

低温等离子体技术改善生物膜反应器载体表面性能的研究

刘雨

(北京轻工业学院化工系, 北京 100037)

刘健

(浙江省环境保护科学设计研究院, 杭州 310007)

摘要 通常, 微生物及广为应用的多聚体型生物载体表面均带有负电荷, 两者间产生的静电斥力严重阻碍了载体表面生物膜的形成。为强化微生物在载体上附着, 提出了载体表面电荷改性新技术: 低温等离子体氧化-Fe 离子沉积技术 (Plasma Oxidation-Fe Ions Coating Technique)。研究了 4 种等离子体 (CO₂、O₂、NH₃ 和 Ar 气) 对 4 种聚合载体 (PE、PP、PS 和 PVC) 的氧化强度及 Fe³⁺ 在处理后的载体上的沉积。实验表明, 处理后的载体表面生物膜形成速度加快, 生物量显著增加。这项新技术为开发生物膜反应器新型膜载体奠定了基础。

关键词 低温等离子体技术 载体表面 沉积技术

与传统活性污泥法相比, 生物膜工艺在现代废水生物处理中具有明显的优势^[1~4]。然而, 生物膜在载体表面的形成是一个极为复杂的过程。首先细菌与载体表面相接触, 借助物理或化学的作用, 在一个相对稳定条件下, 通过微生物胞外多糖类物质而附着于载体表面, 随着其生长繁殖形成一定厚度的生物膜。详细成膜机理已有文献报道^[5]。一般认为, 微生物与载体表面的相互作用决定生物膜形成的速度。目前, 多聚体型载体 (PE、PP、PS 和 PVC) 在生物膜反应器已有广泛应用^[6~8]。但是, 这些载体表面通常呈负电性或中性, 不利于带负电荷的细菌与之靠近和键联。如何克服其间的静电斥力, 是研究者关注的研究热点之一。已有的化学氧化技术效率低, 且有二次污染的问题。据此, 我们提出一种高效、清洁的载体表面电荷改性新技术: 低温等离子体氧化-Fe 离子沉积技术。这项技术将为发展高水力负荷、高剪切力生物膜反应器提供保障。

1 材料与方法

1.1 载体

所用的载体为 4 种商品化的聚合物: PE、PP、PS 和 PVC。实验前分别用乙醇及蒸馏水冲

洗多次, 备用。

1.2 等离子体发生器

采用圆管状等离子反应器, 直径为 7.8 cm。反应器由 13.56 MHz 高频环状电极围绕。功率为 60 W, 气压为 0.075 mPa。分别用 Ar、CO₂、O₂ 和 NH₃ 产生等离子。根据以前的经验, 处理时间设定为 3 min。

1.3 Fe³⁺ 在处理后的载体表面的沉积

用 0.1 mol/L NaOH 将 1 mol/L FeCl₃ 溶液 pH 值调至 7.0 左右, 形成 Fe(OH)₃ 胶状悬浮液。投加等离子体处理后的 4 种载体入内, 30 min 后用蒸馏水冲洗, 备用。

1.4 细菌附着实验

分别用未经处理及经低温等离子体氧化-Fe 沉积技术处理的载体进行细菌挂膜实验, 以进行比较研究。详细实验方法参见文献^[9]。

1.5 分析方法

载体表面润湿性用表面水接触角表示, 表面水接触角测定方法参见文献^[12]。载体表面化学结构及组成采用 X 射线光电子表面分析仪 (XPS) 测定。等离子体处理后载体表面上 Fe 沉积量按 APHA 标准方法测定^[9]。

载体表面附着的生物量用 COD 表示, 测定方法参见有关文献^[5, 10]。

第一作者: 刘雨, 男, 33 岁, 分别于 1990 年和 1994 年在法国国家应用科学院获环境工程硕士和博士学位, 现在北京轻工业学院工作。

2 结果与讨论

2.1 不同等离子体的氧化强度

用4种等离子体(Ar、O₂、CO₂和NH₃)分别处理PE、PP、PS和PVC的表面。处理前后载体表面亲水性的变化见表1。

表1 不同等离子体的氧化强度*

项目	PE	PP	PS	PVC
未处理	86±5	82±4	82±3	79±3
Ar等离子体	13±2	50±2	36±3	24±2
O ₂ 等离子体	47±3	72±3	49±3	76±3
CO ₂ 等离子体	48±3	96±3	38±2	61±4
NH ₃ 等离子体	39±4	39±2	34±2	35±1

* 氧化强度以水接触角(度)计,水接触角越小,表明表面亲水性越强。

从表1可知,经等离子体处理后的载体表

面亲水性普遍增强,特别是经Ar等离子体处理后,载体表面亲水性能得到明显改善。这是因为经等离子体氧化处理后,载体表面产生了大量的极性官能团。为进一步确定氧化前后载体表面化学结构的变化,应用X射线光电子表面分析仪(XPS)定量分析了经Ar等离子体处理前后4种载体表面化学成分的变化,结果见表2。

从表2可知,处理前后,载体表面碳氧比(O/C)和碳氮比(N/C)发生了显著变化。与氧、氮有关的官能团显著增加,从结构上,为载体表面亲水性的改善提供了依据。与此同时,这些极性官能团的产生为正电荷沉积提供了可能性。

表2 Ar等离子体处理前后载体表面组成的变化

原子比	PE		PP		PS		PVC	
	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
碳氧比(O/C)	0.084	0.21	0.083	0.12	0.03	0.16	0.036	0.25
碳氮比(N/C)	0.005	0.04	0.011	0.03	0.0002	0.03	—	0.06

为了进一步验证4种等离子体的氧化效果,我们对经4种等离子体处理的PE载体表面组成变化作了XPS分析,结果见表3。

表3 经等离子体处理后的PE载体表面组成

原子比	Ar	NH ₃	CO ₂	O ₂
	等离子体	等离子体	等离子体	等离子体
碳氧比(O/C)	0.21	0.18	0.14	0.13
碳氮比(N/C)	0.04	0.06	0.01	0.01

表3的数据与表1中接触角数据相吻合,即在所研究的4种等离子体中,Ar气等离子体具有最强的表面氧化性。为了进一步确定含氧、含氮官能团的结构,对XPS谱图进行了解析,发现含氧官能团主要是-OH、>C=O、-COOH等。正是这些极性官能团的产生为Fe的沉积提供了反应活性点。

2.2 Fe³⁺在等离子体处理后载体表面的沉积

Fe³⁺在经Ar气等离子体处理后的4种载体表面沉积情况见表4。空白实验表明在未处理的4种载体表面,均未发现Fe³⁺的沉积。因此可知,表4中4种载体表面上Fe³⁺的沉积与等离子体处理有关。

表4 Fe³⁺在经Ar等离子体处理的4种载体表面的沉积情况

载体	Fe ³⁺ 的沉积量(μg/cm ²)
PE	5.9
PP	1.4
PS	3.6
PVC	7.8

根据表2与表4,绘制了Fe³⁺的沉积量与载体表面(N+O)/C原子比的相关曲线(图1)。

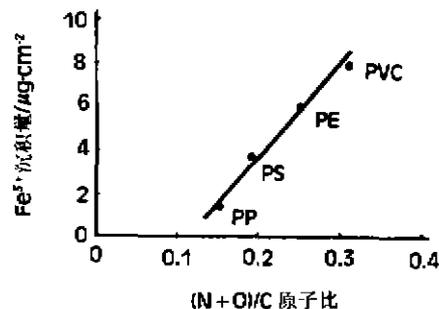


图1 Fe³⁺沉积量与载体表面(N+O)/C原子比的相关性

从图 1 可知, Fe^{3+} 在载体表面的沉积过程主要是含氧、含氮的极性官能团与铁离子间形成化学键或化学吸附的结果。经 XPS 进一步检验表明, 经低温等离子体氧化-Fe 沉积技术处理后的 4 种载体表面均呈正电性, 这有利于细菌在其上附着成膜。

2.3 硝化细菌附着性能试验

试验在静态条件下进行, 对纯培养的硝化细菌在未经处理及经 Ar 等离子体氧化-Fe 沉积技术处理的 PS 表面的附着性能作了比较, 结果见图 2。

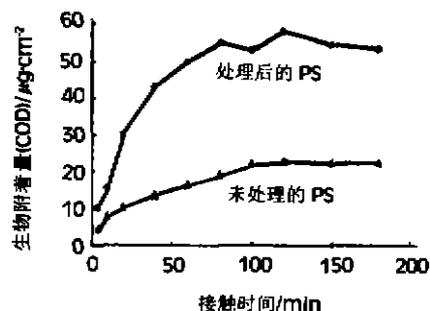


图 2 硝化细菌在 PS 表面附着的对比试验

从图 2 可知, 与未处理 PS 相比, 在经处理改性后的 PS 表面上, 硝化细菌附着速度显著提高, 生物量提高了近 3 倍。其主要原因是改性后的 PS 载体表面带有正电荷, 与带负电荷的细菌表面形成静电引力, 加速了硝化细菌的成膜进程。这一现象与 DLVO 理论相一致^[11]。类似的实验结果在其他 3 种载体上也同样可观察到。

2.4 实际应用情况

另外, 在处理中试规模三相流化床及混合床时, 采用该技术处理粒状载体, 发现反应器的启动周期明显缩短, 结果令人满意。

3 结论

(1) 低温等离子体可以令人满意地使生物载体表面氧化, 并产生大量的含氧、含氮的极性官能团。在所研究的 4 种等离子体中, Ar 等离子体氧化性能最强。

(2) Fe^{3+} 在经等离子体处理的载体表面沉积性能直接与表面 (N+O)/C 原子比相关。

(3) 细菌的附着量及成膜速度在经等离子体-Fe 沉积技术改性后的载体表面有显著提高。

参考文献

- Liu Y., Capdeville B. *Environmental Technology*, 1994, 15: 1001~1013
- Liu Y., Capdeville B. *Water Research*, 1996, 30: 1645~1650
- Liu Y. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 1997, 123: 198~202
- Canler J. P., Perret J. M. *Water Science Technology*, 1994, 29: 13~22
- Liu Y. *Colloides and Surfaces B: Biointerfaces*, 1995, (5): 213~219
- Moreau M. *Elimination Simultanée des Pollutions Carbonées et Azotées Dans un Reacteur à Circulation de Matériau X. Ph. D Thesis, Institut National des Sciences Appliquées, France*
- Rusten B., et al. *Water Environmental Research*, 1995, 67: 75~86
- Verrier D. et al. *Biotechnology Letters*, 1987, (9): 735~740
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17th Edition
- Jirka A. M., Carter M. J. *Anal. Chem.*, 1975, 47: 1397
- Liu Y. *Growth Dynamics of Nitrifying Biofilm and Its Application in Wastewater Nitrification Process*. Ph. D Thesis, France.
- Honda-Corrigan A. et al. *Adhesion of animal cells on surfaces*. In *Biofilm-Science and Technology*. Klumer Academic Publishers, 1992, 87~91

(收稿日期: 1997-02-06)