



MBBR 填料及其改性方法研究进展

肖天宇¹, 王 凯¹, 武道吉¹, 刘德钊²

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 浙江大学农业生物环境工程研究所, 农业农村部设施农业装备与信息化重点实验室, 浙江省农业智能装备与机器人重点实验室, 浙江杭州 310058)

[摘要] 移动床生物膜反应器(MBBR)由于具有结构紧凑、操作简单、运行稳定和反应速度快的优点,在污水处理工艺领域得到了广泛关注。填料在 MBBR 反应器中起着至关重要的作用,它直接影响生物膜的生长,进而影响处理效率。介绍了无机填料、有机高分子填料和天然可降解高分子填料 3 种类型的填料并对不同类型填料的水处理效能进行了分析比较,总结出聚乙烯填料是 MBBR 工艺的首选工程应用材料,但其也与其他种类材料一样存在处理效率需进一步提升等问题。基于此,针对原始填料,深入分析了填充改性、共混改性、物理改性、化学改性及复合改性等填料改性方法在废水生物处理优化和反应器效率提升中的应用,提出开发商业生产经济可行的亲水性有机填料和营养缓释型填料并尽快实现工程化应用为该领域未来的重点研究方向。

[关键词] 污水处理;移动床生物膜反应器;填料;改性方法

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0023-08

Research progress of MBBR filler and its modification methods

XIAO Tianyu¹, WANG Kai¹, WU Daoji¹, LIU Dezhao²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China;
2. Key Laboratory of Facility Agricultural Equipment and Informatization, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Key Laboratory of Intelligent Equipment and Robotics for Agriculture of Zhejiang Province, Institute of Agricultural Bio-Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Moving bed biofilm reactor (MBBR) has been widely concerned in the field of wastewater treatment process due to its advantages of compact structure, simple operation, stable operation and fast reaction speed. The filler plays a vital role in the MBBR reactor, which directly affects the growth of the biofilm, thereby affecting the treatment efficiency. In this paper, three kinds of fillers, including inorganic fillers, organic polymer fillers and natural degradable polymer fillers, were introduced and compared in water treatment efficiency. It was concluded that the polyethylene filler was the preferred engineering application material for MBBR process. However, like other kinds of materials, it also had problems such as efficiency improvement. Based on this, this paper deeply analyzed the application performance of filler modification methods such as filling modification, blending modification, physical modification, chemical modification and composite modification in the optimization of wastewater biological treatment and the improvement of reactor efficiency. It was proposed that the development of commercially viable hydrophilic organic fillers and nutrient sustained-release fillers and the realization of engineering applications as soon as possible were the key research directions in this field in the future.

Key words: sewage treatment process; moving bed biofilm reactor; filler; modification method

随着城市人口的不断增长以及人类愈加频繁的农业、工业活动,天然水中含氮化合物的浓度不断增加,从而导致水体富营养化等一系列环境问题,从废

水中去除氮已成为水污染控制领域的重点研究方向。与传统的活性污泥技术(CAS)相比,生物膜技术具有活性生物质浓度高、抗冲击负荷能力强、污泥

[基金项目] 浙江省“领雁”研发攻关计划项目(2022C02045);浙江省重点研发计划项目(2021C02024)

产量低等优点^[1]。在生物膜技术中,移动床生物膜反应器(Moving bed biofilm reactor, MBBR)^[2]被作为优先考虑的脱氮工艺,在过去的20 a中受到了广泛的关注。MBBR是在流化床反应器和生物接触氧化法的基础上发展起来的一种完全混合且连续运行的生物膜反应器,可以有效地解决曝气生物滤池需定期反冲洗、生物转盘占地面积大、流化床高密度载体流化能耗大的问题^[3],更适用于低浓度、大水量废水(如水产养殖废水)的处理,以及含有有毒物质、难降解有机物废水(如医疗废水)的处理。填料作为MBBR工艺的核心,为微生物提供了适宜的生长繁殖场所,直接影响生物膜的结构和性能,从而在一定程度上决定了该工艺对废水的处理效果。目前市场上常见的填料种类如聚乙烯、聚氨酯在应用于MBBR工艺中时处理效果还不够理想,针对填料的改性成为目前该领域研究的热点。

1 MBBR填料的类型

填料表面的化学性质、表面粗糙度、孔隙结构、比表面积和材料类型对生物膜的形成起决定性作用^[4]。根据材料的类型,废水生物处理中的填料可分为3类:无机填料、有机高分子填料和天然可降解高分子填料。

1.1 无机填料

无机填料具有原料易得、机械强度高、化学性质稳定等优点。此外,无机填料的粗糙表面和宽孔结构可以保护微生物免受水量波动的冲击,同时也为生物膜的附着提供了良好的环境^[5]。在废水生物处理过程中,常见的无机填料有竹炭、硅藻土、陶粒、沉淀碳酸钙、活性炭、沸石及硅酸盐等。Zhiyong DONG等^[6]在MBBR中使用密度为0.93~0.98 g/cm³的悬浮陶瓷作为填料处理油田废水,在进水NH₄⁺-N为41~48 mg/L, COD为343~365 mg/L, HRT为36 h时,反应器对NH₄⁺-N的去除率达到86%,对COD去除率达到73%以上,当HRT降低、有机负荷提高时,COD去除率虽有波动,但其在较短的时间内即可恢复,表明填料具有较强的抗冲击负荷能力。魏臻等^[7]采用密度为0.6~0.7 g/cm³的轻质陶粒作为MBBR填料处理COD约110~140 mg/L, NH₄⁺-N约13~22 mg/L的低浓度生活污水,研究发现在填充率为30%, HRT为8 h的条件下,反应器对COD和NH₄⁺-N的平均去除率均达84%以上,对TN的去除

率可达50%。R. SHOKOOHI等^[8]采用轻质膨胀黏土作为MBBR填料处理医疗废水,在HRT为24 h, MLSS为5 000 mg/L,填充率为50%时,系统对COD的去除率达到了83%。在实际工程应用中发现无机填料虽然有原料易制备、机械强度高、易挂膜等优点,但也存在孔隙率较低导致挂膜量少、密度与水差距较大^[9]等不足,故研究中往往通过改性来对其进行优化。

1.2 有机高分子填料

有机高分子填料常用的原料主要有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氨酯泡沫(PU)等。与无机填料相比,有机高分子填料机械强度更强、密度与水差距较小且更易操作,因此,有机高分子填料是MBBR应用最为广泛的一类填料。其中,PE材质的K1、K3、K5系列是市面上和工程上最为常见和常用的MBBR填料。J. L. SHORE等^[10]采用高密度聚乙烯(HDPE)作为MBBR填料处理NH₄⁺-N约为19 mg/L的合成工业废水,在填充率为50%时,NH₄⁺-N去除率可达90%以上。J. W. LIM等^[11]研究了MBBR中不同填充率和体积的聚氨酯泡沫填料对低C/N废水的脱氮效果,研究表明当进水TN约为70 mg/L时,填充率为40%的PU(2 cm×2 cm×2 cm)填料脱氮效果最好,其TN去除率可达84%。但对于高分子聚合物作为生物膜载体的实际应用而言,较高的成本是其主要的限制因素。此外,实际应用过程中发现PE、PP或PU等有机高分子填料处理污水的效果并不理想,存在挂膜速度慢、挂膜效果差以及易流失等问题。因此,针对上述问题研究人员对有机高分子填料进行了比表面积、亲水性和生物亲和性等方面的改性处理研究。例如,秦卫龙等^[12]采用浓硫酸液相氧化法对PP进行表面改性得到的填料可使其与水的接触角降低约30%,通过电镜观察到PP填料表面含氧基团增加,提高了填料的亲水性及粗糙度,这有利于挂膜量的提高以及污水与膜间的传质,对后续MBBR污水处理效果具有积极影响^[13]。

1.3 天然可降解高分子填料

天然可降解材料由于原料成本较低,传质性能好,同时对微生物无毒害作用,因而适合用作生物膜载体。目前,水处理中常用的天然高分子材料主要有壳聚糖、海藻酸钠和纤维素等^[14],此外,像毛竹^[15]、丝瓜络^[16]等新型可降解高分子填料在国内外也已有报道并取得了

良好的处理效果。E. SELMER-OLSEN 等^[17]采用壳聚糖作为 MBBR 生物膜载体处理乳制品废水,研究表明在进水 TP 为 11~27 mg/L,COD 高达 810~1 860 mg/L 时,其可以在 pH 为 5.3 的情况下达到与采用羧甲基纤维素(Carboxy methyl cellulose,CMC)工艺相似的结果,磷的去除率接近 60%,COD 去除率高于 90%,不仅节省了调节 pH 所需的药品,而且对壳聚糖的稳定需求也有望解决虾壳废物处理问题。Li LI 等^[18]采用芦竹作为 MBBR 生物膜载体处理污水厂尾水,在进水 NO₃⁻-N 为(9.7±2.7) mg/L,NH₄⁺-N 约为(2.3±0.8) mg/L 的条件下,系统在稳定期呈现出对 NO₃⁻-N 平均去除率为(73.2±19.5)% 的高效脱氮性能,微生物群落分析表明芦竹载体表面生物膜较为成熟。海藻酸钠作为常见的藻酸盐生物载体具备良好的吸附性、稳定性和溶解性等特性,但由于易被微生物降解,该填料更多地用于微生物的固定^[19]。天然可降解高分子填料因其无毒以及绿色环保在 MBBR 小试中得到了一定的应用,但此类填料机械强度较弱,同时被微生物降解过快,稳定性较差,需要定期补充载体,从而在一定程度上影响了其的推广应用。

2 不同类型填料的水处理效能比较

作为生物膜工艺的核心,填料在 MBBR 启动及运行阶段为微生物的附着及生长提供场所,并在一定程度上起着去除杂质、碎化气泡的作用。理想的

MBBR 填料应具有比表面积大、传质性良好、密度略低于水、机械强度高以及经济廉价等优点^[20]。无机填料在成本和机械强度方面具有优势,但在传质方面存在低孔隙率和易堵塞的缺点,而有机高分子填料具有更大的比表面积,但由于其表面光滑,致使生物亲和力较差^[21]。苑泉等^[9]研究了聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氨酯泡沫(PU)和陶粒 4 种类型填料在 MBBR 中对污水处理厂出水中 NO₃⁻-N(约 2.2~12.4 mg/L)的深度处理效果,其中 PP 和 PE 的 NO₃⁻-N 去除率优于其他 2 种填料相应的值,陶粒的脱氮效果最差;扫描电镜显示,4 种填料上均有大量的反硝化细菌、杆菌和丝状菌,其中,PP 的微生物相最为丰富。此外,有研究表明细菌更倾向于附着在聚己内酯(PCL)上,而真菌更倾向于附着在 PU 上。对于低 C/N 的废水,采用 PCL 填料的 MBBR 具有良好的 TN 去除效果,原因在于生物可降解聚合物可以为反硝化过程提供碳源^[22]。M. MAURER 等^[23]研究了分别以聚乙烯塑料管和聚氨酯泡沫块作为填料的 MBBR 对于市政污水的处理效果,结果表明 2 种填料在 COD 去除率和脱氮效果上相差不大,但由于 PU 比表面积大且孔隙率更高,附着的微生物更多,具有更强的实用性。对上述提及的陶粒、聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚己内酯 5 种类型的填料特性及废水处理性能进行总结,结果见表 1。

表 1 不同类型填料的对比研究
Table 1 Comparative study on different types of fillers

填料类型	外观	粒径/mm	孔隙率/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	HRT/h	TN 去除率/%	NO ₃ ⁻ -N 去除率/%	COD 去除率/%	填料优劣势	参考文献
陶粒	球粒状	5~10	—	3.5~4.0	0.3~0.9	12	40.9	67.0	44.1	生物亲和性较好、有机物去除能力较强,但密度与水相差较大、脱氮效果较差	[9]
聚丙烯	空心球状	D 25	>05	0.37	0.95~0.98	12	45.9	81.5	40.7	机械强度高、稳定阶段脱氮效果较好,但亲水性差、抗负荷波动能力较差	[9]
聚乙烯	圆柱状	D 25×10	>90	0.40	0.96~0.98	12	44.9	83.4	42.6	机械强度高、可塑性强、稳定阶段脱氮效果较好、抗负荷波动能力强,但亲水性较差、初始阶段挂膜量少	[9]
聚氨酯	海绵状	15×15×15	>95	12.66	0.5~0.95	12	46.4	80.6	38.9	孔隙率高、比表面积大、亲水性较好、初始阶段挂膜多,但稳定性较差,处理过程中易出现堵塞、结团等问题	[9]
聚己内酯	颗粒状	3.5~4	—	0.35	1.08~1.12	14	59	—	54.7	脱氮能力和有机物去除能力较强,可作为外部碳源,但成本较高	[22]

尽管聚乙烯由于亲水性较差导致 MBBR 启动阶段挂膜量较少、挂膜速率慢^[24],但由于其强度、韧性和稳定性好,可以加工成各种形状,且操作方便以及

密度接近于水,故聚乙烯仍是 MBBR 载体的首选工程应用材料。目前已有的无机高分子填料、有机高分子填料以及天然可降解填料虽然已经在 MBBR 中

有了一定应用,但为了增强填料的亲水性和生物亲和性以提高微生物挂膜量,优化 MBBR 处理效果,延长填料使用寿命和降低处理成本,或者满足某些特殊需求,例如 MBBR 处理海水水产养殖废水时在盐度胁迫下启动较慢等情况下需实现反应器快速启动^[25],因此开发新型填料作为 MBBR 载体或者对载体表面进行物理或化学改性得到了较多关注和尝试。

3 填料改性方法

目前市场上常见的填料种类如聚乙烯、聚氨酯填料应用在水处理工艺中效果较差,故针对填料的改性成为研发需要和应用需求。研究表明对填料进行表面修饰是增大微生物附着量并促进生物膜形成的重要途径^[26]。目前针对填料的改性主要集中在提高填料的亲水性及生物亲和性、改变表面电荷及磁性等方面。现有的填料改性方法可分为填料原料改性、填料表面改性以及复合改性技术。

3.1 成型前的填料原料改性技术

填料原料改性是指将某些无机物质、有机聚合物、带电粒子以及磁性物质添加到基础材料之中进行混合,得到亲水性和生物亲和性良好的改性填料,以满足实际生产的需要。根据添加物质的不同可分为填充改性和共混改性。

3.1.1 填充改性

填充改性一般指将无机材料如钙粉、滑石粉、二氧化硅等加入到聚合物中对其进行改性的一类方法,这样一方面能使材料具有某些特殊的性能(例如亲水性、磁性等),另一方面能降低材料的成本。Zi SONG 等^[27]将沸石粉填充到聚氨酯海绵中制得新型填料,并探究了以其为载体的 MBBR 的脱氮效率,结果表明,在进水 NH_4^+-N 为 30 mg/L, NO_3^--N 为 0.5~2.5 mg/L 时,反应器中反硝化细菌较多,总氮去除率和同步硝化反硝化效率分别为 84.2% 和 90.7%,比以海绵为载体的常规 MBBR 相应的值均高出近 10%。江李旺^[28]把牡蛎壳粉填充到聚乙烯中制得改性复合填料,将其用于生物膜反应器处理 COD 约为 560 mg/L 的模拟生活污水,研究发现改性填料接触角随着牡蛎壳粉填充率的增加而降低,当牡蛎壳粉填充率为 5% 时,改性填料的挂膜量与普通聚乙烯填料相比提高了 124%,反应器稳定运行时 COD 去除率达到 75% 以上。Youli ZHU^[29]将纯聚丙烯基料

(PPC)与一定量 Fe_3O_4 、硅藻土、磷灰石及辅助剂共混得到磁性较强的改性填料 HBMP,在亲水性方面改性前后接触角降低了 30.4%,在生物相容性方面改性填料挂膜后生物量较改性前提高了 60.2%,挂膜时间缩短了 20%,脱氮率由 63.7% 提高到 85.4%。

3.1.2 共混改性

共混改性指聚合物与聚合物之间进行混合,一般各组分的大分子之间没有共价键的联系,仅为了制备在某些性能上有所改进的或具有独特性能的聚合物材料的一类方法。由于附着在填料上的微生物表面带负电,根据正负电荷相吸的原理,表面带正电的填料更有利于填料与微生物之间的吸附固定从而提高挂膜量和挂膜速度。Feng WANG 等^[30]以聚乳酸为释放介质,采用熔融复合技术开发了含锌纳米粒子的生物载体并将其应用于 MBBR 工艺处理纺织废水,研究表明当锌离子释放质量浓度为 0.4 mg/L 时含锌纳米粒子的生物载体可将挂膜时间缩短至 11 d 并同步提高挂膜量,而且锌离子可以刺激丝状菌的生长,从而促进 NH_4^+-N 和 COD 的去除。Yan-jun MAO 等^[31]向聚乙烯填料中分别添加聚季铵盐(PQAS-10)和阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)来使填料表面 Zeta 电位为正,当进水 TN 约为 45 mg/L 时,填充经 PQAS-10、CPAM 改性的 2 种填料的反应器启动时间分别较填充未改性填料时缩短了 14、8 d,填充经 PQAS-10 改性的填料的反应器对 TN 的平均去除率为 72%,远高于填充经 CPAM 改性的填料(63%)和未改性填料(49%)的反应器性能,同时反硝化菌在经 PQAS-10 改性的填料上的分布百分比较在未改性填料上提高了 10.5%。在载体制造过程中进行填充或共混处理避免了在载体成型后进行后续改性处理,是一种更加经济和商业上可行的技术。

3.2 成型后的填料表面改性技术

成型后的表面改性是指采用物理、化学或物理化学相结合的方法对填料表面进行改性处理的一类方法,其可使填料表面粗糙度提高、极性基团增多、黏结性能增强等。根据改性方法的不同可将表面改性技术分为物理改性技术和化学改性技术。

3.2.1 物理改性技术

物理改性主要包括机械改性和表面物理涂覆改性等,使用这种改性方法对载体进行改性时载体表面不发生化学反应。其中表面物理涂覆改性是指将

粉体涂敷在填料表面从而形成亲水涂覆层,涂覆层与填料表面之间通常不发生化学作用。周芬等^[32]在塑料填料表面涂敷一层混凝土制得改性填料,将其用于厌氧床处理 COD 高达 5 000 mg/L 的高浓度有机废水,实验发现上浆后的改性填料改善了亲水性从而提高了微生物挂膜量,其 COD 去除率比未改性塑料填料高出 5%~10%;Xin CHEN^[33]以普通聚乙烯为基质,在其表面涂敷不同厚度与孔径的海绵制得新型填料,研究了新型材料对 MBBR 挂膜启动阶段性能的影响,发现当进水 COD 约为 250 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 约为 25 mg/L 时,新型多孔聚乙烯填料可缩短 MBBR 反应器的启动期,其中海绵厚度为 4 mm、孔隙密度为 0.35 ppi(单位英寸长度上的平均孔数)的改性填料与未经改性的载体相比,其 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别提高了 24.6%、53.6%。

3.2.2 化学改性技术

化学改性是指通过化学方法使填料表面发生某种化学反应从而改变填料表面的化学性质,即改变填料表面的化学结构,改变填料表面官能团的类型或位置的一类改性方法。化学改性技术主要包括液相化学氧化法、低温等离子体技术以及表面接枝改性法等^[34]。

液相化学氧化法主要是通过液相氧化试剂与材料表面发生氧化反应,将含氧官能团(通常是羰基)引入聚合物表面,以提高材料表面粗糙度和亲水性的一种改性方法^[35]。李亚峰等^[36]依次采用高锰酸钾和双氧水对 PU 进行浸泡,得到亲水化改性 PU 并将其作为填料用于 AA-MBBR 系统处理生活污水,当进水 COD 约为 300~450 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 约为 30 mg/L 时,系统对 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率可达 89.5% 和 91.3%,微生物群落分析表明固氮螺旋菌和硝化螺旋菌丰度较高,说明系统固氮作用和硝化作用得到提升。李春梅等^[37]采用浓硫酸/浓硝酸混合液对普通 PE 填料进行液相化学氧化并将氧化后得到的改性填料用于 MBBR 处理城市生活废水,改性填料静态接触角较 PE 降低了 27%,表面粗糙度得到增强,使微生物更易附着于填料表面,同时填料表面形成的沟槽增加了填料表面积,提高了挂膜量,有利于污水的脱氮处理;当进水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 约为 8~10 mg/L、COD 为 90~100 mg/L 时,其对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 的平均去除率与 PE 相比分别提高了 20.8% 和 58.1%,反硝化

深度脱氮效能得到明显提高。S. KLAUS 等^[38]分别采用高锰酸钾以及 FeSO_4 和 H_2O_2 的酸性混合液对 HDPE 填料进行酸性氧化处理,结果表明经过氧化处理的填料接触角均明显低于未改性填料接触角,填充改性填料的 MBBR 系统的挂膜量以及脱氮能力得到显著提高。总的来说,表面改性使得填料在反应器启动的初始阶段即形成了一层初始生物膜从而提高了厌氧氨氧化菌活性和生物膜附着的潜力^[39],使得生物膜启动时间减少,处理性能提高。然而,液体溶剂因危害性和操作复杂性导致其使用受到限制,使得此类处理方法在大规模应用中存在局限性。

等离子体技术可以直接作用在不同类型载体表面以提高填料表面自由能、膜通透性、亲水性及生物相容性等^[40],而且其在作用过程中聚合物降解较少、没有化学残留物,故被广泛用于高分子填料改性研究。李茹等^[41]采用氩气对聚氯乙烯填料进行远程等离子体改性处理,结果发现通过调整距放电区距离、放电功率、气体流量及放电时间,填料表面接触角最低可降至 15° 左右,且改性后填料具有大量含氮基团和含氧基团;其生物膜反应器挂膜实验研究表明,改性填料表面多聚糖含量是未改性填料的 2 倍,加快了生物的成膜进程。Shaofeng ZHONG 等^[42]利用等离子体技术将 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)接枝到聚丙烯表面,研究表明,随着 NVP 接枝率的增加,膜表面的水接触角减小,改性后填料接触角由最初的 143° 降低到 5° ,且能保持永久亲水性。Rujin ZHAO^[43]首先采用空气等离子体技术对废塑料细条进行处理,后将塑料条依次放入 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 混合溶液以及氢氧化钠溶液中浸泡从而得到磁性填料,并研究了当进水 COD 为 156~483 mg/L、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 15~32 mg/L 时,以磁性填料作为生物膜载体的 MBBR 对废水的处理效果,结果表明改性后填料接触角由 78.2° 降低至 25.3° ,COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率分别为 92.4% 和 70.2%,较改性前分别提高了 9.2% 和 11.6%,并在进水浓度波动较大情况下系统仍能保持较好的污染物去除效果。

表面接枝技术也常用于对 MBBR 填料的改性。表面接枝是将单体键合到主干聚合物链上使材料产生新的物理化学性能的一种技术。因此,接枝聚合物是支化大分子,其中分支与主干的化学结构存在差异^[44]。Yingjie SHEN 等^[45]将丙烯酰胺链经紫外线诱导接枝到

聚砜中空纤维膜表面并将接枝产物作为生物膜载体用于处理模拟废水,在进水COD为270~550 mg/L, NH_4^+-N 为50~88 mg/L的条件下,改性生物膜载体系统对COD和 NH_4^+-N 的平均去除率分别为83.64%和96.25%,比未改性生物膜载体系统高出15%左右。Sheng CHEN等^[46]分别采用化学氧化-铁离子表面覆盖法(CO-SCFe)、化学氧化-明胶接枝(CO-SGG)2种方法对PE进行改性制备生物膜载体,研究发现2种改性载体因被腐蚀表面更加粗糙,CO-SCFe载体因引入了铁离子表面带正电,CO-SGG载体有更丰富的亲水性基团,如醛基($-\text{CHO}$)、羧酸基($-\text{COOH}$)等,以2种改性载体作为填充材料的MBBR处理废水挂膜时间较填充未改性填料的MBBR分别缩短了37.5%和60%,同时COD去除率分别提高了10.63%和8.64%;微生物群落分析显示,经CO-SGG修饰过的生物膜出现新的优势种属且微生物数量大大提高,此外CO-SCFe和CO-SGG修饰的生物载体上附着的生物膜中胞外多糖含量分别提高了63%和18.5%,有利于微生物的黏附。

3.3 原材料改性和表面改性相结合的改性技术

针对有机高分子材料生物亲和性差、易流失和化学改性困难等问题,单一的改性方法可能难以达到预期效果,目前已有研究采用原材料填充/共混改性与成型后表面改性相结合的方法对材料进行改性,其改性效果比单一改性方法更加明显。王红^[47]采用过硫酸铵作为引发剂,将端部带有羟基的超支化聚合物接枝到经马来酸酐改性的聚乙烯板表面,再将改性聚乙烯板用碱溶液浸泡最终得到改性聚乙烯填料,其接触角比改性前下降了39.8%,亲水性大大提高。王玉晓等^[48]在PU中加入N-甲基二乙醇胺进行共混改性,后对PU进行液相酸性氧化得到新型改性填料,将此新型填料填充于MBBR用于处理COD、 NH_4^+-N 、TN分别为(210±70)、(40±10)、(55±10) mg/L的城市污水,结果表明其挂膜时间得到有效缩短,在25℃左右时,COD、 NH_4^+-N 、TN的平均去除率分别为70%、97%、70%,并且改性填料系统在水温降低至12℃时仍然可以保持良好的硝化能力。由此可见,复合改性方法可同时改善填料的多种特性,但其制备工序较为复杂,成本较高,限制了其在实际工程中的应用。

4 结论与展望

近年来,国内外研究人员在MBBR填料及其改性方面开展了较多研究,开发了亲水性及生物亲和性良好的填料,然而目前多数填料及改性方法仅处于小试阶段,考虑到填料在全尺寸剪切环境条件下的实际力学和密度特性,以及载体商业化生产的经济可行性,最终的技术适用性仍有待验证。未来MBBR填料及改性的研究方向应集中在以下方面:

(1)目前有机高分子填料仍是性价比较高、适用范围较为广泛的一类填料,针对其改性成本较大、制备过程复杂的问题,可采取向有机材料中填充如 SiO_2 、 Fe_3O_4 等低成本、环境友好型改性剂以开发混合填料的策略,从而实现改性填料商业生产经济可行化。

(2)利用可降解高分子填料可被微生物降解的特性,研制开发可作为反硝化碳源或电子供体的营养缓释型载体以降低后续反硝化处理成本。

(3)应尽量采用实际污/废水进行实验,针对原水水质和类型、水处理出水指标要求以及成本形成较为成熟的改性工艺,为后续改性填料在实际工程中的进一步应用提供充分理论支撑。

参考文献

- [1] 曾洋,朱宝玉. 城市生活污水处理工艺综述[J]. 环境与发展, 2019, 31(7): 76.
ZENG Yang, ZHU Baoyu. Brief introduction of urban wastewater treatment technique [J]. Environment and Development, 2019, 31(7): 76.
- [2] CHU Libing, WANG Jianlong. Nitrogen removal using biodegradable polymers as carbon source and biofilm carriers in a moving bed biofilm reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 220-225.
- [3] 仇天雷. 循环水养殖废水生物脱氮技术及其影响因素研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
QIU Tianlei. Performance of the biological nitrifying and denitrifying technology and its influencing factors in the recirculating aquaculture system [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [4] GUO Wenshan, NGO H H, DHARMAWAN F, et al. Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(5): 1435-1439.
- [5] ZHOU Mei, ZENG Lingke, SUN Kuixiang. The preparation and performance of reticulate porous ceramic for organism carrier in sewage disposal[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 71/72/73/74/75/76/77/78: 1182-1186.
- [6] DONG Zhiyong, LU Mang, HUANG Wenhui, et al. Treatment of oil-

- field wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 123-130.
- [7] 魏臻, 胡勇有, 方平. 陶粒移动床处理低浓度生活污水的性能[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(1): 46-53.
- WEI Zhen, HU Yongyou, FANG Ping. Performance of a ceramic moving bed biofilm reactor for treatment of low strength sewage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(1): 46-53.
- [8] SHOKOOHI R, ASGARI G, LEILI M, et al. Efficiency of a bed biofilm reactor using a LECA carrier to treat hospital wastewater[J]. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 2016, 3(1): 5330.
- [9] 苑泉, 王海燕, 刘凯, 等. 污水厂尾水 MBBR 反硝化深度脱氮填料比较[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(3): 713-721.
- YUAN Quan, WANG Haiyan, LIU Kai, et al. Comparison of the MBBR denitrification carriers for advanced nitrogen removal of wastewater treatment plant effluent[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(3): 713-721.
- [10] SHORE J L, M'COY W S, GUNSCH C K, et al. Application of a moving bed biofilm reactor for tertiary ammonia treatment in high temperature industrial wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 112: 51-60.
- [11] LIM J W, SENG C E, LIM P E, et al. Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 9876-9883.
- [12] 秦卫龙, 王军, 赵毅. 液相化学处理法提高聚丙烯材料的表面亲水性[J]. *中国塑料*, 2005, 19(7): 64-67.
- QIN Weilong, WANG Jun, ZHAO Yi. Improvement of surface hydrophilicity of polypropylene treated by liquid-phase chemical method[J]. *China Plastics*, 2005, 19(7): 64-67.
- [13] 杨东方, 齐威, 苏荣欣, 等. 填料表面亲水改性对 MBBR 处理船舶生活污水的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5): 1895-1898.
- YANG Dongfang, QI Wei, SU Rongxin, et al. Effect of carriers' hydrophilicity on treatment of wastewater from ship by moving bed biofilm reactor[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(5): 1895-1898.
- [14] 廖晓燕, 程江, 皮丕辉, 等. 可降解高分子生物膜载体的研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(4): 96-99.
- LIAO Xiaoyan, CHENG Jiang, PI Pihui, et al. Research progress in degradable polymer biofilm carriers [J]. *Materials Review*, 2008, 22(4): 96-99.
- [15] FENG Huajun, HU Lifang, MAHMOOD Q, et al. Anaerobic domestic wastewater treatment with bamboo carrier anaerobic baffled reactor[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, 62(3): 232-238.
- [16] 刘晗. 丝瓜络悬浮填料移动床处理生活废水研究[J]. *云南化工*, 2019, 46(12): 51-52.
- LIU Han. Study on treatment of domestic wastewater with mobile bed of loofah suspension packing[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2019, 46(12): 51-52.
- [17] SELMER-OLSEN E, RATNAWEERA H C, PEHRSON R. A novel treatment process for dairy wastewater with chitosan produced from shrimp-shell waste [J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34(11): 33-40.
- [18] LI Li, YAN Guokai, WANG Haiyan, et al. Denitrification and microbial community in MBBR using A. donax as carbon source and biofilm carriers for reverse osmosis concentrate treatment[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2019, 84: 133-143.
- [19] 蒋凯凤, 肖继波. 水处理生物膜载体研究进展[J]. *浙江林学院学报*, 2010, 27(3): 451-455.
- JIANG Kaifeng, XIAO Jibo. Research progress of biofilm carrier for wastewater treatment[J]. *Journal of Zhejiang Forestry College*, 2010, 27(3): 451-455.
- [20] SEN D, COPITHORN R R, RANDALL C W. Successful evaluation of ten IFAS and MMBR facilities by applying the unified model to quantify biofilm surface area requirements for nitrification, determine its accuracy in predicting effluent characteristics, and understand the contribution of media towards organics removal and nitrification[J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2006, 2006(13): 185-199.
- [21] ZHAO Yingxin, LIU Duo, HUANG Wenli, et al. Insights into biofilm carriers for biological wastewater treatment processes: Current state-of-the-art, challenges, and opportunities [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121619.
- [22] CHU Libing, WANG Jianlong. Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(1): 63-68.
- [23] MAURER M, FUX C, GRAFF M, et al. Moving-bed biological treatment (MBBT) of municipal wastewater: Denitrification[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 43(11): 337-344.
- [24] KHAN M M T, ISTA L K, LOPEZ G P, et al. Experimental and theoretical examination of surface energy and adhesion of nitrifying and heterotrophic bacteria using self-assembled monolayers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(3): 1055-1060.
- [25] 李海涛. 基于微电极技术的生物膜载体 MBBR 脱氮性能分析[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 246-251.
- LI Haitao. Analysis of nitrogen removal performance of MBBR with different biofilm carriers by microelectrode technique[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(6): 246-251.
- [26] SARJIT A, MEI TAN S, DYKES G A. Surface modification of materials to encourage beneficial biofilm formation [J]. *AIMS Bioengineering*, 2015, 2(4): 404-422.
- [27] SONG Zi, ZHANG Xinbo, NGO H H, et al. Zeolite powder based polyurethane sponges as biocarriers in moving bed biofilm reactor for improving nitrogen removal of municipal wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 1078-1086.
- [28] 江李旺. 牡蛎壳填充改性聚乙烯基填料表面的生物亲和性研

- 究[D]. 成都:成都理工大学, 2016.
- JIANG Liwang. Study of the biological affinity of the surface of modified polyethylene based on oyster shell [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.
- [29] ZHU Youli. Preparation and characterization of a new hydrophilic and biocompatible magnetic polypropylene carrier used in wastewater treatment [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(21): 2736-2746.
- [30] WANG Feng, ZHOU Lu, ZHAO Jianqiang. The performance of biocarrier containing zinc nanoparticles in biofilm reactor for treating textile wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2018, 74: 125-131.
- [31] MAO Yanjun, QUAN Xie, ZHAO Huimin, et al. Accelerated startup of moving bed biofilm process with novel electrophilic suspended biofilm carriers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 364-372.
- [32] 周芬, 汪晓军. 新型混凝土改性亲水性填料的开发与应用[J]. *现代化工*, 2011, 31(10): 49-52.
- ZHOU Fen, WANG Xiaojun. Development and application of hydrophilic filler modified with concrete [J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(10): 49-52.
- [33] CHEN Xin, KONG Lingjun, WANG Xingyu, et al. Accelerated start-up of moving bed biofilm reactor by using a novel suspended carrier with porous surface [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, 38(2): 273-285.
- [34] MORGAN-SAGASTUME F. Biofilm development, activity and the modification of carrier material surface properties in moving-bed biofilm reactors(MBBRs) for wastewater treatment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018, 48(5): 439-470.
- [35] 陈志博, 滕晓磊, 吕新颖, 等. 液相化学氧化表面处理的研究进展[J]. *粘接*, 2010, 31(5): 60-63.
- CHEN Zhibo, TENG Xiaolei, LÜ Xinying, et al. Research development of liquid phase chemical oxidation surface treatment [J]. *Adhesion in China*, 2010, 31(5): 60-63.
- [36] 李亚峰, 李旭光, 单连斌, 等. 不同填料对AA-MBBR系统处理效果及菌群多样性影响[J]. *工业水处理*, 2019, 39(1): 73-77.
- LI Yafeng, LI Xuguang, SHAN Lianbin, et al. Influence of different fillers on the treatment effect and flora diversity of AA-MBBR systems [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(1): 73-77.
- [37] 李春梅, 王海燕, 王有乐, 等. 液相化学处理MBBR填料对城市污水厂尾水深度脱氮的影响[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(4): 336-342.
- LI Chunmei, WANG Haiyan, WANG Youle, et al. Influence of the liquid-phase chemical method modified MBBR carriers on advanced nitrogen removal of urban wastewater treatment plant effluent [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, 6(4): 336-342.
- [38] KLAUS S, MCLEE P, SCHULER A J, et al. Methods for increasing the rate of anammox attachment in a sidestream deammonification MBBR [J]. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2016, 74(1): 110-117.
- [39] KOWALSKI M S, DEVLIN T R, OLESZKIEWICZ J A. Attachment of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria to augmented carrier material [J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(5): 576-583.
- [40] ROSENBERG M, SHEEHAN D P, PETRIE J R. Use of dusty plasmas for surface-enhanced vibrational spectroscopy studies [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(26): 5573-5575.
- [41] 李茹, 陈杰谔. 远程氩等离子体提高PVC生物填料挂膜性能的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9): 1170-1174.
- LI Ru, CHEN Jierong. Research on the improvement mechanism of PVC bio-carrier surface forming biofilm property by remote argon plasma [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1170-1174.
- [42] ZHONG Shaofeng. Surface modification of polypropylene microporous membrane by atmospheric-pressure plasma induced *N*-vinyl-2-pyrrolidone graft polymerization [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2012, 27(2): 301-309.
- [43] ZHAO Rujin, GONG Liying, ZHU Haidong, et al. Property of filler-loaded magnetic ferrite from plastic waste bottle used to treat municipal domestic sewage [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(12): 1607-1613.
- [44] BHATTACHARYA A, RAY P. Basic features and techniques [M]. John Wiley & Sons, Inc, 2009: 7.
- [45] SHEN Yingjie, WU Guangxia, FAN Yaobo, et al. Performances of biological aerated filter employing hollow fiber membrane segments of surface-improved poly (sulfone) as biofilm carriers [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(7): 811-817.
- [46] CHEN Sheng, CHENG Xiang, ZHANG Xu, et al. Influence of surface modification of polyethylene biocarriers on biofilm properties and wastewater treatment efficiency in moving-bed biofilm reactors [J]. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2012, 65(6): 1021-1026.
- [47] 王红. 聚乙烯表面改性对润湿性的影响[J]. *大庆石油学院学报*, 2010, 34(4): 102-104.
- WANG Hong. Effect of polyethylene surface chemical modification on wettability [J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 2010, 34(4): 102-104.
- [48] 王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 等. 以亲水化改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(10): 3489-3494.
- WANG Yuxiao, KONG Xiuqin, FENG Quan, et al. Pilot-scale study on treatment of municipal sewage by moving-bed biofilm reactor with the hydrophobically modified polyurethane cubes as biofilm carriers [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10): 3489-3494.
- [作者简介] 肖天宇(1998—), 硕士研究生. E-mail: 867005124@qq.com. 通讯作者: 刘德钊, 博士, 博士生导师. E-mail: de-zhaoliu@zju.edu.cn.
- [收稿日期] 2023-01-03(修改稿)