

水处理生物膜载体研究进展

蒋凯凤¹, 肖继波²

(1. 浙江林学院 工程学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江林学院 环境科技学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 生物膜载体是生物膜工艺的核心部分, 载体的选择适当与否直接影响到废水的处理效果。概述了废水处理用生物膜载体的现状与发展, 重点介绍了有机合成高分子生物膜载体在亲水性、生物亲和性和磁性等方面的改性研究, 壳聚糖、藻酸盐和纤维素等可降解材料作为生物膜载体在废水处理中的应用研究。针对当今生物膜载体应用带来的二次污染问题, 提出了解决办法和发展方向, 指出可降解生物膜载体的应用可有效避免废弃生物膜载体处理带来的二次污染, 是生物膜载体研究的一个重要发展方向。参 32

关键词: 水处理; 生物膜载体; 改性; 可降解; 综述

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5692(2010)03-0451-05

Research progress of biofilm carrier for wastewater treatment

JIANG Kai-feng¹, XIAO Ji-bo²

(1. School of Engineering, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. School of Environmental Science and Technology, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: As an important part of the biofilm process, the selection of biofilm carriers will directly influence the effect of wastewater treatment. The status and development of the biofilm carriers for wastewater treatment were reviewed in this paper, and the modification research of the organic synthetically polymeric biofilm carriers in the aspects of hydrophilicity, biocompatibility, magnetism, etc, was mainly introduced. The research progress of natural degradable biofilm carriers, such as chitosam, alginate, cellulose, etc, was also studied in the paper. Suggestions were provided to solve the problem of the secondary pollution of carrier. Since using degradable material could help avoid secondary pollution brought by carriers, it would be an important trend on biofilm carrier. [Ch, 32 ref.]

Key words: wastewater treatment; biofilm carrier; modification; degradable; review

在水处理法中, 生物膜法是利用附着生长于某些固体表面的微生物(即微生物膜)进行污水处理的方法。近年来, 以其处理效率高, 耐冲击负荷, 运行稳定, 污泥产量小及经济节能等优点在废水处理中得到了广泛应用。生物膜是由高度密集的好氧菌、厌氧菌、兼性菌、真菌、原生动物以及藻类组成的生态系统, 其附着的固体介质称为滤料或载体^[1]。载体是生物膜工艺的核心部分, 在好氧、兼氧及厌氧过程中均发挥着重要的作用, 而载体的材质、比表面积大小、布水布气性能、表面粗糙度、强度及密度等因素对该工艺的处理效果具有直接影响。笔者就水处理生物膜载体的研究进展、存在问题及发展方向进行了探讨。

1 无机类生物膜载体

目前, 水处理中常用的无机类载体有硅酸盐类、碳酸盐类^[2-4]、碳纤维^[5]、矿渣、活性炭^[6]和金属

收稿日期: 2009-04-24; 修回日期: 2009-10-12

基金项目: 浙江省重大科技专项(2009C03006-3)

作者简介: 蒋凯凤, 从事废水处理技术研究。E-mail: jiangkaifeng123@126.com。通信作者: 肖继波, 副教授, 博士, 从事废水生物处理、河水黑臭治理及生态修复技术等研究。E-mail: jbx958@yahoo.com.cn

等。由于陶粒具有巨大的比表面积($5.892 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),可附着较大量的微生物,同时增高了氧气在水中的传质效果,因此成为目前应用最广泛的水处理生物膜无机载体^[7]。近年来,随着纳米技术的发展,还开发了纳米陶粒等各种更具优良特性的陶粒载体。活性炭纤维不仅比表面积大,孔径分布集中在微孔范围内,还具有很好的生物相容性,是良好的生物膜载体材料。王真真等^[8]应用了活性炭纤维这一优良特性,将它作为牛粪厌氧发酵的载体,结果表明,它可以很大程度提高厌氧发酵的效果。

2 有机合成高分子生物膜载体

随着聚合物加工技术的不断进步,具有不同功能的聚合物载体不断涌现。这些载体材料在强度、比重等各方面均表现出明显优势,得到了广泛应用。早期应用以聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃类为主,但这些聚合高分子材料具有疏水性,缺乏生物亲和性,使微生物不易附着,挂膜效果较差,废弃后产生二次污染等缺点。目前,研究者通过对这些材料的改性,不仅提高了载体的挂膜效果,而且废弃后其表面易于被微生物附着而具有一定的降解性能,解决了载体材料废弃后产生二次污染的问题。

2.1 亲水性生物膜载体

亲水性载体是在传统聚烯烃类载体的表面进行亲水改性而得到的生物膜载体。亲水改性主要有2种方法:一种是在载体中混入一些含亲水性基团的物质,以提高载体的表面亲水性能;另一种是对载体的表面进行化学处理,引进极性亲水基团。

张近等^[9]采用液相化学法对聚丙烯孔板波纹填料进行改性,得到的填料粗糙度增大,表面引入的羰基、羧基及羟基等亲水性基团,使载体的润湿性能改善,并且载体的气相总传质单元数平均增加24%,传质性能大为提高。李磊等^[10-11]采用葡萄糖接枝发泡法制备得到高孔隙率的亲水性聚合物多孔载体,并作为流化床反应器的生物膜载体,12 d后载体附着生物量达到 $4.45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ [以可挥发性悬浮物质(VSS)计],膜结构稳定,在水力停留时间(HRT)为6 h的情况下,总有机碳(TOC)、氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)的去除率分别达到了97.1%和64.3%。聚氨酯泡沫因其较强的亲水性和孔结构而被作为生物膜载体,近年来得到广泛应用^[12],但这种载体与微生物之间只是简单的物理吸附,因此容易脱落。李彦锋等^[13]利用重铬酸钾强氧化剂进行改性处理,提高了聚氨酯泡沫的亲水性,改善了表面电荷的分布,同时增加其化学活性基团的数量,避免了生物膜易脱落。

2.2 亲和性生物膜载体

一般而言,生物亲和性好的物质对生物体无毒性,生物易通过新陈代谢对它们进行吸收降解,如羟基磷灰石、海藻酸钙、琼脂糖等均具有良好的生物亲和性。添加这类物质后,载体不仅具有了较好的生物亲和性,提高了挂膜效果,同时这些物质又易被生物吸收降解,因此,该类载体表面易被微生物附着而具备一定的生物降解性能。

海景等^[14]通过在普通聚乙烯生物填料中添加适量的羟基磷灰石(HAP)、淀粉、蔗渣、活性炭和磁粉,制备得到营养缓释型生物填料。该种填料比普通填料更具有生物亲和性和营养缓释性,且挂膜时间缩短了3 d。隋军等^[15]发明了一种用于水处理的活性生物填料,该填料中含有少量面粉、淀粉等生物亲和性物质,不但为微生物提供适当营养源,还可为微生物提供更多的物理附着点,有利于微生物在填料表面的生长和繁殖,加快挂膜启动速度,从而提高水处理效率。许炉生等^[16]利用天然生物物质表面的羟基、羧基、氨基等丰富的化学活性基团,在填料表面涂覆天然生物物质,发明了一种生物亲和性水处理填料。由于天然材料与微生物的同源性,使其大大降低了微生物附着于载体的难度,缩短了微生物培养、驯化的难度和时间周期。

2.3 磁性生物膜载体

磁现象是常见的物理现象之一。几十年来磁效应在生物医疗、农业、环保等领域得到了越来越多的应用。近年来,研究者发现,磁场效应可大大提高废水的生物降解效率。Jung等^[17]在生化反应器外加南极磁场处理含酚废水,发现酚的降解速率比不加南极磁场的普通生化反应器高2倍至数倍。Lee等^[18]添加壳聚糖、纤维素、聚氨酯、琼脂糖等作为微生物固定载体,中心以珍珠粉或树脂粉末为原料制成磁芯,通过静电感应形成磁场,从而形成磁性生物膜载体。该种载体可抑制降解生物膜酶形成,

从而提高了处理效果。王化军等^[19]将磁性颗粒与高分子聚合物充分混合后,在挤出机的作用下,形成高分子聚合物,同时通过研磨、过筛,再浸入表面活性剂中,开发出一种生物磁性载体。该载体制备方法简单,所需试剂和材料易得,可重复使用,通过借鉴塑料工业中的挤出成型及混炼原理,具有可控性强,生物周期短,易于实现工业化生产。此外,该载体采用废旧高分子聚合物使资源得到循环利用的同时也降低了载体的生产成本。

3 天然可降解高分子生物膜载体

天然高分子材料由于原料比较容易获得,成本较低,同时对微生物无毒害作用,传质性能好,因而适合于微生物膜载体材料。目前,水处理中研究较多的主要有壳聚糖、海藻酸钠和纤维素等。

3.1 壳聚糖

壳聚糖的前身为甲壳素,在自然界的储量非常丰富,同时因壳聚糖生物亲和性好,易接枝改性,可生物降解性及固定化微生物效率高等诸多优点,在可降解生物膜载体中受到了越来越多的重视。瑞典的 Selmer-Olsen 等^[20]用壳聚糖处理生活污水,发现其适用范围酸碱度(pH)值高达 5.25,且试验结果表明除磷率接近 60%,化学需氧量(COD_C)去除率高于 90%,产生的壳聚糖污泥富含营养成分,还可作为猪饲料的添加剂,起到一举两得的效果。D'Annibale 等^[21]用壳聚糖吸附漆酶后再用戊二醛交联制得微生物固定载体,同时考察了用该固定化漆酶载体处理橄榄油工业废水的效果,结果表明,该载体可使之部分脱色,且多酚含量、毒性都明显降低。壳聚糖因来源广泛,安全无毒等优点,在水处理中发挥了重要的作用。但在 pH 值较低时,壳聚糖易溶于水,使载体机械强度降低并造成壳聚糖大量流失^[20],因此,该类载体不宜用于 pH 较低的酸性废水。

3.2 藻酸盐

藻酸盐作为生物膜载体,具有无毒、生物亲和性好且易降解等优点。常用的藻酸盐有海藻酸钙和海藻酸钠。Tam 等^[22]用填充有海藻酸钙球形载体的反应器处理城市废水,效果十分显著。现场实验 24 h 以后, NH₄⁺-N 和 PO₄³⁻-P 的去除率分别达到 100%和 95%,且反应过程中载体保持良好的稳定性和完整性。黄川等^[23]以海藻酸钠固定化活性污泥小球处理甲醇废水,得到其最佳试验工况,并且在此最佳条件下,当进水 COD_C 小于 722.2 mg·L⁻¹,甲醇小于 307.4 mg·L⁻¹时, COD_C 的去除率大于 85%,甲醇的去除率可达到 90%左右。

研究发现,温度是影响海藻酸钠包埋颗粒机械强度的关键因素之一^[24],温度升高时有机废水中的各种离子侵蚀海藻酸钠,使它们溶解,并且随着运行时间的延长越趋明显,从而使固定化细胞的三维结构遭到破坏,载体使用寿命变短。为了克服海藻酸钠的这一缺点,研究者通过选用聚乙烯醇与海藻酸钠复配作为固定化载体或对固定化细胞进行表面化学处理的方法改善其性能。吕荣湖等^[25]选用聚乙烯醇(PVA)-海藻酸钠(SA)复配作为固定化载体固定除油菌,制备成固定化微生物小球(MB),用于处理含油废水。结果表明,该载体既维持了固定化细胞的活性,又可减少侵蚀腐败作用,达到提高机械强度,延长使用寿命的目的。藻酸盐因无毒、生物亲和等特点,在水处理发挥了一定的作用,但由于易被微生物分解,使用寿命较短,因此该载体目前主要集中于微生物固定化方面的应用。

3.3 纤维素

纤维素是自然界含量最丰富的天然高分子,是构成植物的主要成分。因取材容易,生物亲和性好,常被用作生物膜载体。尤其是近年来发展的多孔纤维素载体,几乎具有理想载体的所有特征。Masatoshi 等^[26]利用多孔纤维素载体 AQUACEL 在流化床内对含氮废水进行硝化处理,发现氮的加载率可高达 12 kg·m⁻³·d⁻¹,而且经过 18 个月的连续使用,载体材料可保证结构基本不变。康勇等^[27]以微晶纤维素为原料,研究开发了一种自身可完全降解、孔隙率高、比表面积大的水处理用多孔生物膜载体。范福州等^[28-29]以麦草浆粕为原料,得到了一种可完全降解、生物亲和性优良、孔隙率高、比表面积大、孔径合适、成本低廉的水处理用可控降解多孔生物膜载体。同时,为了解决纤维素载体在微生物环境中的耐用性以及加速降解,减少环境负担的问题,对纤维素载体的微生物降解可控性进行了探索。结果表明,通过改变载体的交联度可以控制载体的降解速率,使载体在数天至数月内完全降解。

上述天然高分子载体因无毒、原料易得、生物亲和性好而具有一定的应用前景,但这些材料的机械强度较低,且在有机物浓度较低时易被微生物分解,使用寿命短,因此在工程应用上受到了一定的限制。近年来,部分研究者发现,竹子作为中国丰富的天然纤维可降解材料,具有较强的横向和纵向强度,高度中空的特殊结构、较强的亲水性能,使得微生物易于附着,在挂膜速度和挂膜量上均优于普通填料,且可提高污水处理效率5%~8%,是一种良好的微生物膜载体^[30]。Feng等^[31]将竹丝手动交织成球形,连接成串后固定在支架上,用于厌氧处理生活污水,取得了良好的效果。张成禄等^[32]采用卷成圈柱形的竹帘作为生物膜载体,发明了一种新的生物膜污水处理床,具有对环境无污染、不易堵塞,挂膜速度快、造价低等优点。

4 结语

随着社会对环境的重视,生物膜载体的使用量不断增加,目前常用的生物膜载体大多以聚乙烯、聚丙烯等原材料制成,价格较高,亲水、生物亲和性较差,废弃后难降解。可降解生物膜载体有效避免了载体材料废弃后产生二次污染的问题,已经成为生物膜载体的发展方向,但是有关这些载体的可控降解方法、条件及强化降解机制尚需作进一步研究。天然可降解材料因取材方便,价格较低,具有良好的市场前景,但机械强度低,使用寿命短,因此,如何提高载体的机械强度,延长使用寿命,控制可降解性,是该类载体得以广泛应用所要亟待解决的问题。

参考文献:

- [1] 刘雨,赵庆良,郑兴灿.生物膜法污水处理技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2000:36-44.
- [2] 曾庆福,谭远友,杨俊,等.污水生物处理用无机填料:中国,02139218.8 [P].2003-04-16.
- [3] 韩国庆.污水生物处理无机填料:中国,200710156787.0 [P].2008-05-28.
- [4] 王怡,彭党聪.应用多孔轻质无机载体的紊动床生物反应器[J].水处理技术,2006,32(8):70-72.
WANG Yi, PENG Dangcong. A study of moving bed biofilm reactor(MBBR) with light porous carrier [J]. *Technol Water Treat*, 2006, 32(8): 70-72.
- [5] LIU Guanghui, WANG Peipei, LIU Qiong, et al. Removal of Cd(II) by nanometer AlO(OH) loaded on fiberglass with activated carbon fiber felt as carrier [J]. *Chin J Chem Eng*, 2008, 16(5): 805-811.
- [6] KINDZIERSKI W B, GRAY M R, FEDORAK P M, et al. Activated carbon and synthetic resins as support material for methanogenic phenol-degrading consortia-comparison of surface characteristics and initial colonization [J]. *Water Environ Res*, 1992, 64: 786-775.
- [7] 张万伟,余红梅.生物陶粒法处理含甲醇工艺冷凝液的研究与应用[J].大氮肥,2008,31(3):214-216.
ZHANG Wanwei, SHE Hongmei. Research and application of bioceramsite pool process treating methanol containing condensate [J]. *Large Scale Nitrog Fert Ind*, 2008, 31(3): 214-216.
- [8] 王真真,李文哲,公维佳.以活性炭纤维为载体厌氧处理牛粪的实验研究[J].农机化研究,2008(2):207-210.
WANG Zhenzhen, LI Wenzhe, GONG Weijia. Studies on anaerobic treatment of cow manure with activated carbon fibre as carrier [J]. *J Agricul Mech Res*, 2008(2): 207-210.
- [9] 张近,王黎.聚丙烯孔板波纹填料表面改性研究[J].化学工程,1999,29(1):19-21.
ZHANG Jin, WANG Li. Study on surface modification of polypropylene plate corrugated packing [J]. *Chem Eng*, 1999, 29(1): 19-21.
- [10] 李磊,韦朝海,张小璇,等.亲水性聚合物多孔载体的制备及其性能研究[J].中国给水排水,2006,22(19):82-86.
LI Lei, WEI Chaohai, ZHANG Xiaoxuan, et al. Study on preparation and performance of hydrophilic porous carrier [J]. *China Water Wastewater*, 2006, 22(19): 82-86.
- [11] 吴小付,李磊,罗汉金,等.亲水性多孔载体在流化床中的生物膜形成过程分析[J].环境工程学报,2008,2(6):727-732.
WU Xiaofu, LI Lei, LUO Hanjin, et al. Process of biofilm colonization of a hydrophilic porous carrier in fluidized bed reactor [J]. *Chin J Environ Eng*, 2008, 2(6): 727-732.
- [12] TSEKOVA K, LLIEVA S. Copper removal from aqueous solution using *Aspergillus nigermycelia* in free and polyurethane-

- bound form [J]. *Appl Micro-biol Biotechnol*, 2001, **55** (5): 636 – 637.
- [13] 李彦锋, 赵光辉, 马鹏程, 等. 改性载体固定化微生物处理高氨氮废水的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, **36** (7): 2877 – 2879, 2890.
LI Yanfeng, ZHAO Guanghui, MA Pengcheng, *et al.* Study on treating wastewater containing strong ammonium by immobilized microorganism of modified carrier [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2008, **36** (7): 2877 – 2879, 2890.
- [14] HAI Jing, CHENG Jiang, XIAO Lijun, *et al.* Biomass carrier with slow release of nutrients for enhanced aerobic process [J]. *J Shaanxi Univ Sci Technol*, 2008, **26** (2): 24 – 28.
- [15] 隋军, 施旗. 一种用于水处理的活性填料: 中国, 00114276.3 [P]. 2001-01-10.
- [16] 许炉生, 李非里. 一种生物亲和性水处理填料: 中国, 200610052258.1 [P]. 2006-12-27.
- [17] JUNG J, SOFER S. Enhancement of phenol biodegradation by south magnetic field exposure [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 1997, **70**: 299 – 303.
- [18] LEE Chunghak, YEON Kyungmin. *Magnetic Carrier Comprising Enzyme for Inhibiting Biofilm Formation Immobilized Thereon, and Membrane Bioreactor System and Method for Inhibiting Biofilm Formation Using the Same; Korean*, 10-2007-136932 [P]. 2007-12-24.
- [19] 王化军, 常雁红, 肖宝清, 等. 一种用于污水处理的磁性生物载体及其制备方法: 中国, 200810102918 [P]. 2008-09-03.
- [20] SELMER OLSEN E, RATHAWEERA H C, PEHRSON R. A novel treatment process for dairy wastewater with chitosan produced from shrimp-shell waste [J]. *Water Sci Technol*, 1996, **34** (11): 33 – 44.
- [21] D'ANNIBALE A, STAZI S R, VINCIGUERRA V, *et al.* Characterization of immobilized laccase from *Lentinula edodes* and its use in olive-mill wastewater treatment [J]. *Proc Biochem*, 1999, **34** (6-7): 697 – 706.
- [22] TAM N F Y, WONG Y S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps [J]. *Environ Poll*, 2000, **107**: 145 – 151.
- [23] 黄川, 王里奥, 崔志强, 等. 采用海藻酸钠固定化微生物技术处理甲醇废水[J]. 中国给水排水, 2008, **24** (7): 78 – 81.
HUANG Chuan, WANG Li'ao, CUI Zhiqiang, *et al.* Application of sodium alginate-immobilized microbes to treatment of methanol wastewater [J]. *China Water Wastewater*, 2008, **24** (7): 78 – 81.
- [24] 翟晓萌, 李道棠. 海藻酸钠固定化包埋微生物处理有机微污染源水[J]. 环境科学, 2000, **21** (6): 80 – 84.
ZHAI Xiaomeng, LI Daotang. Organic micropolluted source water treatment by immobilized cells [J]. *Environ Sci*, 2000, **21** (6): 80 – 84.
- [25] 吕荣湖, 郭召海, 孙阳昭, 等. 包埋固定化微生物法处理含油废水研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, **7** (1): 89 – 93.
LÜ Ronghu, GUO Zhaohai, SUN Yangzhao, *et al.* Treatment of oil-containing wastewater by immobilized microbial cells [J]. *Tech Equip Environ Poll Control*, 2006, **7** (1): 89 – 93.
- [26] MASATOSHI M, TETSUYA Y, PI-CHAO W, *et al.* Rapid nitrification with immobilized cell using macro-porous cellulose carrier [J]. *Water Res*, 1997, **31** (5): 1027 – 1034.
- [27] 康勇, 孔新军. 废水处理用可控降解的大孔纤维素微生物载体填料及制备: 中国, 200410019067.6 [P]. 2005-01-12.
- [28] 范福州. 废水处理用纤维素基可控降解生物膜载体的开发与研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
FAN Fuzhou. *Research and Development on Cellulose Biofilm Carrier with Controllable Biodegradability for Wastewater Treatment* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [29] 范福州, 康勇. 水处理用纤维素基载体的降解性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, **22** (6): 126 – 129.
FAN Fuzhou, KANG Yong. Research on biodegradation performance of cellulose carrier for water treatment [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2006, **22** (6): 126 – 129.
- [30] 楼菊青, 李昂. 毛竹填料生物膜法处理废水的试验研究和应用[J]. 浙江林业科技, 2004, **24** (5): 12 – 14.
LOU Juqing, LI Ang. Study and application of biological hollow fiber for wastewater treatment [J]. *J Zhejiang For Sci Technol*, 2004, **24** (5): 12 – 14.
- [31] FENG Huajun, HU Lifang, MAHMOOD Q, *et al.* Anaerobic domestic wastewater treatment with bamboo carrier anaerobic baffled reactor [J]. *Int Biodeteri & Biodegr*, 2008, **62** (3): 232 – 238.
- [32] 张成禄, 王丽, 张建, 等. 竹帘生物膜污水处理床: 中国, 200720018590.6 [P]. 2008-01-09.