



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202301023

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

杨龙, 詹旭, 周恩华, 等. 改性 HDPE 填料的制备及对 MBBR 脱氮除磷效果的强化[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1674-1682. [YANG Long, ZHAN Xu, ZHOU Enhua, et al. Preparation of modified HDPE carrier and its strengthening effect on nitrogen and phosphorus removal of MBBR[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1674-1682.]

# 改性 HDPE 填料的制备及对 MBBR 脱氮除磷效果的强化

杨龙<sup>1,2,3</sup>, 詹旭<sup>1,2,3,✉</sup>, 周恩华<sup>1,2,3</sup>, 黄俊波<sup>3,4</sup>, 孙连军<sup>3,4</sup>

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214112; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214112; 3. 江南大学无锡工源环境科技股份有限公司江苏省研究生工作站, 无锡 214194; 4. 无锡工源环境科技股份有限公司, 无锡 214194

**摘要** 为解决传统填料亲水性差、挂膜速度慢等问题, 对高密度聚乙烯 (HDPE) 填料进行亲水改性并改善填料的挂膜性能及在移动床生物膜反应器 (MBBR) 中的应用效果, 用浸涂的方式将纳米 SiO<sub>2</sub>、聚乙烯醇 (PVA)、聚多巴胺 (PDA) 等材料涂覆在 HDPE 填料表面, 对改性后填料进行接触角、SEM、FT-IR 和 XPS 表征以及 MBBR 挂膜启动实验, 研究化学需氧量 (COD)、氨氮 (NH<sub>3</sub>-N)、总氮 (TN)、总磷 (TP) 的去除效果以及对填料挂膜时间、生物膜量、蛋白质和多糖含量的影响。结果表明: 改性后, 填料接触角由 94.82° 降至 60.1°, 填料亲水性明显增强; 填料表面出现褶皱, 粗糙度增加; 上述材料成功负载在填料表面并引入了亲水基团且未改变填料基本结构; 填料挂膜时间由 25 d 提前至 16 d, 挂膜时间提前了 9 d, COD、NH<sub>3</sub>-N、TN、TP 去除率分别达到 94.9%、95.4%、83.5%、71.6%, 与改性前比分别提高了 9.3%、6.7%、13.7%、11.5%; 填料的生物膜量是改性前的 1.57 倍, 从 27.35 mg·g<sup>-1</sup> 提高到 42.87 mg·g<sup>-1</sup>, 其中蛋白质和多糖的含量分别从改性前的 6.48 mg·g<sup>-1</sup> 和 3.38 mg·g<sup>-1</sup> 提高到 8.83 mg·g<sup>-1</sup> 和 5.82 mg·g<sup>-1</sup>, 分别为改性前的 1.36 倍和 1.72 倍。由此可以看出, 表面涂覆可以提高 HDPE 填料的亲水性, 改性后的 HDPE 填料可以缩短在 MBBR 中的挂膜时间及强化对 COD、NH<sub>3</sub>-N、TN、TP 的去除效果。本研究结果可为 HDPE 填料亲水改性的深入研究及在 MBBR 中的实际应用提供参考。

**关键词** HDPE 填料; 亲水改性; 移动床生物膜反应器 (MBBR); 脱氮除磷

我国水资源储量居世界第 6 位, 但人均占有量极低, 仅居世界第 121 位, 是世界上最缺水的 13 个国家之一<sup>[1]</sup>。工业化和城市化的快速发展带来了大量的水环境污染, 加上水资源短缺以及洪涝灾害等影响, 我国水生态环境遭到严重破坏, 江河湖海及部分地区地下水区域都出现不同程度的水污染<sup>[2]</sup>。河流区域污染主要体现在有机污染, 主要包括生化需氧量 (COD)、氨氮 (NH<sub>3</sub>-N)、高锰酸钾指数和挥发酚等; 湖泊污染主要体现在水体富营养化, 主要包括总氮 (TN)、总磷 (TP) 和高锰酸钾指数等; 近岸海域污染主要包括磷酸盐、无机氮、重金属等。这些因素导致了水生态环境污染危害严重、影响范围广、治理难度大等<sup>[3]</sup>。

移动床生物膜反应器 (moving bed biofilm reactor, MBBR) 是在传统活性污泥法和生物膜法的基础上发展起来的一种新型高效的污水处理技术, 具有抗冲击负荷能力强、无需反冲洗、经济高效等

收稿日期: 2023-01-06; 录用日期: 2023-03-09

第一作者: 杨龙 (1998—), 男, 硕士研究生, 1781983753@qq.com; ✉通信作者: 詹旭 (1981—), 男, 博士, 副教授, xuzhan@jiangnan.edu.cn

优点<sup>[4-5]</sup>, 通常会与其他污水处理工艺结合, 主要用于污水处理厂提标改造。贾倩等<sup>[6]</sup>通过构建A<sup>2</sup>/O(厌氧-缺氧-好氧)-MBBR污水处理新工艺, 强化对COD和NH<sub>3</sub>-N的去除效果, 新工艺对COD和氨氮的去除率分别可达84.3%和82.93%, 去除率均提高超过10%; 吴越等<sup>[7]</sup>提出A<sup>2</sup>/O+MBBR+曝气生物滤池复合工艺, 对某污水处理厂进行提标改造, 在进水水质波动较大情况下, 新工艺对COD的去除率可稳定在85%以上, TP去除率可达92.5%, 氨氮去除率提升到95%, TN去除率可达83.5%, 出水水质明显改善; 李志超等<sup>[8]</sup>将MBBR与MBR工艺耦合并对某污水处理厂进行提标提量改造。改造后的新工艺在降低运维成本的同时, 也保证了进水冲击和低温条件出水水质的稳定达标。

填料是MBBR的核心, 填料的材质及表面性质会直接影响填料的挂膜性能及对污水的处理效果。优良的填料性能表现为生物亲和性好、亲水性好、亲电性好、比表面积大、使用周期较长且价廉易得等。以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氨酯(PU)等材料加工制备而成的传统填料因亲水性差、比表面积小等问题, 导致MBBR启动和运行中出现填料挂膜速度慢、挂膜量少、污水处理效果差等问题, 制约了填料在污水处理中的应用<sup>[4,9]</sup>。通常可对填料进行改性, 提升实用性。李春梅<sup>[10]</sup>对聚乙烯填料分别进行液相氧化、液相氧化-水浴-丙烯酸、液相氧化-超声-丙烯酸3种改性, 提高填料表面亲水性, 结果表明改性后填料挂膜时间缩短, 污染物去除率增加。MAO等<sup>[11]</sup>在环状聚乙烯填料表面涂覆不同厚度和孔径的海绵来改善填料的亲水性及挂膜性能, 改性后填料的亲水性和挂膜性能明显改善。欧日浩等<sup>[12]</sup>对聚乙烯填料进行液相氧化和明胶接枝改性, 改性后填料表面粗糙度增加, 亲水性提高。李莉等<sup>[13]</sup>采用液相氧化-水浴接枝丙烯酸对聚乙烯填料进行改性, 结果表明改性后填料的脱氮效能明显提高。

高密度聚乙烯(HDPE)是一种高结晶度、非极性的热塑性树脂, 具有良好的机械性能、可加工性、耐腐蚀性以及绝缘性等, 应用领域广泛<sup>[14]</sup>。HDPE材料的密度和强度优于PE材料, 但同样存在表面亲水性差、生物亲和性差等问题<sup>[9]</sup>。改性方式有物理改性和化学改性, 物理改性有共混、表面涂敷、填充<sup>[15]</sup>等; 化学改性有接枝、共聚、交联<sup>[16]</sup>等。

本研究对HDPE制成的K3填料进行表面涂覆改性, 通过浸涂的方式将亲水性纳米SiO<sub>2</sub>、聚乙烯醇(PVA)、聚多巴胺(PDA)等材料负载在填料表面, 制备亲水型改性填料; 通过模拟MBBR工艺探究改性填料的挂膜性能及对COD、NH<sub>3</sub>-N、TN、TP等的处理强化效果, 旨在为HDPE填料亲水改性的深入研究及在MBBR中的实际应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

本实验以 $\phi 25\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的圆柱体高密度聚乙烯(HDPE)K3填料(宜兴德滕环保)作为实验填料, 填料比表面积 $> 500\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ , 密度为 $(0.96\pm 0.02)\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 孔隙率为90%。

亲水性纳米SiO<sub>2</sub>(150 nm, 上海缘江化工工厂), 聚乙烯醇(商品名称为1750 $\pm$ 50, 商品编码为30153160, 商品规格为99%(沪试)), 盐酸多巴胺(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>·HCl), 三(羟甲基)氨基甲烷(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>), 氢氧化钠(NaOH), 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 盐酸(HCl)。所用试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 填料的改性

用蒸馏水预配适量 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH=8.5的Tris-HCl(三(羟甲基)氨基甲烷也称Tris)缓冲液, 记为溶液A<sup>[17]</sup>; 称取适量PVA, 使用磁力搅拌器, 在转速为 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 溶解配制成质量分数为2%的溶液B; 称取适量纳米SiO<sub>2</sub>溶解在溶液A中, 超声15 min后, 配制成质量分数为0.2%的溶液C; 将溶液B与溶液C按体积比1:1混合, 加入适量盐酸多巴胺(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>·HCl)至完全溶解, 使PVA、C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>·HCl质量比为4:1, 加入若干经硫酸酸化的 $(0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4)$ 酸化2 h

后,洗净烘干)HDPE K3 填料,放入恒温振荡器,在转速为  $160 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度为  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下,反应 6 h。反应结束后,用去离子水把填料冲洗干净,烘干后备用。改性前后填料分别记为 0<sup>#</sup>填料、1<sup>#</sup>填料。

### 1.3 装置与方法

实验装置如图 1 所示。装置主要由 MBBR、加热棒、曝气泵、气体流量计、蠕动泵等组成。该圆柱型 MBBR 由有机玻璃构成,尺寸为  $12 \text{ cm}\times 40 \text{ cm}$ ,有效容积为 4 L,共 3 个,用作平行实验装置<sup>[18]</sup>。将改性前后填料分别投入其中进行实验。

在实验过程中:采用快速挂膜法<sup>[19]</sup>进行挂膜实验,实验用水使用由葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾及微量元素配制而成的模拟生活污水<sup>[20]</sup>。水质指标:COD 为  $(350\pm 10) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TN 为  $(17.5\pm 2.5) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TP 为  $(3.5\pm 0.5) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,COD:N:P 为 100:5:1。以模拟污水进水,HRT 为 6 h,温度为  $(25\pm 5) \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,DO 为  $(3\pm 0.5) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH 为 7~7.5,填料填充率为 30%。

### 1.4 分析项目与检测方法

COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP:智能消解仪法;DO:JPB-607 便携式溶解氧仪;生物膜量:重量法<sup>[10]</sup>;用热提取法<sup>[21]</sup>提取生物膜胞外聚合物(EPS),测定 EPS 中蛋白质和多糖的含量,采用硫酸-蒽酮法<sup>[22]</sup>测定多糖含量,采用 Bradford 法<sup>[23]</sup>测定蛋白质含量。从 MBBR 实验装置连续进水的第 2 天开始,测量数据,取样时间为每天上午 09:30。水样经  $0.45 \mu\text{m}$  滤纸过滤,然后测定每个反应器进出水中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

1) 填料表面接触角分析。填料改性前后接触角如图 2 所示。可以看出:0<sup>#</sup>填料接触角为  $94.82^{\circ}$ ,表面呈疏水状态;1<sup>#</sup>填料接触角为  $60.1^{\circ}$ ,与 0<sup>#</sup>填料相比降低了  $34.72^{\circ}$ ,亲水性明显增强。由此可知,经过表面涂覆,填料表面成功形成亲水涂层。填料表面的亲水性增强有利于微生物在填料表面生长附着,从而加快填料表面生物膜的生长过程<sup>[24-25]</sup>,有利于缩短 MBBR 启动过程中填料的挂膜时间<sup>[26-27]</sup>。

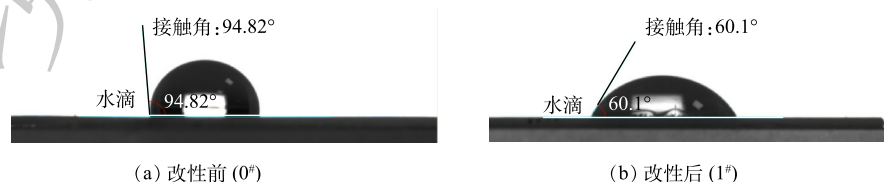


图 2 填料接触角

Fig. 2 Contact angle of carriers

2) 填料表面 SEM-EDS 分析。改性前后填料表面 SEM 图如图 3 所示。图 3(a)、图 3(b) 为 0<sup>#</sup>填料的 SEM 图,图 3(c)、图 3(d) 为 1<sup>#</sup>填料的 SEM 图。可以看出,0<sup>#</sup>填料表面平整且较光滑,1<sup>#</sup>填料表

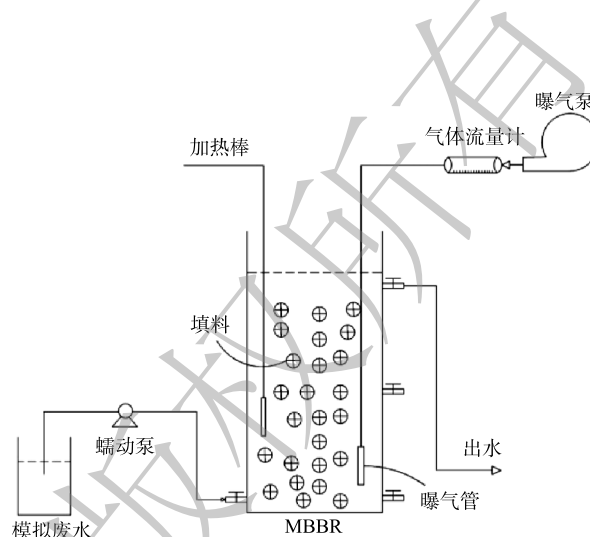


图 1 MBBR 实验装置

Fig. 1 Experimental setup of MBBR

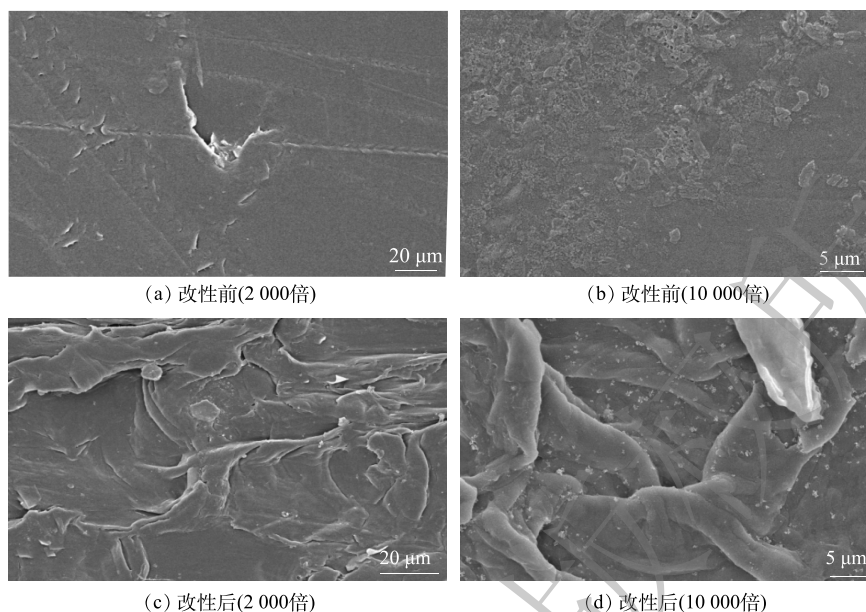


图3 填料SEM图

Fig. 3 SEM images of carriers

面粗糙度增加, 出现明显褶皱, 这是填料表面的聚多巴胺涂层导致的<sup>[17]</sup>。相比改性前, 改性后的填料比表面积增大, 为微生物在填料表面的附着提供了更多的位点, 有利于微生物在填料表面的附着生长。同时粗糙的表面褶皱会增强微生物应对水流的冲刷, 减少生长初期生物膜的脱落, 促进填料成熟生长, 加速填料挂膜过程<sup>[28]</sup>。

改性前后填料表面EDS图如图4所示。可以看出, 改性后填料表面粗糙度增加, 0<sup>#</sup>填料表面存在大部分的C元素及微量O元素, O/C的比例很低。1<sup>#</sup>填料表面出现了Si和N元素, 同时O元素的含量上升, O/C的比例大幅增加, 说明表面涂覆将纳米SiO<sub>2</sub>、聚乙烯醇(PVA)、聚多巴胺(PDA)等材料成功负载在填料表面, 并且能改变HDPE填料表面元素成分的比例。

3) FT-IR分析。改性前后填料FT-IR分析结果如图5所示。2 915、2 848、1 462和718 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别代表亚甲基中C—H的非对称伸缩振动、对称伸缩振动、面内剪式振动及面内摇摆振动, 为HDPE的特征吸收峰<sup>[29]</sup>, 这表明物理涂覆未改变HDPE填料表面的基本结构。1 375 cm<sup>-1</sup>代表C—H的弯曲振动<sup>[30]</sup>。

改性后填料位于1 100 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰与纳米SiO<sub>2</sub>中Si—O—Si的伸缩振动以及C—O—Si的伸缩振动有关, C—O—Si的形成是因为PVA中醇羟基与纳米SiO<sub>2</sub>中硅羟基部分发生反应, 缩水生成了C—O—Si化学键<sup>[31]</sup>。改性后填料位于3 300~3 500 cm<sup>-1</sup>处的峰与PVA和PDA中O—H以及PDA中N—H的伸缩振动有关<sup>[32]</sup>。O—H是极性官能团, 提高了填料表面的亲水性, 而Si—O—Si的存在可以提高涂层的强度<sup>[30]</sup>。已有研究<sup>[33-34]</sup>表明, PDA具有类似石墨烯的层状结构, 含有芳烃C=C骨架结构, 1 641、1 291 cm<sup>-1</sup>处分别出现了PDA中苯环骨架伸缩振动峰以及

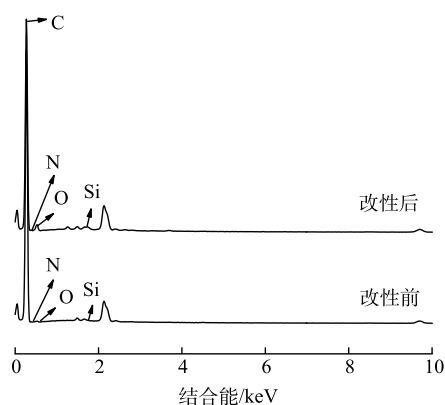


图4 填料EDS图

Fig. 4 EDS maps of carriers

C—N 伸缩振动峰，这都是 PDA 的特征吸收峰。此外， $1732\text{ cm}^{-1}$  处对应羰基 C=O 的伸缩振动<sup>[34]</sup>。以上结果表明，纳米  $\text{SiO}_2$ 、聚乙烯醇 (PVA)、聚多巴胺 (PDA) 等材料成功负载在填料表面，改善了填料表面的亲水性。

4) XPS 分析。为了进一步说明改性前后填料表面元素及官能团的差异，对填料进行了 XPS 分析。改性前后填料 XPS 分析如图 6 所示。图 6(a)、图 6(b)、图 6(c) 分别为改性前后填料的全谱、O1s、N1s 谱图，图 6(d) 为改性后填料的 Si2p 谱图。由图 6(a) 可知，改性后填料出现了 Si 元素，且 N、O 元素含量增加，与 EDS 分析结果一致。由图 6(b) 可知，改性后填料表面 O 谱分为 C—OH、C—O、C=O 3 个峰<sup>[33,35]</sup>，与改性前填料相比，增加了 C=O 峰，且 O—H、C—O 峰峰面积变大，含 O 官能团增加。

由图 6(c) 可知，改性后填料表面 N 谱分为 N—H、 $\text{NH}_2$  2 个峰， $\text{NH}_2$  的出现与 PDA 有关，而 N—H 峰峰面积变大是因为多巴胺 (DA) 改性过程中 DA 单体的  $\text{NH}_2$  在氧化自聚过程中成环得到 N—H<sup>[36-37]</sup>。由图 6(d) 可知，改性后填料由于纳米  $\text{SiO}_2$  的引入，Si 元素可分为 Si—C、Si—O、 $\text{SiO}_2$  3 个峰<sup>[38]</sup>，以上分析结果与 FT-IR 等表征分析结果一致，进一步表明纳米  $\text{SiO}_2$ 、聚乙烯醇 (PVA)、聚多巴胺 (PDA) 等材料成功负载在填料表面，形成亲水涂层。

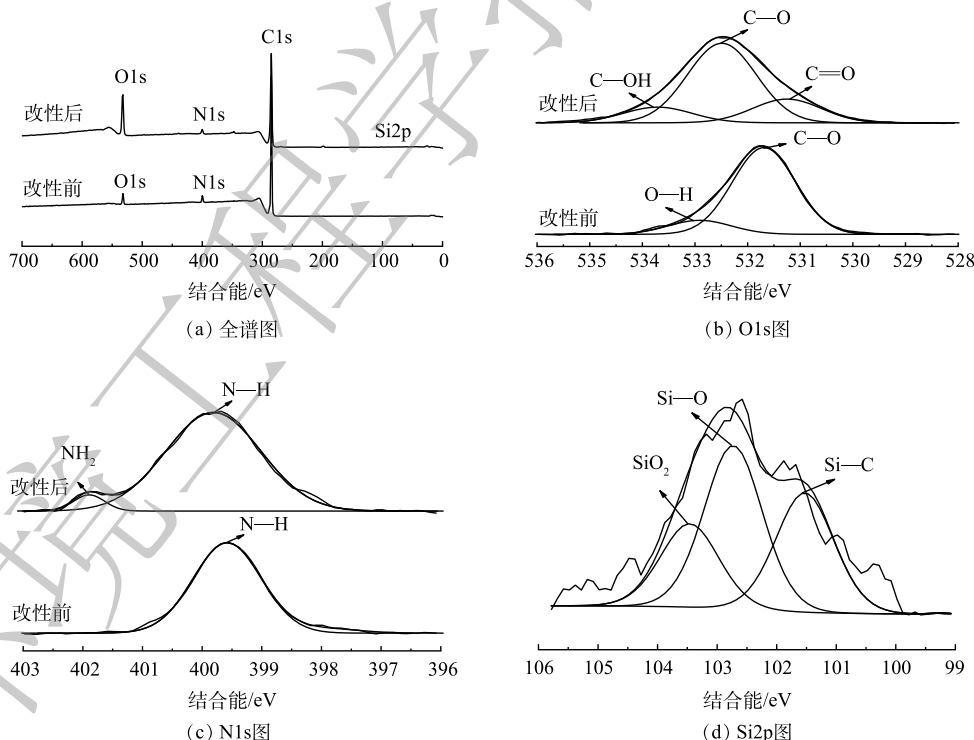


图 6 填料 XPS 图

Fig. 6 XPS spectra of carriers

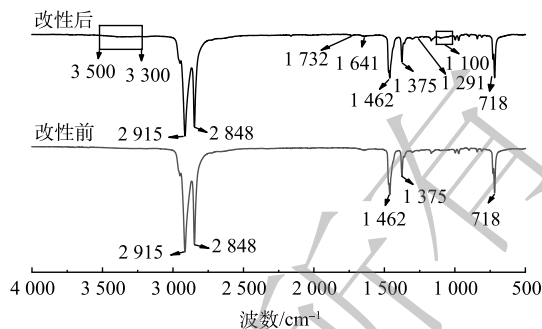


图 5 填料 FT-IR 图

Fig. 5 FT-IR spectra of carriers

## 2.2 MBBR 挂膜启动实验

改性前后填料对 COD 的去除效果如图 7(a) 所示。在整个实验中，1# 填料对 COD 的去除率始终

高于0<sup>#</sup>填料, 实验开始时, 0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>填料对COD的去除率分别为42.1%和57.1%, 1<sup>#</sup>填料COD去除率提高了15%。0<sup>#</sup>填料在第25天时, COD出水值为49.8 mg·L<sup>-1</sup>, 达到COD一级A排放标准(COD<50 mg·L<sup>-1</sup>); 而1<sup>#</sup>填料在第7天时, COD出水值已降至45.56 mg·L<sup>-1</sup>, 提前18 d达到COD一级A排放标准。1<sup>#</sup>填料在第16天左右对COD的去除率达到稳定状态, 填料挂膜成功, COD去除率为94.9%, 此时0<sup>#</sup>填料的COD去除率为73.8%。0<sup>#</sup>填料在第25天挂膜成功, COD去除率为85.6%。改性后填料挂膜时间提前了9 d, COD去除率提高了9.3%。改性后填料亲水性的增强, 对填料挂膜时间及COD的去除都有明显提高。

填料改性前后对NH<sub>3</sub>-N的去除效果如图7(b)所示, 实验初期, 2种填料对NH<sub>3</sub>-N的去除率都提升较快, 1<sup>#</sup>填料对NH<sub>3</sub>-N的去除率始终高于0<sup>#</sup>填料, 实验开始时, 0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>填料对NH<sub>3</sub>-N的去除率分别为27.2%和46.1%, 1<sup>#</sup>填料的NH<sub>3</sub>-N去除率提高了18.9%。1<sup>#</sup>填料(5 d)比0<sup>#</sup>填料(10 d)提前5 d达到NH<sub>3</sub>-N一级A排放标准(NH<sub>3</sub>-N<5 mg·L<sup>-1</sup>), 此时NH<sub>3</sub>-N出水质量浓度分别为3.08 mg·L<sup>-1</sup>和4.35 mg·L<sup>-1</sup>。1<sup>#</sup>填料在第16天对NH<sub>3</sub>-N的去除率基本稳定, 去除率达到95.4%, 此时0<sup>#</sup>填料的NH<sub>3</sub>-N去除率为80%。0<sup>#</sup>填料在第25天挂膜成功, NH<sub>3</sub>-N去除率为88.7%。改性后填料挂膜时间提前了9 d, NH<sub>3</sub>-N去除率提高了6.7%。与COD去除效果类似, 改性后填料对挂膜时间及NH<sub>3</sub>-N的去除都有一定的提高。

改性前后填料对TN的去除效果图如图7(c)所示。实验开始时, 0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>填料对TN的去除率分别为35.9%和43.1%, 1<sup>#</sup>填料在第16天对TN的去除达到稳定状态, 填料挂膜成功, TN去除率为83.5%, 此时0<sup>#</sup>填料的TN去除率仅为62.5%。0<sup>#</sup>填料在第25天对TN的去除基本稳定, TN去除率达到69.8%。改性后填料挂膜时间提前了9 d, TN去除率提高了13.7%。相比COD和NH<sub>3</sub>-N的去除效果, 改性后填料对TN去除的提升效果更加显著。其原因可能是, 填料亲水性的增强加快了

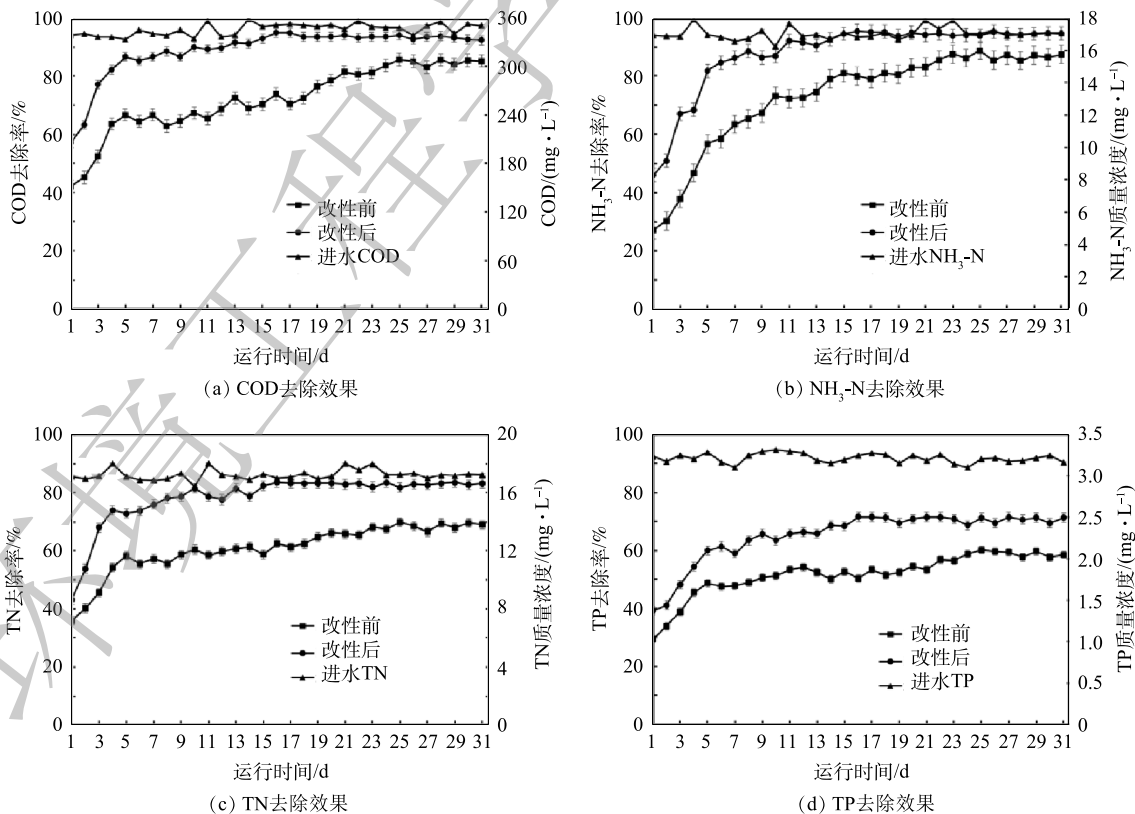


图7 MBBR系统中COD、NH<sub>3</sub>-N、TN、TP去除效果

Fig. 7 Removal effects of COD, NH<sub>3</sub>-N, TN and TP in MBBR system

生物膜的成熟, 而生物膜由外到内依次形成好氧-兼性-缺氧层, 反硝化菌为缺氧菌, 较厚的生物膜有利于形成良好的缺氧环境, 反硝化效率提高, 增强了TN 的去除效率<sup>[39]</sup>。

改性前后填料对TP 的去除效果如图7(d)所示。在整个挂膜实验中, 1#填料对TP 的去除率始终高于0#填料, 实验开始时, 0#填料、1#填料对TP 的去除率分别为29.5%和39.2%, 1#填料的TP 去除率提高了9.7%。1#填料在第16天左右对TP 的去除率达到稳定, 填料挂膜成功, TP 去除率为71.6%, 此时0#填料的TP 去除率仅为50.3%。0#填料在第25天挂膜成功, TP 去除率达到60.1%。改性后填料挂膜时间提前了9 d, TP 去除率提高了11.5%。

### 2.3 生物膜分析

在MBBR 挂膜启动过程中, 改性前后填料表面生物膜量如图8所示。在实验过程中, 选取5、10、16、25 d 4组数据。可以看出, 1#填料在第16天生物膜成熟, 挂膜成功, 而0#填料在第25天挂膜成功, 该结果与前文水质检测结果相符。

把挂膜过程分为前期、后期2个阶段, 以第10天为分界线, 0#填料实验前期和后期生物膜的生长速率分别为1.47、1.09  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ ; 1#填料实验前期和后期生物膜的生长速率分别为3.05、2.68  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 。改性后填料前期和后期生物膜的生长速率分别是原来的2.07倍和2.46倍, 生物膜生长速率明显加快。改性前后填料挂膜成功时生物膜量分别为27.35、42.87  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 后者是前者的1.57倍。

EPS 中的蛋白质和多糖在微生物生长代谢中起到重要作用, 蛋白质和多糖含量的提高可以促进生物膜对污染物的去除<sup>[40]</sup>。在MBBR 挂膜启动实验中, 填料表面生物膜中蛋白质和多糖含量分别如图9、图10所示, 共选取5、10、16、25 d 4组实验数据。由图9可知, 0#填料、1#填料生物膜中蛋白质的平均增长速率分别为0.26、0.55  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ , 最终蛋白质含量分别为6.48、8.83  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 后者是前者的1.36倍。由图10可知, 0#填料、1#填料生物膜中多糖的平均增长速率分别为0.13、0.36  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ , 最终多糖含量分别为3.38、5.82  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 后者是前者的1.72倍。由此可知, 填料改性后EPS 中蛋白质和多糖含量提高, 对污染物的去除效果增强。

## 3 结论

1) 采用物理涂覆的方法成功将纳米 $\text{SiO}_2$ 、聚乙烯醇(PVA)、聚多巴胺(PDA)等材料负载在HDPE 填料表面, 通过引入亲水基

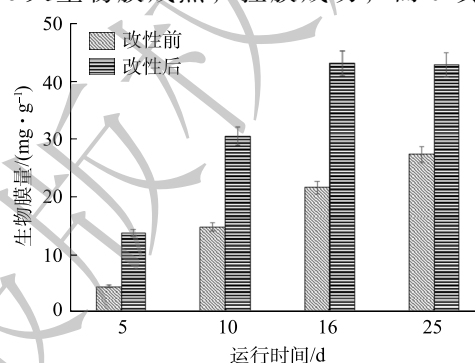


图8 填料表面生物膜量

Fig. 8 Biofilm amount on the surface of carrier

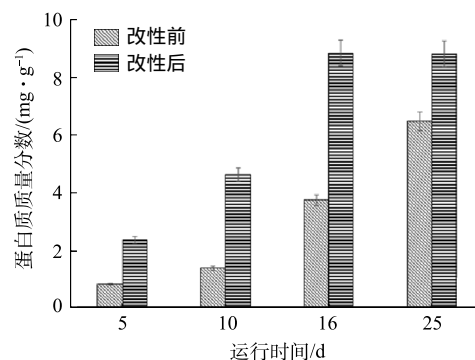


图9 生物膜蛋白质含量

Fig. 9 Biofilm protein content

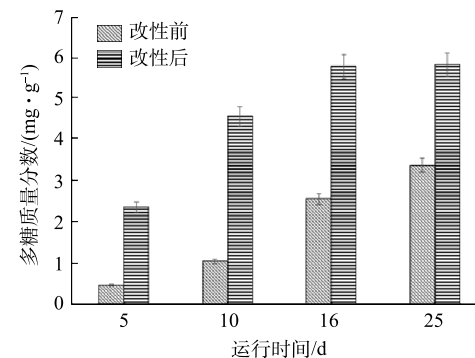


图10 生物膜多糖含量

Fig. 10 Biofilm polysaccharide content

团, 改善了填料表面的亲水性。改性后填料接触角由  $94.82^\circ$  降至  $60.1^\circ$ , 亲水性明显增强。

2) 改性填料亲水性增强, 有利于微生物在填料表面附着成膜, 对 MBBR 中填料挂膜时间以及污染物的去除有一定的优化作用。填料挂膜时间从 25 d 提前至 16 d, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 的去除率分别提高了 9.3%、6.7%、13.7%、11.5%, 最终分别达到 94.9%、95.4%、83.5%、71.6%, 与改性前相比各污染物去除率都有提高。

3) 改性填料亲水性增强能加速挂膜过程, 同时有利于膜中微生物的生长。改性后生物膜量由  $27.35 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$  提高到  $42.87 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ , 是改性前的 1.57 倍; EPS 中蛋白质和多糖的含量分别从  $6.48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $3.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  提高到  $8.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $5.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 分别为改性前的 1.36 倍和 1.72 倍。改性后填料表面生物膜量以及 EPS 中蛋白质和多糖的含量明显增加。

## 参考文献

- [1] 郭焕庭. 国外流域水污染治理经验及对我们的启示[J]. 环境保护, 2001(8): 39-40.
- [2] 马月琴. 水污染治理现状分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(15): 50-51.
- [3] 陆柱. 水污染问题与净水技术[J]. 现代化工, 2001(9): 44-47.
- [4] GAPES D J, KELLER J. Impact of oxygen mass transfer on nitrification reactions in suspended carrier reactor biofilms[J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44(1): 43-53.
- [5] LEYVA-DIAZ J C, MARTIN-PASCUAL J, POTATOS J M. Moving bed biofilm reactor to treat wastewater[J]. *International journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 14(4): 1-30.
- [6] 贾倩, 胡亚伟, 靳晓辉. 一体化生活污水处理设备A<sup>2</sup>/O-MBBR新工艺处理效果分析[J]. 人民黄河, 2022, 44(S2): 136-138.
- [7] 吴越, 卢俊平, 王怡, 等. MBBR+曝气生物滤池工艺在北方地区污水处理厂提标改造中的应用[J]. 净水技术, 2023, 42(2): 162-168.
- [8] 李志超, 肖宁, 林蔓, 等. MBBR耦合MBR用于东北某低温高排放标准污水厂[J]. 中国给水排水, 2022, 38(14): 77-83.
- [9] LARIYAH M S, MOHIYADEN H A, HAYDER G, et al. Application of moving bed biofilm reactor (MBBR) and integrated fixed activated sludge (IFAS) for biological river water purification system: A short review[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2016, 32: 012005.
- [10] 李春梅. MBBR填料表面亲水性改性及对污水厂尾水深度脱氮的影响研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- [11] MAO Y, QUAN X, ZHAO H, et al. Accelerated startup of moving bed biofilm process with novel electrophilic suspended biofilm carriers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 364-372.
- [12] 欧日浩, 何德文, 周康根, 等. 移动床生物膜反应器用聚乙烯填料的改性研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2019, 42(2): 65-70.
- [13] 李莉, 王海燕, 吴桐, 等. 反渗透浓水反硝化MBBR深度脱氮填料比较研究[C]//中国环境科学学会. 2018中国环境科学学会科学技术年会议论文集(第二卷), 2018: 1261-1270.
- [14] 蔡伟. 国内外高密度聚乙烯的供需现状及未来发展分析[J]. 石油化工技术与经济, 2020, 36(4): 9-14.
- [15] 郭志涛. 新型悬浮填料的研制及应用研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [16] 刘生鹏, 张苗, 胡昊泽, 等. 聚乙烯改性研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(3): 31-36.
- [17] 王振兴. 基于多巴胺的聚偏氟乙烯膜表面亲水性改性及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [18] 贾光跃. 基于生物亲和性载体连续流MBBR的同步硝化反硝化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [19] NGUYEN T T, NGO H H, GUO W, et al. Effects of sponge size and type on the performance of an up-flow sponge bioreactor in primary treated sewage effluent treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(5): 1416-1420.
- [20] 宋姿. 新型载体MBBR脱氮性能及其影响因素研究[D]. 天津: 天津城建大学, 2019.
- [21] 王锋. 缓释微量元素悬浮载体的制备及对印染废水处理的研究[D]. 西安: 长安大学, 2018.
- [22] ZRRIAGA-AGUSTIA E, BES-PIA A. Influence of extraction methods on proteins and carbohydrates analysis from MBR activated sludge flocs in view of improving EPS determination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 112: 1-10.
- [23] BRADFORD M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. *Analytical Biochemistry*, 1976, 72(1): 248-254.
- [24] 管建均, 高长有, 沈家懿. 细胞相容性聚氨酯的合成及其细胞相容性研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 317-320.
- [25] GJALTEMA A, MAREL N, LOOSDRECHT M, et al. Adhesion and biofilm development on suspended carriers in airlift reactors: Hydrodynamic conditions versus surface characteristics[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 55(6): 880-890.
- [26] 张凡, 程江, 杨卓如, 等. 废水处理用生物填料的研究进展[J]. 环境工程学报, 2004, 5(4): 8-12.
- [27] 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.
- [28] 李倩. 改性聚乙烯悬浮载体挂膜及其脱氮性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [29] GAO J, CHEN F, WANG K, et al. a promising alternative to conventional polyethylene with poly(propylene carbonate) reinforced by graphene oxide nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(44): 17627-17630.
- [30] 陈秀宇, 陈国奋. 纳米SiO<sub>2</sub>改性PVA/可溶性淀粉复合膜的研究[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2020, 48(4): 5-10.
- [31] 吴国强, 李希斌, 雷永彤, 等. PVA/Nano-SiO<sub>2</sub>杂化薄膜的制备及其结构与性能研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(4): 88-92.
- [32] 张巧玉. 多巴胺聚合及其对纤维素的改性及应用[D]. 开封: 河南大学, 2020.
- [33] 张闯. 基于多巴胺改性的纳米材料增强形状记忆复合材料的制备与研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2022.
- [34] 温煦. 多肽改性聚三甲基碳酸酯及其性能表征[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.



- [35] XI Z Y, XU Y Y, ZHU L P, et al. A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 327(1/2): 244-253.
- [36] 赵梦雪, 孔米秋, 刘成俊, 等. 多巴胺改性氧化石墨烯对TDE-85环氧树脂的增韧研究[J]. *高分子学报*, 2018, 49(6): 721-732.
- [37] 黄旭. 聚多巴胺/CdS光催化复合材料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2022.
- [38] 杜海燕, 宋震, 郝晓刚, 等. 氟化聚乙烯醇/SiO<sub>2</sub>超疏水薄膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 138-142.
- [39] 白扬. 基于悬浮载体的生物膜与活性污泥复合工艺脱氮除磷性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [40] BULLITT E, MAKOWSKI L. Structural polymorphism of bacterial adhesion pili[J]. *Nature*, 1995, 373(6510): 164.

## Preparation of modified HDPE carrier and its strengthening effect on nitrogen and phosphorus removal of MBBR

YANG Long<sup>1,2,3</sup>, ZHAN Xu<sup>1,2,3,\*</sup>, ZHOU Enhua<sup>1,2,3</sup>, HUANG Junbo<sup>3,4</sup>, SUN Lianjun<sup>3,4</sup>

1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214112, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214112, China; 3. Jiangsu Graduate Workstation, Wuxi Gongyuan Environmental Technology Co. Ltd., Jiangnan University, Wuxi 214194, China; 4. Wuxi Gongyuan Environmental Technology Co. Ltd., Wuxi 214194, China

\*Corresponding author, E-mail: xuzhan@jiangnan.edu.cn

**Abstract** In order to solve the problems of poor hydrophilicity and slow film-forming speed of traditional carriers, high-density polyethylene (HDPE) carriers were hydrophilic modified to improve the film-forming performance of the carriers and the application effect in the moving bed biofilm reactor (MBBR). Nano-SiO<sub>2</sub>, polyvinyl alcohol (PVA), polydopamine (PDA) and other materials were coated on the surface of HDPE carriers by dip coating, and the modified carriers were characterized by contact angle, SEM, FT-IR and XPS, as well as MBBR film-forming startup test. The removal effects of chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen (NH<sub>3</sub>-N), total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP), as well as their effects on the time of biofilm formation, biofilm mass, protein and polysaccharide content of carriers, were studied. The results showed that after modification, the contact angle of the filler decreased from 94.82° to 60.1°, and the hydrophilicity of the filler was significantly enhanced. The surface of the filler was wrinkled and its roughness increased. The above materials were successfully loaded on the surface of the filler and hydrophilic groups were introduced without changing the basic structure of the filler. The time of packing film hanging shifted from 25 days to 16 days, and the time of film hanging was 9 days in advance. The removal rates of COD, NH<sub>3</sub>-N, TN and TP reached 94.9%, 95.4%, 83.5% and 71.6%, they increased by 9.3%, 6.7%, 13.7% and 11.5% compared with those before modification, respectively. The amount of biofilm of the filler was 1.57 times as much as that before the modification, and increased from 27.35 mg·g<sup>-1</sup> to 42.87 mg·g<sup>-1</sup>, of which the contents of protein and polysaccharide increased from 6.48 mg·g<sup>-1</sup> and 3.38 mg·g<sup>-1</sup> before the modification to 8.83 mg·g<sup>-1</sup> and 5.82 mg·g<sup>-1</sup>, respectively, they were 6 times and 1.72 times higher than those before the modification. It can be seen that surface coating could improve the hydrophilicity of HDPE carriers, and the modified HDPE carriers could shorten the film hanging time in MBBR and enhance the removal effect of COD, NH<sub>3</sub>-N, TN and TP. The results of this study can provide a reference for further study on the hydrophilic modification of HDPE carriers and their application in MBBR.

**Keywords** HDPE carriers; hydrophilic modification; moving bed biofilm reactor(MBBR); nitrogen and phosphorus removal