

## 环保与安全

# 磁致物理化学生物效应及其在 废水生物降解中的应用

张 凡<sup>1</sup> 程 江<sup>1</sup> 海 景<sup>1</sup> 文秀芳<sup>1</sup> 王华祥<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640; 2. 深圳市宝安区环保局, 广东 深圳 518101)

**摘要:**对磁化所产生的物理、化学、生物三方面的效应进行了分析与综述,展望了其在废水生物降解中的应用。在废水生物降解处理过程中,利用磁致物理效应可提高溶解氧的浓度和嗜磁菌的密度,增加污染物、降解菌和氧的接触几率,强化体系中物质的扩散与传递;磁致化学和生物效应还可诱导微生物酶的合成和酶活,加快酶反应。新型活性磁种生物填料(同时结合生物亲和、亲水改性),可使微生物挂膜启动、新陈代谢以及废水的生物接触氧化降解过程更加容易且高效。最后指出生物亲和亲水活性磁种填料的研制和应用是生物接触氧化水处理技术的发展方向。

**关键词:**磁致效应;活性磁种填料;生物降解;废水处理

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)12-0047-04

## Physical, chemical and biological effects of magnetic field and their application in biodegradation of wastewater

ZHANG Fan<sup>1</sup>, CHENG Jiang<sup>1</sup>, HAI Jing<sup>1</sup>, WEN Xiu-fang<sup>1</sup>, WANG Hua-xiang<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Environmental Protection Bureau of Baoan District of Shenzhen City, Shenzhen 518101, China)

**Abstract:** The current research situation of physical, chemical and biological effects of magnetic field and the future prospects of their application in the biodegradation of wastewater were reviewed. The magnetic physical effect may increase the concentration of dissolved oxygen and density of magnetophilic microbes and also the contact chance of microbes, dissolved oxygen and contaminators in wastewater, and hence enhance the materials diffusion and mass transfer. The magnetic chemical and biological effects could induce the activity and synthesis of enzymes in the system and enhance the related reactions. The high efficiency of biofilm formation, microbial metabolism and hence the biodegradation of wastewater may be achieved by using the magnetic biocompatible and hydrophilic biofilm carriers. And finally these new magnetic biocompatible and hydrophilic biofilm carriers were suggested to be the development direction of the technology of bio-contact oxidation process for treatment of wastewater.

**Key words:** magnetic effect; magnetic biofilm carrier; biodegradation; treatment of wastewater

磁现象是人们最熟悉的物理现象之一。通过近几十年的研究,磁场所产生的物理效应、化学效应和生物效应已在环保、医学、冶金、建材、农业、食品等行业中得到越来越多的应用。在废水处理中,利用磁致物理效应的高梯度磁分离(磁絮凝)技术处理各类废水或城市给水(几乎涉及所有水处理领域)的研

究非常活跃<sup>[1-3]</sup>,该技术在钢铁工业废水处理、电镀废水处理等领域已达到工业化应用水平。最近几年,很多研究者发现磁致效应还可大大提高废水生物降解的效率<sup>[4-8]</sup>,可望使目前废水生物处理效率较低、处理设施占地面积大的状况得以改善。笔者就磁致物理、化学及生物效应在废水生物处理中的

收稿日期:2003-07-14;修回日期:2003-10-08

基金项目:国家自然科学基金(2006006)、广东省自然科学基金(011563)和广东省科技计划(2002C31631)项目

作者简介:张凡(1978-),男,硕士生;程江(1965-),男,博士,副教授,主要从事水处理高级氧化过程研究及生物填料开发,通讯联系人,020-87112057,cejcheng@scut.edu.cn。

应用及其发展前景进行了探讨。

## 1 磁致物理化学生物效应

### 1.1 磁致物理效应

水经磁场磁化后,一些物理参数会发生变化,如渗透压、电导率、pH 值、折射率会略增大,而密度、蒸发速率和黏度等会稍变小<sup>[9]</sup>。磁化技术在工业废水处理、矿物分选及工业废弃物中有害物质回收等领域的应用,主要是利用了磁分离过程中磁场所产生的洛仑兹力、磁致胶体效应、磁絮凝等物理作用<sup>[1]</sup>。在进行污(废)水的磁絮凝(或磁分离)处理时,在水中加入已磁化的磁粉和絮凝剂并搅拌,水溶液中的污染物质如油滴、颗粒物及胶体物质等就会附着到磁种上,再进入磁分离器,在外加磁场的作用下,磁粉及被吸附的污染物就会一起被磁场截留,或发生磁聚絮凝并加速沉降,从而达到分离净化的目的。

朱又春等<sup>[10]</sup>研究了磁分离方法处理含动、植物油废水的原理和工艺,发现当废水含油质量浓度为 112~1 855 mg/L、化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)为 2 800~8 020 mg/L 时,磁分离方法可使油和 COD<sub>Cr</sub> 的去除率分别达 85% 和 75% 以上;在处理厨房污水时<sup>[11]</sup>可使含油量和悬浮物从 149 mg/L、285 mg/L 分别降至 5.2 mg/L 和 68 mg/L。郑必胜等<sup>[12]</sup>则研究了磁分离技术用于处理食品发酵工业废水,亦证实该方法具有分离效率高、分离速度快等特点,发酵废水的 COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 60%。

### 1.2 磁致化学效应

越来越多的研究者开始关注磁场对化学反应的影响<sup>[13-15]</sup>,许多人发现磁场对涉及自由基的反应影响最为明显,并逐渐发展形成了以“自由基对理论”为基础的一门新兴学科——磁动力化学<sup>[16]</sup>。其主要观点是磁场可控制反应中自由基对的系间跃迁以及影响“笼(cage)”效应,使自由基对尽可能保持在三重态,并增加“笼”外反应的可能性<sup>[9]</sup>。

水中污染物的高级氧化过程因涉及羟基自由基的反应,同样会受到磁场的影响。王郁等<sup>[17]</sup>对甲苯、对二甲苯 2 种典型苯系污染物进行磁化-紫外光解研究,证实磁场(磁通密度 > 0.1 T)有明显的促进污染物光解的作用,甲苯水溶液的磁化-光解速率常数为无磁场条件下的 1.98 倍,对二甲苯水溶液的磁化-光解速率常数为无磁场条件下的 2.43 倍。并认为磁促反应的机理是磁场加速了苯系物稀水溶液光解过程中产生的自由基对由单重态向三重态间的转换速度。王欣宁等亦进行了磁场强化水中污染物的臭氧氧化反应过程<sup>[18]</sup>,在磁通密度为 0.23 T 的磁场中,磁场能使对硝基酚的臭氧氧化除酚速率提高

21%;由于污染物的臭氧/过氧化氢联合氧化过程以自由基型反应为主,因此磁场促进臭氧/过氧化氢联合氧化除酚的效果更加明显,其除酚速率相对于无磁场条件提高 55%。

近年磁场影响酶促反应的研究也较活跃,颜流水等<sup>[19]</sup>报道磁通密度为 0.22 T 的静磁场可显著提高固定化葡萄糖氧化酶(GOD)与底物的反应速度,但对溶解 GOD 反应的影响不明显。张军等<sup>[20]</sup>发现在高底物浓度下,磁场可加快过氧化氢酶(POD)的酶促反应,而在低底物浓度下,磁场会抑制 POD 的酶促反应。在含酚废水的酶法处理研究方面,马秀玲等<sup>[21]</sup>以磁性壳聚糖微球(CS-M)固定化辣根过氧化物酶(HRP)加少量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理模拟含酚废水(100 mg/L),试验结果表明,1 h 内原酶对苯酚的去除率为 77.4%,CS-M 固定化 HRP 的酚去除率为 89.6%,而磁性 CS-M 固定化 HRP 的酚去除率可达到 92.5%。当溶液中酚浓度较高时,磁场的促进效果更加显著。

### 1.3 磁致生物效应

磁致生物效应一直是磁效应领域的研究热点,国内外大量研究表明,磁场作用于生物体后,在生物体内可引起一系列的生物学反应<sup>[22]</sup>。生物学中有报道<sup>[23]</sup>磁场可使小鼠体内的  $\gamma$  谷氨酰转移酶和细胞三磷酸腺苷(ATP)酶活性升高,从而促进氨基酸摄取和葡萄糖吸收。毛宁等<sup>[24-25]</sup>认为磁场会影响生物体内的蛋白质大分子和酶,使生物体内原有蛋白质重新大量合成,特别是水解酶和氧化还原酶活性增强,提高酶反应速度;另外,磁场还会提高生物细胞膜的通透性,使水和氧分子等易于进入细胞。郭银松等<sup>[26]</sup>发现磁处理如同刺激植物生长、早熟一样,促进光合细菌和藻类等微生物的生长,促进藻类光合作用,加速水体的复氧能力及提高自净效率,而光合细菌则是食品工业废水和餐饮污水的有效降解菌<sup>[27]</sup>。王祥三等<sup>[28]</sup>通过磁化处理污水的生物效应实验,发现磁通密度为 0.37 T 时,好氧微生物活性增加 17.3%,水藻的初级生产力由对照样的每天 8.41 g/m<sup>3</sup> 提高到每天 16.9 g/m<sup>3</sup>;脱氢酶脱色试验表明,磁场的存在对微生物的生长及新陈代谢有利,从而促进对有机物的吸附和利用,增强微生物氧化降解有机物的能力。还有研究者<sup>[29]</sup>发现一些嗜磁病毒和菌种,如常见的大肠杆菌就很喜欢吸附在磁性粒子表面上;近年发现并研究较多的趋磁细菌则由于能从生活水环境中吸收磁铁矿成分并在细胞内合成具超顺磁性的磁小体,因而具有沿磁场方向移动的固有特性<sup>[30]</sup>。

## 2 磁致物理化学生物效应在废水生物降解中的应用

污染物的微生物接触氧化降解是一个包括物理、化学、生命等过程的复杂体系,有关有机物的生物氧化降解机制至今尚不十分清楚,目前主要有微生物在过氧化物酶作用下的自由基反应机制或加氧酶催化下氧与基质结合形成含氧中间体再进一步氧化机制,还有脂肪酶、蛋白酶和水解酶等对有机物的分解作用机制等。磁致物理效应能使水的渗透压和水中溶解氧浓度升高,有利于物质传递扩散和微生物对氧的吸收利用;磁致化学效应可加快体系的酶氧化反应和自由基反应等;磁致生物效应则能诱导微生物的酶活和酶合成,并促进微生物生长挂膜和新陈代谢,另外还可提高微生物细胞膜的通透性。

从上述分析可以看出,磁致物理效应、磁致化学效应和磁致生物效应所表现出的绝大部分特性均有利于污染物的好氧生物降解过程。目前国内外已有不少研究者均证实磁场可提高有机废(污)水的生物降解效率。

Sakai Yasuzo 等<sup>[5]</sup>发现在活性污泥法处理污水中加入磁粉可平衡微生物的生长与死亡,防止污泥膨胀,提高处理效率。陆光立等<sup>[4]</sup>亦发现磁粉活性污泥法的  $COD_{Cr}$  去除率比普通活性污泥法提高 15%,氨氮去除率和承受毒物能力也有所提高,同时可改善污泥絮体结构和沉降性能,减少污泥流失,提高回流污泥浓度,使曝气池混合液悬浮固体 (MLSS) 浓度维持较高水平,从而增大容积负荷和处理效率。Jongtai Jung 等<sup>[6]</sup>在生物反应器外加磁场进行苯酚的氧化降解实验发现,对比预先驯化过的微生物和没有驯化的微生物,前者对苯酚的降解率是后者的近 2 倍;在磁通密度为 0.15 ~ 0.35 T 时,苯酚的最高降解率与对照实验相比可达数倍;测定苯酚降解过程中氧的消耗速率发现,驯化后的微生物在 0.35 T 和 0.15 T 的磁场中,氧的消耗速率会显著提高,分别是对照实验的 8 倍和 13.5 倍;另外,用测定蛋白质浓度来表示细胞外酶的浓度实验也发现,微生物驯化后,在 0.35 T 和 0.15 T 磁场中最高细胞外酶浓度也有成倍的增加。

Yavuz 等<sup>[7]</sup>利用 2 个结构一样的间歇式反应器,1 个加电磁场,1 个不加磁场作比较,研究处理人工废水时磁场对活性污泥活性的影响。实验中,pH 值的范围控制在 6.0 ~ 8.5,直流磁感应强度为 8.9 ~ 46.6 mT。结果表明,在 pH 值为 7.5 时,具有最高的底物去除率和微生物生长速率。在这个最佳的 pH 值下,加磁场的底物去除率比不加磁场最高可多达

44%。而底物去除率在 17.8 mT 的磁场中可以达到最高,增加或减小磁感应强度都会引起底物去除率的降低。

Rao 等<sup>[8]</sup>用鼓泡塔式生化反应器和气升式生化反应器处理模拟含酚废液,结果同样发现,磁场能促进微生物在 4 个阶段的生长、加速酚的降解,最佳的磁场强度为 17 507 A/m(原文 220 奥斯特),气升式生化反应器的酚降解速率远较鼓泡塔式生化反应器快。并认为这种磁促反应器可扩充应用到抗菌素生产和发酵工艺中。刘建荣等<sup>[31]</sup>在厌氧流化床中投加 1.5% 磁粉形成稳恒弱磁场处理人工模拟印染废水,亦发现类似的磁促效果,脱色时间可缩短 2.5 ~ 3.0 h,微生物酶活力增加 40%。

目前利用磁致物理化学生物效应来提高废(污)水生物处理的效率均限于实验室研究,尚未有工业应用的报道,这可能与该技术刚起步不久还不够成熟有关。另一方面,由于传统的实际废(污)水生物处理设备通常体积庞大,外加磁场亦有一定困难。笔者认为,将少量磁粉和强磁微粒结合到常用的聚合物或其他生物填料中(包括固定床和流化床填料),充磁后就会形成具有弱磁场的活性磁种填料,当将该填料置于生物接触氧化设备内时,每个填料就等同于一个微型的附加磁场的生物反应器,从而实现磁效应技术在实际废(污)水生物处理中的推广应用,因此活性磁种填料(同时结合生物亲和亲水改性效果更佳)的研制与应用将是废(污)水生物接触氧化处理的发展方向。

在国家自然科学基金、广东省自然科学基金及广东省科技计划项目资金的资助下,笔者所在课题组已成功研制开发出一些具生物亲和亲水特性的活性磁种填料,即在传统的生物填料高分子基材(如聚丙烯)中,混入少量生物亲和物质(如海藻酸钙、淀粉等),亲水性物质(如聚乙烯醇等),磁粉与活性炭(或磁粉与碳酸钙),加入分散润滑剂,搅拌均匀后投入注塑机中,通过填料模具注塑成型,最后将填料经过一充磁机进行充磁,这样所制得生物填料具有很好的生物亲和性和亲水性并带有一永久弱磁场。模拟废水生物处理实验表明:生物亲和亲水活性磁种填料比传统生物填料挂膜启动快 1 ~ 8 倍, $COD_{Cr}$  去除率亦有较大程度提高。

## 3 结论

磁致物理、化学及生物效应在废(污)水生物处理方面具有很好的应用和发展前景,可望较大地提高废(污)水的生物处理效率。由于废(污)水的磁生物反应体系、磁种填料及反应器较复杂,属化

学、化工、环境、生物、电磁学、材料(填料)等多学科交叉领域,其磁效应机制以及磁种生物填料与生物反应器的优化匹配等尚有待于更深入的研究。

### 参考文献

- [1] 柴诚敬,贾绍义,李宗堂,等.[J].化学工业与工程,1999,16(4):245.
- [2] 韦朔海,徐雪青.[J].广州环境科学,2000,15(2):25-28.
- [3] 颜幼平,周为吉,康新宇.[J].环境保护科学,1999,25(8):9-12.
- [4] 陆光立,赵庆祥.[J].城市环境与城市生态,1998,11(2):10-16.
- [5] Yasuzo Sakai, Kazuaki Tani, Fujio Takahashi.[J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1992, 74(6):413.
- [6] Jung Jongtai, Sofer Samir.[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1997, 70(3):299-303.
- [7] Yavuz Hülyka, Celebi Serdar S.[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2000, 26(1):22-27.
- [8] Rao T B M I. Raja, Sonolikar R L, Saheb Pentu S.[J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(21/22):4155-4160.
- [9] 胡晖,高红,贾绍义.[J].磁性材料及器件,2000,31(3):36-41.
- [10] 朱义春,罗爱武,林美强,等.[J].广东工业大学学报,1998,15(2):13-18.
- [11] 曾胜,朱义春.[J].中国给水排水,1999,15(7):11-13.
- [12] 郑必胜,郭祀远,李琳,等.[J].食品与发酵工业,1999,25(1):74-77.
- [13] 陈文纳.[J].广西梧州师范高等专科学校学报,1998,14(3)57-60.
- [14] 王晓玲,邹立壮,王凤阁,等.[J].日用化学工业,1999,(3):15-17.
- [15] Akimoto Yukimi, Fujiwara Yoshihisa, Tanimoto Yoshifumi.[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 326(5/6):383-388.
- [16] 王国全.[J].现代化工,1997,17(12):40-41.
- [17] 王郁,朱润华,李俊杰,等.[J].环境化学,2002,21(5):458-464.
- [18] 王欣宁,黄超云,程江,等.[J].沈阳化工学院学报,2003,17(1):21-24.
- [19] 颜流水,魏洽,史蓉蓉,等.[J].南昌航空工业学院学报,1996,(2):10-15.
- [20] 张军,孙凡,李光林,等.[J].西南农业大学学报,1999,21(2):183-185.
- [21] 马秀玲,陈盛,黄丽梅,等.[J].广州化学,2003,28(1):17-22.
- [22] 汪模辉,邓天龙,廖梦霞.[J].应用化学,2000,17(4):362-365.
- [23] 肖红雨,周万松.[J].中华理疗杂志,1999,22(1):49-51.
- [24] 毛宁,黄彦彦.[J].激光生物学报,1998,7(4):306-309.
- [25] 毛宁,黄彦彦.[J].生物学通报,2000,35(5):6-9.
- [26] 郭银松,黄神买,张敬东.[J].武汉水利电力大学学报,1997,30(3):93-95.
- [27] 王宇新,刘春朝.[J].环境科学,1995,16(3):39-40.
- [28] 王祥三,王平.[J].环境科学与技术,2000,(2)33-36.
- [29] Booker N A, Keir D, Priestley A J, et al.[J]. Water Science and Technology, 1991, 23(7-9):1703-1712.
- [30] 章勇良,卫扬保,杨清香.[J].武汉大学学报,1997,43(6):775-780.
- [31] 刘建荣,吴国庆,牛志卿,等.[J].中国环境科学,1996,16(1):64-67. ■

## 2004 年征订——兄弟刊物介绍

《化工设计通讯》是 1975 年创刊并公开发行的化工科技期刊,由湖南化工医药设计院主办。主要报道化工产品的设计、研究、生产、建设、技改、教学等方面的新工艺、新产品、新材料、新设备、新技术。主要栏目:设计总结、设计技术、生产实践、技术改造、工艺探讨、应用报道、无机化工、石油化工、环保治理、医药、设备、工程项目信息等。

该刊为季刊,大 16 开,单价 8 元,全年 32 元。邮发代号:42-52,可到本单位报刊征订处或当地邮局订购,也可直接与编辑部联系。地址:湖南长沙韶山中路 272 号 邮编:410007。联系人:李金阳;E-mail: hgsjtx@263.net, chcd@public.cs.hn.cn;电话:(0731)5603960。开户行:招行长沙市芙蓉支行 户名:湖南化工医药设计院 账号:833-6880067810001。

《化学工程》是由全国化学工程设计技术中心站主办的,1972 年创刊并公开发行的专业性期刊。宣传化学工程学科的科研、开发成果;推广化学工程设计、生产新技术及经验;交流化学工程信息、工程建设产品;促进科技成果的转化,为设计、生产、科研、教学服务,不断提高化学工程学术与技术水平。开辟栏目:传质分离过程及设备;传热、蒸发、结晶过程及设备;流体动力过程及设备;反应过程及反应器;气、液、固非均相分离过程及设备;粉体工程;环境工程;膜技术;生物化学工程;系统工程;化工热力学;精细化工;设计技术;节能技术;化工技术及应用等。

该刊为双月刊,单价 8 元,全年 48 元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号:52-52,也可与编辑部联系。地址:陕西省西安市太乙路北段 3 号《化学工程》编辑部 邮编:710054。电话:(029)2238189-3429,3430;传真:(029)2234725;E-mail:chem\_eng@chinahualueng.com。

《中国科技成果》由中国科学技术信息研究所主办并公开发行的,主要栏目有本刊特稿、科技管理、科技基础条件、科技中介、创新论坛、创新思维、科技与信息、人物专访(封面故事)、产业解析、投融资论坛、创业导航、行业追踪、财智视界、企业风采、国家科技计划项目、技术项目等。读者对象为政府、企业、科研院所、大专院校的科技管理人员、研发人员、科技投资机构、技术中介机构、图书情报(信息)机构和寻求

新技术项目的其他机构和相关人员。

该刊为半月刊,大 16 开,64 页,全年定价 288 元。邮发代号:2-487,全国各地邮局均可订阅,也可直接通过邮局或银行汇款至该社订阅。地址:北京市复兴路 15 号中国科技成果杂志社 邮编:100038。联系人:任华;电话/传真:(010)68514047;E-mail: csta@csta.org.cn, zgkjcg@wanfangdata.com.cn。开户行:北京市工商银行会城门分理处 户名:中国科技成果杂志社 账号:02000414090144620-58。

《化工中间体》是我国化工中间体及其下游精细化工行业面向生产和市场的专业性刊物。报道国内外化工中间体及精细化工的生产、建设、规划、市场、供求、进出口、价格、科技开发、上下游产品的专家论文、信息发布和产品动态等。读者对象为医药、农药、染料、涂料、颜料、日化、油田、电子等精细与专用化学品,以及聚合物等产品所需的原料、中间体、助剂、添加剂及设备企业等行业的生产商、贸易商和科技开发单位。

该刊为半月刊,大 16 开,全年定价 288 元(含邮费)。地址:北京西城区六铺炕北小街甲 2 号 邮编:100011。联系人:陈长玉,王冬青。电话:010-82032250/51/52-1043;传真:010-82032259/60;E-mail: mag@chemall.com。开户行:中国工商银行北京新街口支行六铺炕分理处 户名:北京朗津网络信息技术有限公司 账号:0200022309006781652。

《新材料产业》是北京新材料发展中心主办的以新材料为主题的综合性月刊。关注新材料产业发展环境,探讨新材料企业成功模式,追踪新材料企业家成长历程,报道市场及技术前沿动态,建立材料业界信息交流平台。栏目设置:产业政策、面对面、产业前沿、封面故事、产业透视、产业资讯、创新科技、创新型企、产业人物、聚焦 500 强、产业投资、会展预告。

该刊为月刊,全年定价 216 元,挂号另加 24 元/年。邮发代号:2-623,全国各地邮局均可订阅,也可随时向杂志社订阅。地址:北京市海淀区学院路邮局 83-112 信箱《新材料产业》杂志社 邮编:100083。联系人:张庆龄,潘辉。电话:010-62341486,62341493 转 2829,2828;E-mail: market@materials.net.cn。开户行:北京市商业银行双秀支行 户名:北京新材料发展中心 账号:03799001201090229-63 行号:75000。