株产生的复合絮凝剂对

制药废水进行处理;同时优化培养条件以提高絮凝活性,增强微生物絮凝剂对制药废水的处理效果。

参考文献

- [1] 李宇庆,马楫,钱国恩. 制药废水处理技术进展[J]. 工业水处理,2009,29(12):5-7.
- [2] 马放,段妹悦,孔祥震,等. 微生物絮凝剂的研究现状及其发展趋势[J]. 中国给水排水,2012,28(2):14-17.
- [3] 张丽青,周波,张庆乐,等. 絮凝剂产生菌的筛选及在偶氮染料废水处理中的应用[J]. 环境与健康杂志,2009,26(3):192-195.
- [4] 毛艳丽,朱涛,裴中芳,等. 利用糖蜜废水生产微生物絮凝剂及条件优化和效果实验研究[J]. 环境工程学报,2010,4(1):87-90.
- [5] 李政,吴伟林,张云波,等. 复合型微生物絮凝剂产生菌的培养及对炼化废水处理的研究[J]. 环境污染与防治,2011,33(3):74-77.
- [6] 芦艳,孟丽丽,乔富珍. 高效微生物絮凝剂对造纸废水的应用研究[J]. 水处理技术,2009,35(7):9-12.
- [7] 王军秀,李彦春. 复合微生物絮凝剂的筛选及其在制革废水中的利用[J]. 中国皮革,2009,38(3):27-32.
- [8] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京,中国环境科学出版社,2002. ■