

文章编号:1672-058X(2009)02-0127-05

微生物絮凝剂的理论研究与应用进展

敖黎鑫, 邵承斌*, 卢 辉, 陈文锋

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘 要:絮凝法是目前国内外用来提高水质处理效率的一种既经济又简便的水处理方法,絮凝剂是絮凝沉降法的核心,而絮凝理论的研究为絮凝剂产品的开发提供了保证;与传统的絮凝剂相比,微生物絮凝剂具有无二次污染、安全无害等优点;介绍了目前微生物絮凝剂的研究现状,并对其发展趋势作了简单的展望。

关键词:絮凝法;絮凝理论;微生物絮凝剂

中图分类号:Q 539

文献标识码:A

在生活污水和各种工业废水中,常含有不同种类和数量的悬浮体和胶体。如采矿废水中含有大量无机矿物质悬浮体,炼焦煤气废水中含有焦油及悬浮体,机械加工废水中含有油脂及大量固体悬浮物,而造纸、制糖、染料行业和生活污水中则含有大量的有机微粒。由于这些微粒不是以分子状态分散到介质水中,所以形成的体系具有很大界面,属热力学不稳定体系,不能自动凝聚成大颗粒,且沉淀速度缓慢。原因之一就是水体中的悬浮体及溶胶表面大多带有同性电荷,颗粒间由于同性电荷的相斥而分散稳定,不互相聚集。对于这些废水的处理,一般都要先使这些溶胶和悬浮体脱稳,进而凝聚——絮凝成大颗粒而沉淀出来。它是给水与废水处理中广泛应用的方法。絮凝技术现已被广泛应用于饮用水处理、废水处理及食品、发酵工业等领域^[1],目的是使水中胶体和悬浮物颗粒凝聚为大的絮凝体,以便从水中分离出来。而微生物絮凝剂具有无二次污染、安全无害等优点,所以在未来的絮凝剂产品研发中有良好的发展前景。

1 微生物絮凝剂的基础理论^[2]

1.1 絮凝作用机理

微生物絮凝剂是带有电荷的生物大分子,关于微生物絮凝剂的絮凝机理已经有了一定的研究并且前后提出了多种有关学说。根据絮凝剂加入水中后,主要是通过双电层压缩、电荷的中和作用、网捕作用和吸附架桥作用使颗粒间排斥能降低并最终发生凝聚和絮凝的理论,人们提出了普遍接受的微生物絮凝剂絮凝的吸附桥联作用机理、电荷中和机理、卷扫作用机理和化学反应机理^[3-5]。

1.1.1 吸附架桥作用机理

目前最为普遍接受的是吸附桥联学说,它可解释大多数微生物絮凝剂引起的絮凝现象。学说认为:微生物絮凝剂是链状高分子聚合物,具有能与胶粒和细微悬浮物发生吸附的活性部位,同时能借助静电吸引力、范德华力和氢键等,将微粒搭桥连接为一个网状三维结构而沉淀下来。有实验表明^[6]絮凝剂在絮凝膨润土的过程中,通过测定等温线和 Zeta 电位发现絮凝剂确实是以“桥联方式”絮凝的。

收稿日期:2008-12-19;修回日期:2009-03-10。

作者简介:敖黎鑫(1984-),男,重庆人,硕士研究生,从事水污染生物治理。

* 通讯作者:邵承斌(1956-),男,重庆人,研究员,硕士研究生,从事水污染生物治理。E-mail: shaoch1956@126.com。

1.1.2 电性中和机理

水中胶体一般带有负电荷,当带有一定正电荷的链状生物大分子絮凝剂或其水解产物靠近它们时,就会中和其表面部分电荷以减少静电斥力,从而使胶体脱稳,胶粒之间、胶粒与絮凝剂分子之间互相碰撞,通过分子间作用力凝聚而沉淀。许多实验中加入金属离子或调节 pH 值即可影响其絮凝效果,就是主要通过影响其带电性而起作用^[7]。

1.1.3 卷扫作用机理

这一机理认为,当微生物絮凝剂的投加量一定且形成小颗粒絮体时,可以在重力作用下,迅速网捕,卷扫水中一些胶粒,从而产生沉淀。这种作用可看成是一种机械作用。同时,需要有一定的能量注入,絮凝前要高速搅拌,但能量过多又会剪切已形成的絮凝沉淀物。因此,测絮凝率时要先高速后低速搅拌。实践证明,所需絮凝剂的量与原水中杂质悬浮体含量成正比。

1.1.4 化学反应机理

生物大分子中某些活性基团与被絮凝物质相应的基团发生了化学变化,聚集成较大分子而沉淀下来,通过对生物大分子改性、处理,使其添加或丧失某些活性基团,其絮凝活性就大受影响^[8]。有些学者认为这些絮凝剂絮凝活性大部分依赖于活性基团。例如改变温度会影响絮凝效果,主要是温度的变化会影响微生物絮凝剂化学基团活性从而影响其化学反应。

1.2 絮凝动力学

微生物絮凝动力学是研究絮凝化学反应速度的科学,根据目前的观点,颗粒之间发生碰撞接触是由 3 种物理传输过程造成的。3 种过程包括:异向絮凝、同向絮凝及差降絮凝 3 种动力学计算方法^[9]。

(1) 胶体颗粒由于布朗运动相碰而凝聚现象在胶体化学中成为异向絮凝。认为由于布朗运动相碰而减少的几率对单一分散的颗粒浓度 n 而言是二级反应:

$$-\frac{dn}{dt} = k_p n^2 \quad (1)$$

其中: k_p 为速率常数。

$$k_p = \alpha_p \cdot 8 \cdot D_b \pi a \quad (2)$$

a 为颗粒半径, α_p 为颗粒间黏附效率因数, D_b 为颗粒扩散系数。

$$D_b = \frac{kT}{b\pi\mu a} \quad (3)$$

μ 为粘度, k 为 Boltzmanm 常数, T 为绝对温度。

由式(2)、(3)得,异向絮凝的微分速率公式:

$$k_p = \frac{4kT}{3\mu} \cdot \alpha_p \quad (4)$$

令 $k_D = \frac{4kT}{3\mu}$ 为颗粒传递项; α_p 为颗粒间粘附项。籍此可认为颗粒絮凝是由颗粒传递和接着发展的相互粘附实现的。由胶体化学的双电层理论可知,粘附效应因素 α_p 与斥能峰及扩散双电层厚度有关,因此,压缩双电层和降低 ξ 电位降低了斥能峰,可使 α_p 值提高,从而增强絮凝效果。

(2) 微生物絮凝剂在搅拌作用下使胶体颗粒相碰后的凝聚作用叫同向絮凝。水体中单位体积内两种颗粒相碰的次数与搅拌所产生的速度梯度成正比。而絮凝反应器中的平均速度梯度与所施加的搅拌功率的关系又可由以下公式给出:

$$G = \frac{du}{dz} = \left[\frac{P_l}{V \cdot \mu} \right]^{1/2} \quad (5)$$

其中, P_l 为搅拌功率, V 为水体体积, μ 为水体粘度系数。

(3) 对于两种不同尺寸颗粒之间,除了同向、异向絮凝之外,还存在一种现象就是,大的颗粒以较快速度下沉过程中,能赶上流速小的颗粒,因而发生碰撞凝聚,这种现象叫差降絮凝。

2 微生物絮凝剂的分类

2.1 按絮凝微生物及相应的生物絮凝剂分类

(1) 纯种菌株及其产生的生物絮凝剂,目前研究的多属于此类;(2) 混合菌株及其所产生的生物絮凝剂;(3) 基因复合型菌株是利用生物工程新技术,将筛选出的具有絮凝性能的菌株和具有降解性能而没有絮凝性能的菌株进行遗传因子质体的移植所产生的新菌株。这类菌株不仅能产生生物絮凝剂而且有降解污染杂质的能力。若将其直接应用于污水处理,这种既有絮凝活性又有降解杂质的性能,可使污水处理效率大大提高,具有相当高的应用价值。

2.2 按生物絮凝剂在生物培养液中的分布分类

(1) 从微生物细胞壁提取的絮凝剂,如酵母细胞壁葡聚糖、蛋白质和 N-乙酰葡萄糖胺等成分均可作絮凝剂使用;(2) 从微生物细胞代谢产生絮凝剂,这类絮凝剂主要是细菌的荚膜和粘液质,其主要成分为多糖及少量的多肽、蛋白质、脂类及其复合物等;(3) 直接利用微生物细菌作为絮凝剂,如某些细菌、霉菌、放线菌和酵母等,它们大量存在于土壤、活性污泥和沉积物中。

3 微生物絮凝剂在水处理中的应用

由于微生物絮凝剂具有絮凝范围广、絮凝活性高、安全无害、不污染环境等特点,而且,大多不受离子强度、pH 值及温度的影响,是传统絮凝剂的良好替代品。虽然目前微生物絮凝剂在水处理中的应用还不是很广泛,但随着不断地了解和研究,微生物絮凝剂的絮凝效果已经逐渐显示了其优越性。在水处理中微生物絮凝剂的应用主要体现在几个方面。

3.1 畜产废水的处理

畜牧废水是含生物耗氧量较高的难处理有机废水,采用合成高分子絮凝剂处理虽有较好的絮凝效果,但易造成二次污染,而采用微生物絮凝剂可有效降低废水中的 TOC 和 TN 的指标。用 NOC-1 微生物絮凝剂加 Ca^{2+} 处理,处理 10 min,上清液接近透明,TOC、OD660 均有显著降低,浊度去除率达 96%;在鞣革工业废水中加入 C-62 菌株产生的絮凝剂,浊度去除率也可达到 96%^[10]。

3.2 污泥脱水及沉降性能的改善

活性污泥处理系统的效率常常因污泥的沉降性能变差而降低。从微生物中分离出的絮凝剂能有效地改善污泥的沉降性能,防止污泥的解絮,提高整个生物处理系统的效率。用 *Rhodococcus erythropolis* 的培养液 2 mL 和 5 mL 的含量为 1% Ca^{2+} 溶液,处理 95 mL 浓缩后的污泥,可使污泥体积在 20 min 浓缩为原来的 92%,上清液的 OD₅₆₀ 值小于 0.05。此外将从 *Rhodococcus erythropolis* 中分离的絮凝剂加入到已发生膨胀的活性污泥中,可以使污泥的 SVI(污泥体积指数)从 290 下降到 50。在活性污泥中添加絮凝微生物可以促进污泥的沉降,且不会降低有机物的去除效率^[11]。

3.3 高浓度无机物悬浮废水的处理

微生物絮凝剂可用于高岭土、泥水浆、粉煤灰等水样的处理^[12]。用微生物絮凝剂处理质量浓度高达 0.15 g/mL 的浊水时,沉降率是阳离子聚丙烯酰胺的 2.5 倍,是阴离子聚丙烯酰胺的 4 倍。陶瓷厂废水添加 NOC-1 后 5 min,釉药废水 OD660 从 17.2 下降到 0.35,浊度去除率 97.9%,坯体废水 OD660 从 1.4 降到 0.043,浊度去除率达 96.6%^[13]。

3.4 印染废水的脱色处理

印染废水成分复杂,水质变化大,色度高,并含难降解表面活性剂,是目前难处理的工业废水。用白腐真菌处理染料废水是目前的研究热点之一^[14],其作用分染料的吸附、富集阶段和生物降解阶段。染料的细菌降解又包括两个步骤,首先是染料透过细菌细胞壁进入质膜,其次是在膜上的传递并通过细菌的生命活动如氧化、还原、合成等过程使其降解成简单的无机物或转化成细菌所需要的营养物质。

3.5 污染河水的处理

用分离筛选得到的硅酸盐芽孢杆菌产生的絮凝剂 MBFA9(多糖组成),每升絮凝高岭土悬浮液的用量为 0.1 mL,是一般微生物絮凝剂用量的 1/10 ~ 1/200,且絮凝率高达 99.6%。处理河水的试验表明,用该絮凝剂处理高浊度河水,技术指标优于 PAM 等常规絮凝剂,处理后河水浊度降至 0.8 NTU^[15]。

3.6 乳化废水的处理

废乳化液是一种较难处理的工业废水,且排放量较大,严重污染环境。COD_{cr} 可达几千甚至几万 mg/L,可生化性很差,处理难度也较大。南昌大学杨圣云等^[16]用从活性污泥中分离筛选出一株絮凝活性较高的絮凝剂产生菌 HXCS-1,采用其产生的絮凝剂处理南昌市客车厂乳化液废水,结果表明:絮凝菌 HXCS-1 所产絮凝剂对废乳化液 COD_{Cr} 有很好的去除效果,去除率为 87.84%。

4 微生物絮凝剂的展望

目前微生物絮凝剂的应用还大多停留在实验室研究阶段,真正应用到实际中的不多。尽管如此,微生物絮凝剂仍然具有广阔的应用前景。鉴于目前国内外的研究状况,微生物絮凝剂的主要发展趋势是:

(1) 微生物絮凝剂工业化生产应用的研究和推广以及降低微生物絮凝剂生产成本已显得十分重要。优选原料和优化生产路线,通过选择替代性培养基或直接利用不同发酵废水中的不同菌株互为絮凝剂,降低生产及使用成本,实现以废治废。

(2) 继续深入研究微生物絮凝剂的理化性质、絮凝基团的结构、絮凝性能和絮凝机理、絮凝动力学和影响絮凝的因素。

(3) 探讨微生物絮凝剂与无机类絮凝剂和有机高分子类絮凝剂结合使用,以实现多种絮凝剂优势互补,达到增效节能的目的。

(4) 发展适合生物絮凝剂研制与应用的新技术、新工艺。利用生物遗传工程技术,对能产生生物絮凝剂的微生物细胞的絮凝基因进行基因重组、定向驯化或改性,使之能适应不同废水的处理要求,为实现生物絮凝剂生产的专一化和系列化奠定基础。

参考文献:

- [1] WU J Y, YE H F. Characterization and Flocculating Properties of an Extracellular Biopolymer Produced from a *Bacillus Subtilis* DYU 1 Isolate [J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(7): 112-114
- [2] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [3] 朱超英, 马荣骏, 何铮. 微生物絮凝剂及其研究与应用综述 [J]. *矿冶工程*, 2003, 23(4): 19-22
- [4] 颜酉斌, 张洪林. 微生物絮凝剂及其应用 [J]. *北方环境*, 2004, 29(4): 31-33
- [5] 严三强, 邓正栋. 微生物絮凝剂及其在污水处理中的应用 [J]. *四川环境*, 2003, 22(2): 31-34
- [6] LEVY N. Physico chemical aspects in flocculation of bentonite suspensions by a cyanobacterial bioflocculant [J]. *Water Research*, 1992, 26(2): 249-254
- [7] 陈焯, 连宾. 微生物絮凝剂研究和应用进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(1): 81-89
- [8] 邵青. 高效脱色絮凝剂脱色絮凝机理浅探与其应用 [J]. *工业水处理*, 2000, 20(2): 831-836
- [9] 蒋展鹏. 混凝形态学的研究进展 [J]. *给水排水*, 1998, 24(10): 70
- [10] 张本兰. 新型高效、无毒水处理剂-微生物絮凝剂的开发与应用 [J]. *工业水处理*, 1996, 16(1): 6-9
- [11] KURANE R, HATAMUCHI K, KAKUNO T, et al. Purification and characterization of liquid bioflocculant produced by *Rhodococcus erythropolis* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1994, 58: 77-82
- [12] 孟琴, 吕德伟, 张国亮. 新型生物絮凝剂-生物材料的絮凝效果评价 [J]. *环境化学*, 1998, 17(4): 335-339
- [13] 辛宝平, 庄源益, 李彤. 生物絮凝剂的研究和应用 [J]. *环境科学进展*, 1998, 6(5): 57-62
- [14] 黄民生. 白腐真菌对染料的脱色与降解 [J]. *上海环境科学*, 2000, 19(3): 128-131
- [15] 邓述波, 余钢, 蒋展鹏. 微生物絮凝剂在给水处理中的应用研究 [J]. *中国给水排水*, 2001, 17(2): 5-7
- [16] 杨圣云. 微生物絮凝剂 HXCS-1 处理乳化液废水 [J]. *江西科学*, 2006, 24(2): 147-149

Research progress in theoretical research and application of bioflocculants

AO Li – xin, SHAO Cheng – bin, LU Hui, CHEN Wen – feng

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Flocculating method is an economical and convenient water treatment method to improve water quality at home and abroad and flocculants is the core of flocculating method. The research into flocculating theory provides safety for flocculants products. Comparing with traditional flocculants, the bioflocculant has the advantage of safety and without secondary pollution. This paper introduces research situation of bioflocculants and makes expectation for its development trends.

Key words: flocculating method; flocculating theory; bioflocculants

责任编辑:田 静

(上接第 108 页)

- [19] BACSA R, KIWI I. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p – coumaric acid [J]. Appl Catal. B: Environ, 1998, 16(1): 19 – 29
- [20] CHANG H T, WU N M, ZHU F Q, A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin – film TiO₂ catalyst [J]. Wat Res, 2000, 34: 407 – 416
- [21] DING Z, HU X J, YUE P L, et al. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition [J]. Catal Today, 2001, 68: 173 – 181
- [22] 崔高峰, 王亚娟. TiO₂ 在不同基体上光催化活性的比较 [J]. 工业水处理, 2001, 21: 26 – 27
- [23] 沈杭燕, 张晋霞, 唐新硕. TiO₂ 膜光催化剂的改进及表征 [J]. 化学物理学报, 2001, 14(4): 497 – 500

Development of supported TiO₂ photocatalyst

LI Xiao – hong, ZHENG Xu – xu, HOU Ke – shan

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The effects and types of the supports and immobilization methods of the supported TiO₂ photocatalyst are reviewed. The influencing factors on the photocatalytic activity of the supported TiO₂ are discussed. The problems in practical application and the developing trends of the supported TiO₂ have also been pointed out briefly. The methods for looking for excellent carriers are put forward. Continuing research direction is to raise durable property and repetition, and to design high – efficiency photocatalysis reactor.

Key words: TiO₂; support; photocatalysis

责任编辑:李翠薇