

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.02.015

Bacillus sp. 处理锑矿选矿废水的优化试验

成应向^{1 3} 李小娇^{1 2 3} 向仁军^{1 3} 龚道新² 王强强^{1 3} 肖亚琼^{1 3}

(1. 湖南省环境保护科学研究院 湖南 长沙 410004 ; 2. 湖南农业大学资源环境学院 湖南 长沙 410128 ;
3. 水污染控制技术湖南省重点实验室 湖南 长沙 410004)

摘要 :用某芽孢杆菌属微生物(*Bacillus* sp.)处理锑矿选矿废水。通过正交实验 ,研究该微生物在处理锑矿选矿废水过程中微生物接种量、pH 值、处理时间、温度对去除效果的影响。结果表明 :*Bacillus* sp. 对废水中锑的去除效果影响程度由大到小的顺序为 :微生物接种量、pH 值、处理时间、温度 ,最优实验条件 :微生物接种量为 5%、pH 值为 2.5、处理时间为 3 d ,处理温度为 30℃。

关键词 :*Bacillus* sp. ; 锑矿选矿废水 ; 正交实验

中图分类号 :X703 ;Q93 文献标识码 :A 文章编号 :1004-6933(2012)02-0062-03

Experimental study of optimization of antimony ore-processed wastewater treatment by *Bacillus* sp.

CHENG Ying-xiang^{1 3} , LI Xiao-jiao^{1 2 3} , XIANG Ren-jun^{1 3} ,
GONG Dao-xin² , WANG Qiang-qiang^{1 3} , XIAO Ya-qiong^{1 3}

(1. Hunan Research Academy of Environmental Sciences , Changsha 410004 , China ;
2. College of Resources and Environment , Hunan Agricultural University , Changsha 410128 , China ;
3. Hunan Key Laboratory of Water Pollution Control Technology , Changsha , 410004 , China)

Abstract : Antimony ore-processed wastewater was treated with the optimized bacterium *Bacillus* sp. The effects of the evaluation indices , including the amount of inoculation , pH value , processing time , and temperature , on the treatment of antimony ore-processed wastewater were studied through orthogonal experiments. The results show that the degrees of effects of the indices on the removal of antimony from wastewater by *Bacillus* sp. are in the following descending order : the amount of inoculation , pH value , processing time , and temperature. The optimal treatment conditions were attained when the amount of inoculation was 5% , the PH value was 2.5 , the processing time was three days , and the temperature was 30℃ .

Key words : *Bacillus* sp. ; antimony ore-processed wastewater ; orthogonal experiment

锑是一种生物体非必需的、广泛分布的典型毒害重金属元素 ,是全球性环境污染物之一。锑及其化合物被美国环境保护局及欧盟列为优先控制污染物 ,在《巴塞尔公约》中锑被列为越境迁移限定的危险废物^[1-3]。

我国规定饮用水中的锑不得超过 5 μg/L(GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》,卫生部 ,2001 年)。近年来 ,由于大规模锑矿开采、冶炼和加工 ,锑

矿区附近的水、土壤中的锑污染非常严重 ,部分锑矿周围水中锑的质量浓度高达 24.02 ~ 42.03 g/L^[4]。随着锑及其化合物的大量采冶及广泛应用 ,锑环境污染问题(尤其是矿山环境问题)日益凸现 ,逐渐引起了世人的关注。中国是世界上最大的产锑大国 ,位于湖南省冷水江市的锡矿山就有“世界锑都”之称。锑矿采矿选矿用水量大 ,排水也大 ,怎样更好地处理锑矿选矿废水已成为环保研究的重要课题。锑

基金项目 :国家水污染控制与治理重大专项(2009ZX07212-001) ,湖南省环保科技重点项目(2009sk4013)

作者简介 :成应向(1965—)男 ,副研究员 ,主要从事水污染控制技术研究。E-mail :chengnui524@163.com

通讯作者 :李小娇 ,E-mail :xiaojiao260@126.com

在水环境中的存在价态和形态非常复杂,现有水处理方法对铈的去除效果均不理想,难以在满足水质标准要求的同时兼顾处理的经济性^[5-7]。我国作为世界上铈的最大输出国^[8],应国际市场的需求,在不断提升铈矿开采量的同时又产生大量的铈矿废水。因此,迫切需要开发一些廉价、高效的铈矿废水处理技术。目前,国内外对铈矿选矿废水处理技术的研究相对较少。

近年来,生物技术越来越受到人们的重视^[9],用微生物法处理重金属废水还可防止二次污染,在水处理技术方面具有重要的现实意义。笔者针对目前湖南省锡矿山地区水中铈污染的环境问题,通过采样选取该区生产车间排放的铈矿选矿废水,优化筛选出某芽孢杆菌属微生物(*Bacillus sp.*)对其进行正交实验条件优化研究,从而得出处理铈矿选矿废水的最佳实验条件。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

仪器:HZ—92123 恒温振荡箱(太仓市科教仪器厂),XMT 型干燥箱(上海市实验仪器总厂),AB204N 型电子天平(Mettler-Toledo 公司),LRH-250A 型生化培养箱(广东省医疗器械厂),YXQ-SG46-280S 型高压灭菌锅(上海市博迅实业有限公司),JLg10-2.4A 离心机(北京医用离心机厂),600 型显微镜(日本 Nikon),LP115 型号 pH meter(上海 METTLER TOLEDO),AFS-930 双道原子荧光光度计(配有计算机系统,编码铈、铈、铋、汞、硒空心阴极灯,北京吉天仪器有限公司),Intrepid II XSP 等离子发射光谱仪(美国电热力公司)。

试剂:碘化钾(A.R 级),浓盐酸(A.R 级),抗坏血酸(A.R 级),硫脲(A.R 级),硼氢化钾(A.R 级),二次去离子水,铈标准溶液(GB07—1277—2000) 100 mg/L,9K 培养基((NH₄)₂SO₄ 3.0 g、KCl 0.1 g、K₂HPO₄ 0.5 g、MgSO₄ 0.5 g、Ca(NO₃)₂ 0.01 g,用去离子水定容至 1 000 mL,再用 1:1 的 H₂SO₄ 调整其 pH 值)微生物菌种(通过优化筛选出的某芽孢杆菌属微生物 *Bacillus sp.*)。

1.2 实验方法

用量筒量取 100 mL 铈矿选矿废水于 250 mL 锥形瓶中,加入 1.0 g FeSO₄·7H₂O 和不同量(数据成梯度) *Bacillus sp.* 微生物菌液,在不同生长条件下放入回转式恒温振荡培养箱中进行培养,设置振荡转速为 121 r/min,定期检测培养废水处理体系中铈的含量。

1.3 分析方法

样品中铈采用氢化物发生—双道原子荧光光谱

法测定。将样品全部转移至 100 mL 离心管中于 5 000 r/min 下离心 5 min,取上清液 5 mL 于反应瓶中,加入 2.5 mL 浓盐酸,0.25 mL 40% 的碘化钾溶液,0.5 mL 10% 的抗坏血酸溶液,最后用二次去离子水定容至 50 mL,于室温放置 15 min 后待上机测定。原子荧光铈标准曲线见图 1。上机测定水处理后离心出来的渣样用 pH 为 2.0 的去离子水(用盐酸调节)漂洗两次后于 105℃ 下烘干后进行能谱分析。试验所用器皿在清洗后用 5% 的盐酸溶液浸泡 24 h,再用二次去离子水清洗后烘干备用。

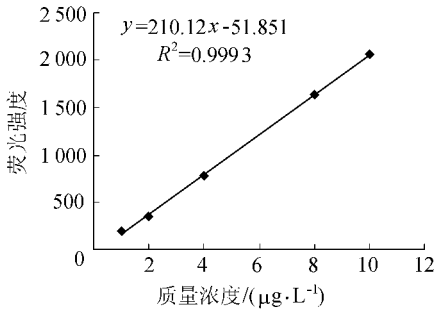


图 1 原子荧光铈标准曲线

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计

设计正交实验^[10],采用摇瓶实验考察微生物接种量、水处理体系 pH 值、处理时间和温度对铈矿选矿废水中铈去除率的影响。正交表采用 L₁₆(4⁴) 4 因素 4 水平试验设计。实验设计见表 1。

表 1 正交试验设计

水平	A	B	C	D
	pH 值	接种量/%	处理时间/d	温度/℃
1	1.5	1	3	25
2	2.0	3	4	30
3	2.5	5	5	35
4	3.0	7	6	40

2.2 正交实验直观分析

通过正交实验及结果分析,进一步优化 *Bacillus sp.* 微生物处理铈矿选矿废水的最佳工艺条件。在设计正交实验中,为了分清主次影响因素,选择各因素的最优水平,对实验结果数据进行直观分析,直观分析主要依据各列的极差进行判断。正交实验结果及直观分析数据见表 2。

表 2 中 K_{ij} 表示第 j 列中对应水平 i 的实验指标数据之和, $k_{ij} = K_{ij}/4$ 。 R 为各列的极差($R = \max k_{ij} - \min k_{ij}$)。根据各因素极差值大小可以判断影响因素重要性的顺序。级差值结果表明,微生物的接种量(B)对去除率影响最显著,各因素对铈去除率影响的顺序依次为 B > A > C > D。较优水平组合为

表 2 直观分析计算结果

试验号	A	B	C	D	去除率/%
	pH 值	接种量/%	处理时间/d	温度/℃	
1	1.5	3	5	25	93.24
2	1.5	5	3	35	96.09
3	1.5	1	6	30	81.54
4	1.5	7	4	40	76.23
5	2.0	3	6	40	94.94
6	2.0	5	4	30	99.95
7	2.0	1	5	35	71.80
8	2.0	7	3	25	97.69
9	2.5	3	4	35	99.72
10	2.5	5	6	25	99.10
11	2.5	1	3	40	92.15
12	2.5	7	5	30	98.23
13	3.0	3	3	30	95.58
14	3.0	5	5	40	93.67
15	3.0	1	4	25	82.15
16	3.0	7	6	35	98.21
K_{1j}	347.09	383.48	356.94	372.18	
K_{2j}	364.38	388.81	381.51	365.82	
K_{3j}	389.20	327.64	373.79	375.30	
K_{4j}	369.61	370.36	358.05	356.99	
k_{1j}	86.77	95.87	89.24	93.05	
k_{2j}	91.10	97.2	95.38	91.46	
k_{3j}	97.30	81.91	93.45	93.83	
k_{4j}	92.40	92.50	89.51	89.25	
R_j	10.53	15.29	6.14	4.58	
最优水平	A ₃	B ₂	C ₂	D ₃	
影响因素	B>A>C>D				

A₃B₂C₂D₃ ,而实验的较好方案为 A₃B₂C₂D₃ ,所以最优
化条件为 A₃B₂C₂D₃ ,即水处理体系 pH 值为 2.5、接
种量为 5%、处理时间为 3 d、处理温度为 30℃。

2.3 选矿废水处理 后 沉渣 中 铈 含量 分析

最优条件下 *Bacillus sp.* 微生物对铈具有很好的
去除效果 ,微生物通过代谢作用和吸附作用等 ,将选

矿废水中的铈吸收进菌体里面产生沉淀。根据图 2
中沉渣样品的能谱分析 ,可知未参与选矿废水体系
培养的 *Bacillus sp.* 微生物菌体中没有铈这种金属元
素 ,图 2(a)中也看不到铈的吸收峰 ,而图 2(b)显示
Bacillus sp. 微生物处理完选矿废水后里面明显出
现了铈的吸收峰 ,说明该 *Bacillus sp.* 微生物确实对选
矿废水中的铈有明显的去除作用。

3 结 论

本研究所选取的 *Bacillus sp.* 微生物对湖南省锡
矿山矿区产生的铈矿选矿废水确实具有理想的去除
效果。通过正交实验优化分析 ,废水处理过程中铈
去除率受 pH 值、微生物的接种量、处理时间、温
度的影响。受影响程度从大到小顺序为 :微生物接
种量、pH 值、处理时间、温度。铈矿选矿废水的
最优水处理条件为 :微生物接种量为 5%、pH 值为
2.5、处理时间为 3 d、处理温度为 30℃。

参考文献 :

[1] 宁增平 ,肖唐付 .Sb 的表生地球化学行为与环境危害效
应[J]. 地球与环境 2007 35(2) 50-52.

[2] THRON V ,VON B. Antimony in Die Trinkwassereere or Drung
[M]. 3rd ed. Berlin :Erich Schmidt ,1991.

[3] KANG M ,KAMEI T ,MAGARA Y. Comparing polyaluminum
chloride and ferric chloride for antimony removal[J]. Wat
Res 2003 37(17) :14-21.

[5] 客绍英 ,石洪凌 ,刘冬莲 .Sb 的污染及其毒性效应和生
物有效性[J]. 化学世界 2005(6) 382-383.

[6] 陈燎原 .催化型氧化铈生产废水处理试验研究及工程
实例[J]. 湖南有色金属 21(2) 2005 29-31.

[7] 张道勇 ,潘响亮 ,宋颖霞 ,等 .零价铁去除水中铈(Sb)的
研究[J]. 地球与环境 2009 37(3) 315-318.

[8] 李双双 ,戴友芝 ,李娜 ,等 .铁改性海泡石的研制及吸附
铈特性[J]. 水处理技术 2009 35(5) 49-52.

[9] 王淑玲 .中国铈资源现状及可持续发展问题探讨[J]. 世
界有色金属 2001(8) :16-18.

[10] 周吉奎 ,扭因健 .微生物浸出铁闪锌矿的研究[J]. 金属
矿山 2007(11) 58-61.

[11] 李云雁 ,胡传荣 .实验设计与数据处理[M]. 北京 :化学
工业出版社 2005 208-215.

(收稿日期 2011-06-02 编辑 徐 娟)

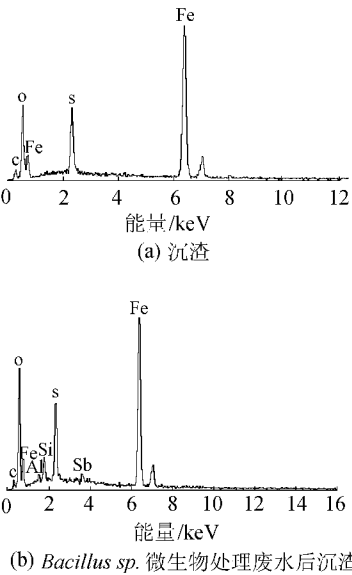


图 2 样品能谱分析