

营养缓释型生物填料的制备及在废水处理中的应用*

海景^{1,2}, 温勇², 皮丕辉¹, 邓耀明¹, 程江¹, 杨卓如¹

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640;

2. 国家环保局华南环境科学研究所, 广东 广州 523011)

摘要: 针对有毒抗(难)降解芳香族污染物生物处理时挂膜启动慢、降解速率低的缺陷, 在新研制的营养缓释型填料中, 添加该类污染物降解时微生物共代谢所需的一级基质, 并加入活性炭、蔗渣作为控释剂形成营养缓释型改性填料, 研究了所得改性填料的表面结构、营养缓释性能、挂膜及降解性能。结果表明, 改性聚乙烯填料表面粗糙多孔, 具有良好的营养缓释性能; 同时, 其微生物挂膜速率明显加快, 挂膜所需时间缩短了3 d; 在初始浓度为127 mg/L的苯酚降解实验中, 苯酚降解速率明显快于传统聚乙烯填料, 在降解后的第8小时, 改性填料苯酚去除率高达91.7%, 比传统聚乙烯填料提高37.7%, 脱氢酶活性更是普通填料的2倍以上。

关键词: 聚乙烯; 生物填料; 营养; 缓释; 挂膜

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 01-0068-05

生物填料作为微生物赖以生长繁殖的载体, 是生物膜水处理技术的核心之一, 其材质组成和表面性能将直接影响填料表面微生物的附着、生长、繁殖和活性, 进而影响微生物挂膜性能和污水降解效率。传统塑料生物填料由于亲水性不够和抗毒性较差, 往往在造成微生物挂膜处理速度较慢, 生物膜活性以及水处理效率低等缺陷, 尤其在处理高浓度有毒难降解物质, 这种缺陷更加显著^[1]。研究发现共代谢(co-metabolism)是强化有毒难降解物质生物处理的有效方法^[2], 即在有毒难降解废水中添加易被微生物降解的物质(一级基质)如葡萄糖、乙醇等, 以促进或启动难降解物质(二级基质)的降解, 并将其导入代谢循环。然而一般共代谢过程的一级基质添加量达20%~40%(添加的一级基质COD占所处理废水总COD的百分比)^[3], 这显然又会增加废水处理的负荷, 反而会造成对目标污染物的降解竞争。一级基质加入太少, 与微生物的接触不够充分, 利用率低, 则强化效果不够明显。目前可生物降解聚合物(Biodegradable polymers, BDPs)作为载体材料的研究非常活跃^[4-7]。国外已有BDPs商业化产品, 大多由淀粉与聚烯烃交联而成。但是由于该商业化BDPs产品颗粒最终会被微生物降解完毕, 微生物赖以生长与代谢的场所——生物膜载体/填料因此消失, 造成生物处理速率不稳定或处理过程终止, 故该

BDPs产品通常只适合于污染物浓度较低、载体颗粒本身降解速率较低的饮用水脱硝, 或一次性污染处理的情形如废弃矿山污染处理等场合。而对于污染物浓度相对较高有毒难降解、且为连续污染源的炼油、焦化、造纸、皮革、印染等行业废水的生物处理并不适合。况且BDPs是由淀粉与聚烯烃聚合而成, 制备过程相对较复杂, 且BDPs为非水溶性物质, 仅在微生物体内酶的作用下才能得到降解并进入生物膜内部, 载体颗粒的碳源供给速率同样较难控制。因此研制专门适用于难降解污染物生物处理、且营养(水可溶性)缓释型的生物膜载体十分必要。

本文将适量微生物生长所需的营养物质或生物亲和物质, 如羟基磷灰石、淀粉等并加入控释剂如蔗渣(同时亦为营养物)、活性炭等混合均匀后, 添加到传统聚乙烯颗粒中, 共混注塑成形制得具有营养缓释功能的生物填料, 以克服传统填料难挂膜、共代谢过程会增加水处理负荷的缺陷。并与传统聚乙烯填料进行对比, 考察所得改性填料的表面结构、营养缓释性能和挂膜降解性能。

1 实验部分

1.1 实验原料和药品

聚乙烯颗粒(PE)、羟基磷灰石(HAP)、淀

* 收稿日期: 2007-09-09

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(04020114); 广州市科技计划资助项目(2006J1-C0511)

作者简介: 海景(1971年生), 女, 高级工程师; 通讯联系人: 程江; E-mail: jhai@scies.com.cn

粉、蔗渣粉末、活性炭粉末、重铬酸钾、试亚铁灵指示液、硫酸亚铁铵、硫酸银、硫酸。

1.2 仪器设备

双螺杆注塑机 (63 型, 常州市精华塑机有限公司)、德国 LE01530VP 扫描电镜、电子分析天平 (FA1104, 上海精科天平)、50 mL 酸式滴定管、锥形瓶、全玻璃回流装置、250 mL 锥形瓶、2 L 磨口大烧杯、电热炉、石棉网。

1.3 实验方法

1.3.1 填料制备 首先将聚乙烯 ($w = 70\% \sim 90\%$) 颗粒加热软化发黏, 依次称取 $w = 2\% \sim 6\%$ 的羟基磷灰石 (HAP)、淀粉、蔗渣和活性炭和 Fe_3O_4 等, 搅拌均匀后投入到双螺杆注塑机的注塑漏斗中, 通过填料模具挤出成形, 制得营养缓释型改性聚乙烯生物填料 (M-PE), 其外型如图 1 所示, 填料尺寸为直径 120 mm, 厚度约 1 mm。

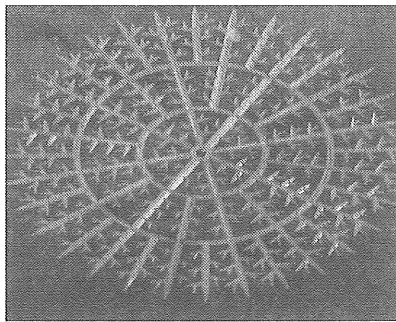


图 1 填料外形

Fig. 1 Shape of carrier

1.3.2 测试方法及实验准备 填料表面结构测试: 采用德国 LE01530VP 扫描电镜进行表征。

苯酚浓度测试: 每次取上层清液 30 mL, 用紫外分光光度计在波长 270 nm 下测出其相应的吸光度, 通过苯酚标准曲线确定浓度,

$$\text{苯酚去除率} = \frac{\text{初始浓度} - \text{取样浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\%$$

挂膜期间每天一次共 7 次, 降解过程每小时一次共 10 次。

营养缓释性能测试方法: 室温下 25 °C, 取数个干净恒质量的营养填料, 剪碎称量后, 放入装有 2 L 蒸馏水的磨口大烧杯中密封浸泡, 每隔一定时间 (4 d) 取出填料烘干至恒质量 (烘烤温度为 65 °C), 称量后放回。并用重铬酸钾法测定溶液中的 COD_{Cr} 值, 如此反复数次。通过填料本身的失重及浸泡液中 COD_{Cr} 的变化情况来测定填料的营养缓释性能。

脱氢酶活性测定: 委托广东省微生物研究所进行测试。

生物膜中生物量的测定: 委托广东省微生物研究所进行测试。

填料中含有生物量测定: 委托广东省微生物研究所进行测试。

污泥驯化方法: 所用污泥为广州市猎德污水处理厂的浓缩污泥, 其污泥浓度为 10 g/L, 最初的培养液配置, 葡萄糖为 500, 尿素为 25, 磷酸氢二钾为 22.5, 氯化钙为 0.5, 氯化镁为 0.5, 硫酸亚铁为 0.5 mg/L, 以后每次换水时逐渐减少培养液中葡萄糖含量 (以 50 mg/L 的幅度减少), 相应的增加含苯酚的量 (以 10 mg/L 的幅度增加), 每次换水后需停留处理几天, 待所加入的污水经微生物降解静置后上层液澄清表明微生物适应此污水, 并通过吸光度检测澄清液中苯酚含量很低后, 更换新配方的污水。如此反复多次, 当污水中不含葡萄糖, 并且苯酚含量达到 130 mg/L 时, 表明污泥驯化完成。

1.3.3 实验装置与方法 填料挂膜和降解实验装置结构如图 2, 两个完全相同反应器筒体内径和有效高度分别为 160 mm 和 600 mm, 内部分别装有改性营养缓释填料 M-PE 和传统聚乙烯填料 PE。挂膜采用快速排泥法, 先将上述所制得的两种填料分别放入含已驯化污泥的两个生物反应器中浸泡, 数小时后, 将污泥排干, 各加入 10 L 含苯酚浓度为 127 mg/L 的人工废水 (组成苯酚为 127, 尿素为 107, 磷酸氢二钾为 25, 氯化钙为 0.5, 氯化镁为 0.5, 硫酸亚铁为 0.5 mg/L), 通入空气曝气, 气流量为 0.04 m³/h, 每 24 小时换一次水, 每次换水调节苯酚浓度在 127 mg/L 左右, 每次换水前测量水中的苯酚浓度, 以确定苯酚的去除率, 从而推测填料挂膜情况。随后进行苯酚的降解实验, 苯酚初始浓度和气流量不变, 每小时取一次样测定水中苯酚浓度, 以确定其降解情况。

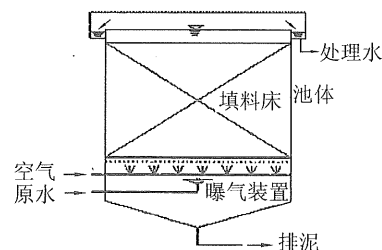


图 2 实验装置结构图

Fig. 2 Structure diagram of experimental device

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

对两种填料进行 SEM 扫描分析 (图 3) 发现,

传统聚乙烯填料放大 3 000 倍, 表面仍然光滑平整, 不含任何杂质。而营养填料只放大 300 倍 (图 3, b), 表面就很粗糙, 凹凸不平, 比表面积大大高于传统聚乙烯填料, 对比填料表面组成分析, 推测这些凹凸不平的附着物可能是改性添加物, 可见, 营养填料表面结构性能明显优于传统聚乙烯填料表面结构性能。

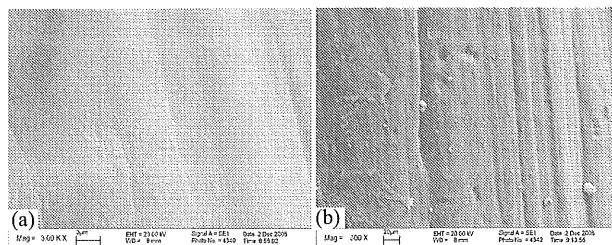


图 3 PE 填料 (a) 和 M-PE 填料 (b) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM photographs of PE carrier(a) and M-PE carrier(b)

2.2 填料营养缓释性能

羟基磷灰石含有微生物生长所必需的钙和磷元素, 淀粉是最容易被微生物迅速分解的天然聚合物。添加在营养填料中的羟基磷灰石和淀粉就像一个营养储存库, 在生物酶的作用下, 将它们缓慢释放至填料表面, 被附着在表面上的微生物吸收, 补充和平衡填料表面微生物所需的营养成分, 为微生物处理有毒难降解物质提供了良好的条件。图 4 分别是改性填料 M-PE 相同区域缓释前后的 SEM 图, 可以看到由于改性填料的缓释作用, 填料表面和内部原有孔隙明显加大, 而且产生大量新的孔隙, 从这点来看, 营养物质还具有致孔剂的功能, 可增大填料比表面积和空隙率, 不但使微生物有更多的生长附着点, 而且生长更加容易和紧密牢固, 使生物膜耐曝气冲击能力和耐负荷冲击能力有所提高, 有利于改善生物膜结构和性能。

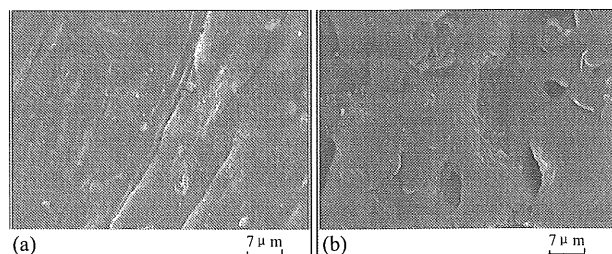


图 4 M-PE 填料缓释前 (a) 和之后 (b) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM photographs of M-PE before (a) and after (b) nutrients release

缓释实验还发现, 浸泡 20 d 后, 改性填料 M-PE 质量由最初的 14.15 g 下降到缓释后的 13.49 g, 20 d 内共释放了 0.66 g (如图 5)。同时, 缓释液

的化学需氧量也不断上升, 其 COD_{Cr} 值由 10 mg/L 增加到约 50 mg/L。由此可见, 填料中的营养物质具有良好的缓释性能, 有利于微生物的挂膜和污染物的降解。

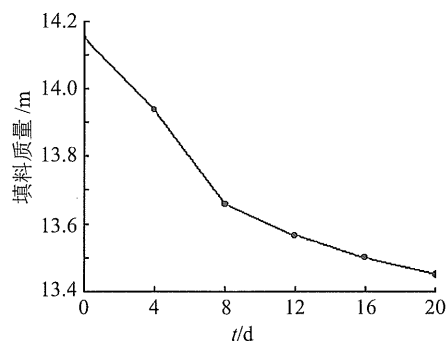


图 5 M-PE 填料失重曲线

Fig. 5 Weightloss curve of M-PE carrier

2.3 营养填料挂膜及降解性能

图 6 为采用含苯酚废水进行挂膜实验的苯酚去除率对比, 实验发现, 改性填料具有更快的挂膜速率, 在不到 3 d 的时间内, 营养填料就有明显的灰色生物膜生成, 且分布均匀, 而未改性填料只局部有少量的生物膜生成, 轻轻摆动填料, 附着在未改性填料表面的生物膜很容易脱落, 但改性填料表面的生物膜则较难脱落。改性填料在第 4 天其苯酚去除率就已达到 80%, 比传统聚乙烯填料提前了 3 d (采用已驯化活性污泥)。在第 7 天挂膜完成时, 传统聚乙烯填料苯酚去除率为 81.4%, 而改性填料苯酚去除率为 94.6%。在随后的苯酚降解实验中 (如图 7), 比较可看出, 从第 3 小时开始, 营养填料苯酚去除率都明显高于传统聚乙烯填料, 且在此后的 5 h 之内, 其苯酚去除率增速也都比传统聚乙烯填料要快, 在降解后的第 8 小时, 改性填料苯酚去除率高达 91.7%, 比传统聚乙烯填料提高 37.7%。由此可见, 改性填料中营养物质的缓释不仅能够促进微生物在填料表面的附着挂膜和生长代谢, 而且能够诱导微生物产生相应的降解酶来降解苯酚, 从而提高苯酚的降解效率。

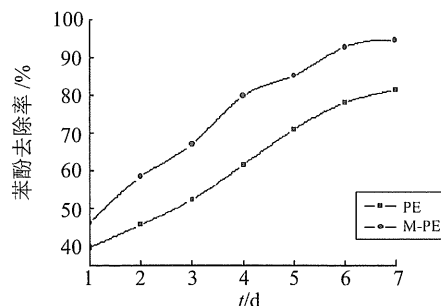


图 6 挂膜期间苯酚去除曲线

Fig. 6 Phenol removal rate during biofilm formation

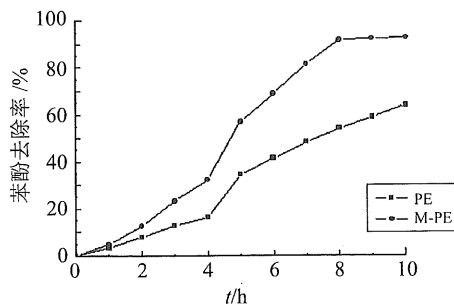


图 7 降解期间苯酚去除曲线

Fig. 7 Phenol removal rate during biodegradation

2.4 微生物量及酶活性

为了能更好地检测各填料表面微生物量 ($w/\%$) 及其脱氢酶活性 (每克有机生物每小时产生 TF, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 更客观的评价各填料性能的好坏, 在挂膜结束后, 委托广东省微生物研究所对微生物活性进行了测试, 检测结果如表 1。由表 1 可知, 改性的营养缓释功能填料表面的有机微生物量及微生物脱氢酶活性都要高于普通填料, 其填料表面的生物量和脱氢酶活性都是普通填料的 2 倍以上。这主要是缓释型填料中添加了羟基磷灰石、淀粉和蔗渣等, 它们含有微生物生长所需的营养物质及微量元素, 在填料挂膜及降解过程中缓慢的释放出来供微生物利用, 从而促进微生物在填料表面快速生长繁殖, 大大提高微生物活性。

表 1 PE 与 M-PE 微生物量及脱氢酶的活性

Tab. 1 The amount and DHA of microbe attached to PE and M-PE surface

项目	PE	M-PE
w (生物量) /%		
膜含有机生物	37.76	43.05
填料含有机生物	1.41	3.04
脱氢酶活性 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	53.68	110.51

3 结论

与传统聚乙烯填料相比, 营养缓释型填料具有以下优点:

(1) 表面粗糙多孔, 比表面积大大提高, 为微生物生长提供更多的附着点;

(2) 缓释实验证明营养添加物具有良好的缓释性能, 为微生物的生长提供了所需的碳源和能源, 为微生物共代谢强化处理有毒难降解物质创造了条件;

(3) 挂膜实验发现, 改性填料挂膜速率有所提高, 挂膜所需时间缩短了 3 d。在随后降解实验中可以看出, 改性填料苯酚去除速率明显快于未改性

填料, 降解后的第 8 小时, 改性填料苯酚去除率高达 91.7%, 比传统聚乙烯填料提高 37.7%;

(4) 营养缓释性填料表面的生物量和脱氢酶活性均是普通填料的 2 倍以上。

参考文献:

- [1] 张凡, 程江, 杨卓如, 等. 磁致物理化学生物效应及其在废水生物接触氧化降解中的应用 [J]. 现代化工, 2003, 23(12): 47-50.
ZHANG Fan, CHENG Jiang, YANG Zhou-ru, et al. Physical, chemical and biological effects of magnetic field and their application in biodegradation of wastewater [J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(12): 47-50.
- [2] 董春娟, 吕炳南. 处理生物难降解物质的有效方法——共代谢 [J]. 化工环保, 2003, 23(2): 82-85.
DONG Chun-jun, LU Bing-nan. An efficient way for biodegradation of refractory organic compounds: cometabolism [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2003, 23(2): 82-85.
- [3] HESS T F, SLVERSTEIN J, SCHMIDT S K, et al. Effect of glucose on 2,4-dinitro phenol-degradation Kinetics in sequencing batch reactors [J]. Water, Environ. Res., 1993, 65: 73-81.
- [4] 周海红, 王建龙, 赵璇. pH 对以 PBS 为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中硝酸盐的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27(2): 290-293.
ZHOU Hai-hong, WANG Jian-long, ZHAO Xuan. Denitrification using PBS as carbon source and biofilm supporter; effect of pH [J]. Environmental Science, 2006, 27(2): 290-293.
- [5] 周海红, 赵璇, 王建龙. 利用可生物降解聚合物去除饮用水源水中的硝酸盐 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2006, 46(3): 434-436.
ZHOU Hai-hong, ZHAO Xuan, WANG Jian-long. Removal of nitrates from drinking water using biodegradable polymers as both substrate and biofilm carrier [J]. J Tsinghua Univ (Sci & Tech), 2006, 46(3): 434-436.
- [6] 周海红, 王建龙. 利用可生物降解聚合物同时作为反硝化微生物的碳源和附着载体研究 [J]. 中国生物工程杂志, 2006, 26(2): 95-98.
ZHOU Hai-hong, WANG Jian-long. Nitrate removal using biodegradable polymers (DBPs) as carbon source and biofilm carrier of denitrifying microorganisms [J]. China Biotechnology, 2006, 26(2): 95-98.
- [7] BENCHEIKH I R, IAYADENE H G, ZEROUK A S. Scanning electron microscopy study of chlorosulfonated styrene-divinylbenzene macroporous resins [J]. Reactive & Functional Polymers, 1996, 31: 149-153.

Preparation and Application of Biomass Carrier with Slow Release of Nutrients

HAI Jin^{1,2}, WEN Yong², PI Pi-hui¹, DENG Yao-ming¹, CHENG Jiang¹, YANG Zhuo-ru¹

(1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China;

2. South China Institute of Environmental Sciences, SEPA, Guangzhou 523011, China)

Abstract: Biofilm water treatment technology were widely used in treating various wastewaters. However, a major drawback in bioreactors based on aerobic or anaerobic processes is the slow rate of biofilm formation due to the lack of biological affinity and activity of the biofilm carrier/packing, and the toxicity of the wastewater. In this paper the polypropylene biofilm carrier was modified by adding additives of hydroxyapatite (HAP) and starch as the co-metabolism substrates, and activated carbon and bagasse as the release-controlling agent. The result showed that the new carrier had rough surface with some inside holes. The biofilm formation time of the modified carrier was 3 days less than that of the common carrier, and the phenol removal rate during biodegradation increased clearly. At the 8th hour for degradation of 127.5 mg/L phenol from synthetic wastewater by using the modified carrier, the removal efficiency approached to 91.7%, 37.7% higher than that with the common carrier. And the dehydrogenase activity of the biomass on the modified carrier was twice as that on the common carrier.

Key words: polyethylene; biomass carrier; nutrients; slow release; biofilm formation

· 简 讯 ·

本刊再次入选百种中国杰出学术期刊

据中国科学技术信息研究所最近公布的中国科技期刊综合评价信息, 中山大学学报(自然科学版)再次入选“百种中国杰出学术期刊”。这是中国科技信息研究所从2002年开始, 至2007年评定推出的第六届中国百种杰出学术期刊。至此, 中山大学学报(自然科学版)已经4次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。

“百种中国杰出学术期刊”是按照学科分类, 根据不同学科期刊的计量指标和期刊的指标权重综合评定的结果。多年来, 中山大学学报(自然科学版)在学校领导的重视和指导下, 在广大教师的大力支持下, 坚持办刊宗旨, 准确定位, 学术质量和办刊指标不断提高。据中国科学文献计量评价研究中心2007年公布的数据, 中山大学学报自然版的被引频次从2006年的1003上升至1354, 影响因子从0.576上升至0.707, 他引比、被引期刊数、即年下载率等指标也有显著提高, 被教育部评为中国高校精品科技期刊。

(本刊通讯员)