

# 生物膜反应器中添加载体的研究进展

葛明民, 周俊, 刘晓宁, 吴美荣, 郑涛\*

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京211816;  
2. 南京工业大学生物能源研究所, 江苏南京211816)

**摘要:**概述了生物膜反应器中有关添加载体的研究进展, 及载体的性质对厌氧发酵过程中微生物吸附的影响, 通过选择产甲烷古菌亲和力和高的载体材料来提高产气效果。

**关键词:**厌氧发酵; 生物膜反应器; 载体

中图分类号: TQ052

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0021-04

## Research progress of adding carrier in biofilm reactor

GE Ming-min, ZHOU Jun, LIU Xiao-ning, WU Mei-rong, ZHENG Tao\*

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;  
2. Bioenergy Research Institute, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** The research progress of biofilm carriers is introduced. The effect of the nature of the carriers on microorganism adsorption is analyzed. The employment of carrier materials with high affinity methanogenic archaea is found helpful to increase the gas production.

**Key words:** anaerobic fermentation; biofilm reactor; carrier

随着我国工业化的不断发展, 化石能源也越来越近枯竭。低劣生物质对环境污染的不断严重, 使得人们越来越迫切地期望利用厌氧发酵技术解决环境污染的同时, 又满足人们对能源的需求。厌氧发酵是一种生物技术, 即利用有机物在无氧条件下, 通过微生物(厌氧菌或兼性菌)的发酵作用, 将各种有机物转化为甲烷及二氧化碳、水等简单的小分子物质<sup>[1]</sup>, 与微生物好氧菌的生物处理技术相比, 厌氧菌所需的能耗低, 有机物去除率高(达85%以上)。因此, 厌氧发酵技术为解决目前的环境问题和能源问题提供了一条有效及广阔前景的途径。

然而, 发酵产甲烷是一个非常复杂的反应过程, 受诸多因素的影响。不仅有菌群种类的影响, 还有pH、碳氮比、温度、接种物、体系中氧化还原电位、停留时间及反应器的类型等<sup>[2]</sup>。本文中将对厌氧生物反应器中载体添加的研究进展进行简单介绍, 并在此基础上, 试探讨发酵过程中载体的添加及其性质对厌氧发酵过程中微生物吸附的影响, 及在不同温度条件下添加载体时微生物菌群多样性的变化, 以获得对未来实现反应器高效节能的研究工

作提供参考。

## 1 厌氧生物膜反应器中载体添加的研究进展

### 1.1 载体

1943年, Zobel<sup>[3]</sup>首先报道了反应器壁上发现了薄层的细胞, 1964年, Atkinson<sup>[4]</sup>发现在反应器壁上黏附着一些细胞胶质层和一些副产品。2000年, Bryers等<sup>[5]</sup>将生物膜形成总结为3个阶段。第一个阶段, 吸附, 这个过程受材料的性质(如粗糙度和电荷)和微生物被转移到材料表面速率的影响; 第二阶段和第三阶段为微生物快速生长过程, 这个过程受营养物质的运输和扩散、质流的剪切力和微生物生长率的影响。

微生物膜分为无机生物膜载体、有机生物膜载体和天然可降解生物膜载体。最初的生物膜载体主要是碎石、卵石等无机天然材料载体, 之后出现了石灰石、玻璃颗粒、陶瓷颗粒、沸石等<sup>[6]</sup>。由于颗粒载体的空隙会随着生物膜的生长造成堵塞, 抑制载体内部的物质转化, 近年来出现各种纤维载体<sup>[7]</sup>。Sasaki等<sup>[8]</sup>研究厌氧生物反应器中纤维载体用于降

收稿日期: 2014-06-13; 修回日期: 2014-10-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(2013CB733504); 国家自然科学基金项目(21307058); 江苏省青年科学基金项目(BK20130931); 中国科学院环境与应用微生物重点实验室开放基金项目(KLCAS-2013-05); 江苏农业自主创新项目(CX(13)3045); 江苏省高校自然科学研究面上项目(13KJB610006)

作者简介: 葛明民(1989-), 女, 硕士生; 郑涛(1982-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为生物质能源, 通讯联系人, 02558139929, zhengtiao@njtech.edu.cn。

解有机固体废物来产甲烷或是用于上流式厌氧污泥床反应器(UASB)中产氢发酵<sup>[9]</sup>。Matsumoto 等<sup>[10]</sup>研究表明,碳纤维载体(CF)能够承担高容积负荷,固定活性污泥和消化细菌,并揭露了微生物细胞吸附到 CF 上的物理化学相互作用的机制。

此外,Hellman<sup>[11]</sup>提出了磁铁矿是最有前途的生物膜载体,磁铁矿可用来提高反应过程的稳定性和有机酸的降解能力,最终提高甲烷含量和总产气量。近年来,生物膜载体在污水处理方面已经广泛应用,然而研究载体能够提高畜禽粪便等固体有机废弃物产气量的机制还不完善。王真真等<sup>[12]</sup>报道了 ACF(活性炭纤维)能够提高微生物固定化的能力,减少微生物损失从而提高沼气产量和甲烷含量。生物膜载体的功能是为微生物的生长提供一个支撑材料,大量微生物富集在材料上,形成生物膜。因此,在工业生产上被选择的生物膜载体需要满足一些条件<sup>[13]</sup>:①利于微生物的附着;②机械阻力高;③价格便宜;④应用范围广。此外,载体的材质、比表面积、生物亲和性、布水布气性能、表面粗糙度、表面能、强度及密度等因素对发酵产气效果也具有直接影响。1997 年,Boulangé-Petermann 等<sup>[14]</sup>发现表面电荷是影响细菌吸附的重要因素之一。Fang

等<sup>[15]</sup>研究表明,正电荷比负电荷更有利于细菌的吸附。Habouzit 等<sup>[16]</sup>认为材料的低表面能性质能够促进特定的微生物黏附,被厌氧菌早期黏附。尽管早期(2000 年)Flint 等<sup>[17]</sup>认为材料的吸附性能与粗糙度之间不存在联系,然而,Habouzit 等<sup>[18]</sup>研究表明,材料的表面能和粗糙度对细菌或古菌吸附有影响,低的表面能材料能够促进菌群的厌氧发酵的生物量。

## 1.2 厌氧生物膜反应器

厌氧生物膜反应器主要在污水处理、生物修复、动植物细胞培养和发酵方面的应用。一般地,生物膜反应器分为 2 类:固定床反应器和膨化床反应器。常见的生物膜反应器有厌氧生物滤池(AF)、厌氧污泥床(UASB)、厌氧流化床(AFB)、膨胀床(EGSB)等。在高负荷条件下,由于过多的生物量积累又会造成床层堵塞。Rajeshwari 等通过提高液体流度或注入气体来减少堵塞或根据载体的特性(大小、形态、表面纹理、孔隙度)和它们在反应器内的排列来减缓堵塞。Escudie 等提出通过大孔隙载体可能减少堵塞的程度,进而提高反应器的处理性能。生物膜反应器典型的结构特点及处理原料的种类如表 1<sup>[19-21]</sup>所示。

(上接第 20 页)

[19] Yu X, He J, Wang D, *et al.* Facile controlled synthesis of Pt/MnO<sub>2</sub> nanostructured catalysts and their catalytic performance for oxidative decomposition of formaldehyde [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(1): 851 - 860.

[20] Nie Longhui, Yu Jianguo, Li Xinyang, *et al.* Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO<sub>2</sub> toward room temperature selective oxidation of formaldehyde [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 277 - 281.

[21] Huang H, Leung D Y C. Complete oxidation of formaldehyde at room temperature using TiO<sub>2</sub> supported metallic Pd nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 348 - 354.

[22] Álvarez-Galv N M C, Pawelec B, Delaepa O' Shea V A, *et al.* Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(2): 83 - 91.

[23] Sang Jun Park, Inkwon Bae, In-Sik Nam, *et al.* Oxidation of formaldehyde over Pd/Beta catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 195/196: 392 - 402.

[24] Ma Lei, Wang Dingsheng, Li Junhua, *et al.* Ag/CeO<sub>2</sub> nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149: 36 - 43.

[25] Qu Zhenping, Shen Shijin, Chen Dan, *et al.* Highly active Ag/SBA-15 catalyst using post-grafting method for formaldehyde oxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 356: 171 - 177.

[26] Chen D, Qu Z, Zhang W, *et al.* TPD and TPSR studies of formaldehyde adsorption and surface reaction activity over Ag/MCM-41 catalysts [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 379: 136 - 142.

[27] Bai Bingyang, Hamidreza, Arandiyani, *et al.* Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 3D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142/143: 677 - 683.

[28] Shi Chuan, Wang Yu, Zhu Aimin, *et al.* Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> solid solution as high-efficient catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 28: 18 - 22.

[29] Zhou Li, He Junhui, Zhang Jie, *et al.* Facile in-situ synthesis of manganese dioxide nanosheets on cellulose fibers and their application in oxidative decomposition of formaldehyde [J]. *Phys Chem C*, 2011, 115: 16873 - 16878.

[30] Zhao Dezhi, Ding Tianying, Li Xiaosong. Ozone catalytic oxidation of HCHO in air over MnOx at room temperature [J]. *Chin J Catal*, 2012, 33: 396 - 401. ■

表 1 生物膜反应器处理的原料种类和主要优点

反应器名称	适合处理的原料	主要优点
BFT(生物流化床)	高浓度有机废水	以砂、活性炭、焦炭一类较小的颗粒为载体填料,容积负荷高、处理效果好、占地少和投资省
UASB(上流式厌氧污泥床反应器)	各种废水(土豆加工厂废水,蚕豆加工厂废水等)	污泥床不填载体,节省造价及避免因填料发生堵塞问题,无混合搅拌设备
AF(厌氧滤器)	各种低浓度的废水	不需搅拌,运行费用低,微生物附着在惰性介质上
EGSB(厌氧颗粒污泥膨胀床反应器)	处理化工、生化和生物工业废水和难处理的有毒废水	出水循环系统,液体上升流速高于 UASB 反应器
ABR(厌氧折流板反应器)	低浓度、低温有机废水、高浓度有机悬浮固体废水等	反应器被垂直设置的多块挡板分离成几个区段,类似几个串联的 UASB,无三相分离器
IC(厌氧内循环反应器)	土豆加工、啤酒、柠檬酸等易降解有机废水处理	IC 反应器比 UASB 反应器结构复杂,相当于两级 UASB 工艺串联运行,其高径比大,占地小,有机负荷率高,抗冲击负荷能力强

## 2 反应器中载体材料对厌氧发酵过程中微生物吸附及菌群多样性的影响

目前研究热门的是新型生物膜载体如碳材料(生物碳纤维),它是一种优异的生物膜载体,具有良好的生物相容性的纤维状的碳材料。马兆昆等<sup>[22]</sup>研究了兼性反硝化菌和厌氧甲烷菌在碳纤维表面的固着情况,研究表明,碳纤维对厌氧甲烷菌的吸附速率快,固着强度较高,比有机高分子载体具有更优的生物相容性。

材料的本身性质对菌群的结构有重要的影响,因初始黏附时古细菌对特定的载体材料的亲和力不同。因此,为了促进产甲烷生物膜形成,需要根据产甲烷菌对某一材料的偏好来选择材料<sup>[23]</sup>,Gong等<sup>[7]</sup>研究在厌氧生物反应器中加入载体对厌氧发酵的影响中发现,特定的纤维束结构能使细菌更容易吸附到 ACF(活性炭纤维)表面,吸附在表面的主要优势菌为短杆菌和甲烷八叠球菌。一些文献中报道甲烷八叠球菌是产甲烷的主要菌群,ACF 载体对甲烷八叠球菌有驻留的作用,从而提高产甲烷含量。Sasaki 等<sup>[24]</sup>研究在 UASB(上流式厌氧污泥床)反应器和 ABR(厌氧折流板反应器)反应器相关的生物膜相中,产甲烷古生菌优先吸附在材料上。Habouzit 等<sup>[16]</sup>研究了 PP(聚丙烯)、S. steel(不锈钢)、PE(聚乙烯)、ABS(丙烯腈-丁二烯)、PC(聚碳酸酯)、Glass(玻璃)、PVC(聚氯乙烯)7 种材料性能初期对产甲烷菌附着的影响,结果表明,不同材料菌群附着力的大小为 PP > S. steel > PE > ABS > PC > Glass > PVC,即在发酵早期不同载体材料对产甲烷菌群吸附不仅与材料的理化性质有关,而且通过定量 PCR 测定载体材料影响细菌和古菌的吸附数量。表 2 给出不同载体在厌氧发酵中的容积产气率,结果表明,不是添加的所有载体都能够提高厌氧发酵效率,这

是由于各种载体对菌群的吸附能力不同,在玉米秸秆发酵体系中沸石对产甲烷菌吸附效果最好,弱碱树脂对产甲烷菌的吸附效果较差<sup>[25-27]</sup>。

表 2 载体种类对厌氧发酵的影响 mL/g

名称	麦饭石	沸石	活性炭颗粒	强酸
容积产气率	288.5703	380.3244	156.6403	133.8543
名称	弱酸	强碱	弱碱	吸附树脂
容积产气率	57.88293	72.35366	36.17683	54.26525
名称	PVA	高岭土	空白	
容积产气率	84.65379	86.8244	67.28891	

## 3 在生物膜反应器中添加载体材料对不同温度下的菌群种类的影响

在生物膜反应器中添加不同载体材料,温度也是一个重要的影响因素,温度影响微生物的生长,进而影响微生物在载体上的附着力。何志刚等<sup>[28]</sup>研究发现,低温牛粪沼气池内产甲烷菌包括甲烷八叠球菌属(42%)、甲烷鬃毛菌属(25%)、甲烷丝状菌属(Methanoculleus, 12%)、甲烷短杆菌属(8%)。Paulllmer 等<sup>[29]</sup>研究在厌氧发酵过程中,高温条件下产甲烷八叠球菌是产甲烷非常重要的因素,从水解到产乙酸,产甲烷过程中,开始阶段主要的菌群是嗜热自养甲烷杆菌和 M. 夫氏互营单胞菌,产气高峰期主要的菌群是 Methanoculleus thermophilus(嗜热甲烷袋状菌)和甲烷八叠球菌(Methanosarcina thermophila),其中 Methanoculleus thermophilus 占小部分,甲烷八叠球菌(Methanosarcina thermophila)占大多数。

作者的课题组通过研究在中高温条件下玉米秸秆中添加活性炭对厌氧发酵的影响,在中温(38℃)添加活性炭的实验组比高温(50℃)空白组产气量高 39%,高温(50℃)添加活性炭比中温(38℃)添

加活性炭产气量高1倍。表明添加活性炭和高温能够提高产气量。

## 4 展望

添加载体能够缩短反应器启动的时间,使产气高峰提前,生物膜载体在污水处理方面已经广泛研究,但是在厌氧发酵产甲烷方面的研究还不够深入,有待进一步筛选低能耗、高的固定化、高产甲烷含量的载体。生物膜反应器除用于厌氧发酵产甲烷,还能够获得有机酸、醇、酶、抗生素、聚合物和发酵剂等很多副产品<sup>[30]</sup>,我国生物膜反应器中添加载体的研究和应用还处于起步阶段,距工业化应用还有较大的距离,未来通过控制生物膜厚度和活动,促使产甲烷菌在特定材料上大量富集,缓解甲烷产量低、反应器启动慢等问题,从而提升我国厌氧生物膜反应器的效率。

## 参考文献

- [1] 唐受印,友芝,大翠,等. 废水处理工程[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] Weiland P. Biogas production; Current state and perspectives[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 85(4): 849-860.
- [3] Zobell C E. The effect of solid surfaces upon bacterial activity[J]. Journal of Bacteriology, 1943, 46(1): 39.
- [4] Atkinson B. Biochemical reactors[M]. London: Pion, 1974.
- [5] Bryers, James D. Biofilm formation and chemostat dynamics; Pure and mixed culture considerations[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1984, 26(8): 948-958.
- [6] 张凤君,杜祥君,赵芝清,等. 中空纤维膜作生物膜载体无泡供氧处理污水研究[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 2005, 35(2): 236-238.
- [7] Gong W, Liang H, Li W, et al. Selection and evaluation of biofilm carrier in anaerobic digestion treatment of cattle manure[J]. Energy, 2011, 36(5): 3572-3578.
- [8] Sasaki K, Morita M, Hirano S, et al. Effect of adding carbon fiber textiles to methanogenic bioreactors used to treat an artificial garbage slurry[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009, 108(2): 130-135.
- [9] Liu Z, Lv F, Zheng H, et al. Enhanced hydrogen production in a UASB reactor by retaining microbial consortium onto carbon nanotubes (CNTs) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(14): 10619-10626.
- [10] Matsumoto S, Ohtaki A, Hori K. Carbon fiber as an excellent support material for wastewater treatment biofilms [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18): 10175-10181.
- [11] Hellman Moestedt. Evaluation of magnetic biomass carriers for biogas production[D]. Linköping University Institution of Technology: 2013.
- [12] 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.
- [13] Cheng K C, Demirci A, Catchmark J M. Advances in biofilm reactors for production of value-added products[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 87(2): 445-456.
- [14] Boulangé-Petermann L, Rault J, Bellon-Fontaine M N. Adhesion of *Streptococcus thermophilus* to stainless steel with different surface topography and roughness [J]. Biofouling, 1997, 11(3): 201-216.
- [15] Fang B, Gon S, Park M, et al. Bacterial adhesion on hybrid cationic nanoparticle-polymer brush surfaces: Ionic strength tunes capture from monovalent to multivalent binding[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 87(1): 109-115.
- [16] Habouzit F, Hamelin J, Santa-Catalina G, et al. Biofilm development during the start-up period of anaerobic biofilm reactors: The biofilm archaea community is highly dependent on the support material [J]. Microbial Biotechnology, 2014, 7(3): 257-264.
- [17] Flint S H, Brooks J D, Bremer P J. Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermo-resistant streptococci [J]. Journal of Food Engineering, 2000, 43(4): 235-242.
- [18] Habouzit F, Gévaudan G, Hamelin J, et al. Influence of support material properties on the potential selection of Archaea during initial adhesion of a methanogenic consortium [J]. Biore-source Technology, 2011, 102(5): 4054-4060.
- [19] 吴会中,赵琛琛. 生物膜反应器在水处理中的应用[J]. 江苏环境科技, 2005, 18(4): 36-38.
- [20] Zout berg G R, de Been P. The Biobed® EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) system covers shortcomings of the upflow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry[J]. Water Science and Technology, 1997, 35(10): 183-187.
- [21] Wang Caihua, Zheng Ping. Effect of remainder effective alkalinity on spiral type self circulation anaerobic reactor performance of closed[J]. Chemical Engineering And Technology, 2009, 25(4): 339-344.
- [22] 马兆昆,刘杰. 碳纤维生物膜载体在反硝化脱氮中的应用[J]. 中国环境科学, 2003, 23(3): 247-250.
- [23] Escudié R, Cresson R, Delgenès J P, et al. Control of start-up and operation of anaerobic biofilm reactors: An overview of 15 years of research[J]. Water Research, 2011, 45(1): 1-10.
- [24] Sasaki K, Morita M, Hirano S, et al. Effect of adding carbon fiber textiles to methanogenic bioreactors used to treat an artificial garbage slurry[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009, 108(2): 130-135.
- [25] 王阳,林聪,侯雨,等. 吸附型添加剂对玉米秸秆厌氧消化的影响[J]. 中国沼气, 2012, 29(6): 3-6.
- [26] 夏吉庆,李文哲,李惠强. 牛粪厌氧发酵的载体筛选试验研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1393-1397.
- [27] 王永泽,邵明胜,杨立,等. 不同吸附剂对棉花秸秆沼气发酵效率的影响研究[J]. 现代农业科技, 2009, 23: 178-179.
- [28] 何志刚,牛世伟,于涛. 低温条件下牛粪沼气产甲烷菌多样性初步研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(6): 189-193.
- [29] Paullillmer C R, Andreas Otto Wagner, Thomas Schwarzenauer, et al. Microbial succession during thermophilic digestion: The potential of *methanosarcina* sp [J]. Science and Technology, 2014, 9(2): 86967-86974.
- [30] Cheng Kuan-Chen, Ali Demirci, Jeffrey M. Catchmark. Advances in biofilm reactors for production of value-added products[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 87(2): 445-456. ■