

Progress on Design, Preparation of High Performance Carriers and Their Application of Immobilized Microorganism for Wastewater Treatment

Wei Zheng¹, Lin-cheng Zhou¹, Yan-yan Xu², Zheng-fang Ye³, Yan-feng Li^{1,2*}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Biochemical Engineering and Environmental Technology, Lanzhou University, LZU, Lanzhou, China

²School of Resource and Environment Science, Lanzhou University, LZU, Lanzhou, China

³Department of Environmental Engineering, Institute of Environmental Sciences & Technology, Beijing University, PKU, Beijing, China
Email: liyf@lzu.edu.cn

Abstract: The technology of wastewater treatment based on immobilized microorganism has advantages of high efficient, easily controlled process, low sludge production and excellent impact resistance, which becomes one of the key technologies of water pollution control and treatment. The structure and property of carrier are important factors for immobilized microorganism technology. Design and preparation of high performance carriers becomes hot research field and people pay close attention to. In this paper, the species and property of carries applied in wastewater treatment by immobilized microorganism is described in detail. Design, preparation and application in wastewater treatment by immobilized microorganism of high performance carriers are summarized. The development trend of new materials is discussed.

Keywords: carriers; immobilization; microorganism; wastewater treatment

高性能载体材料的设计与制备及其固定化微生物处理污水研究进展

郑 伟¹, 周林成¹, 徐艳艳², 叶正芳³, 李彦锋^{1,2*}

¹兰州大学 化学化工学院, 兰州大学生物化工及环境技术研究所, 兰州, 中国, 730000

²兰州大学 资源环境学院, 兰州, 中国, 730000

³北京大学 环境科学与工程学院环境工程系, 北京, 中国, 100871

Email: liyf@lzu.edu.cn

摘 要: 固定化微生物技术处理废水具有处理效率高、反应易于控制、污泥产量少、耐冲击性能好、运行成本低等优点, 已成为水体污染控制与治理的关键技术之一。载体材料的结构与性能是影响固定化微生物技术的重要因素, 高性能载体材料的设计与制备已是人们关注的热点研究领域。本文详细介绍了固定化微生物污水处理技术及其所用载体材料的种类与性能, 概述了高性能载体材料的设计与制备及其固定化微生物处理废水的研究进展, 讨论了新型载体材料的发展趋势。

关键词: 载体材料; 固定化; 微生物; 污水处理

1 引言

固定化微生物是指用化学或物理手段将游离微生物活动限制于一定空间区域内, 并使其保持活性且在反复使用后仍具有一定活性, 是基于固定化酶研究而在二十世纪后期发展起来的新技术。与游离微生物相

比, 固定化微生物明显地显示出微生物密度高、代谢增殖快、反应效率高、微生物流失少、产物分离容易、反应过程控制容易等优点^[1]。自 20 世纪 60 年代以来, 固定化微生物技术得到长足发展以来, 其应用研究已先后涉及到医药、食品、化工、环境、能源开发等领域。本文着眼于固定化微生物污水处理技术, 较详细地论述了微生物固定化载体材料的种类及性能, 概述了高性能载体材料设计、制备及应用研究进展。

资助信息: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2008ZX07212-001-04) 和国家“十一·五”支撑计划项目(No. 2006BRD01B03)资助。*通讯作者: 李彦锋

2 固定化微生物载体材料的性能及种类

微生物固定化技术的关键是要选择合适的载体材料,不同的微生物固定化方法需要不同种类的载体,其可适性研究是非常重要的方面。然而,所有微生物固定化载体都应具备如下特点:

1) 应具有足够的稳定性,包括物理、化学和机械的稳定性,应抗水解、耐酸碱、抗氧化和抗紫外线照射,同时,载体应能承受一定的机械压力、耐磨损。

2) 传质性能良好,系统中底物、产物和其他代谢产物应能够自由扩散。

3) 应具有良好的生物相容性和惰性,既不会损伤细胞又不易生物降解。

4) 应具备较大比表面积、良好的形态结构,可以结合足够的生物活性分子,提高生物降解效率,增大容积负荷。

5) 载体材料价廉易得,固定化过程简单易行,投资及运行成本低。

微生物固定化载体的研究开发应是环境材料领域的重要课题之一,可分为无机载体、有机高分子载体和新型功能化载体三大类别。

3 无机载体材料

无机载体材料具有机械强度大、对微生物无毒性、不易被微生物分解、耐酸碱、成本低、寿命长等特征,是一类应用较早并仍在使用的重要载体材料。这类载体大多具有多孔结构,在与微生物接触时可利用吸附作用和电荷效应将微生物固定化;同时,还可容纳不断增殖的微生物以提高微生物容量。常见的无机载体材料主要是砂、玻璃珠、多孔陶瓷、活性炭,无烟煤和沸石等。

蜂窝陶瓷载体是一种多孔性的人工合成无机生物载体。朱华清^[2]等研制的微米级多孔陶瓷材料,其孔

隙率在 40-55%、孔径为 10-50 μm ,具有较高的强度。研究表明,运用该载体材料固定化微生物可具有良好的污染物去除效果和能力,并能在系统长时间搁置并重新启动后,快速恢复起来。

沸石具有良好的吸附及离子交换性能,天然沸石价格低廉且对氨氮具有较高的选择性吸附性能,将沸石吸附与生物法相结合,可有效去除富营养化水体中的氨氮^[3]。作者所在课题组对天然沸石改性及其固定化微生物处理微污染沸石进行了研究^[4,5],将天然沸石改性为 Na 型沸石固定化微生物 B350 时,其用于 SBR 污水处理系统的生物吸附量达 7.586 mg/g,提高了 30%,使其对氨氮的去除效率提高 5%,且出水氨氮的去除率稳定维持在 90%以上^[6]。

活性炭由于具有巨大的比表面积,发达的孔隙结构、稳定的化学性能等特点,在水处理方面作为一种极强的吸附剂发挥着重要作用。在此基础上发展的生物活性炭(BAC)发挥了活性炭的强吸附性能和微生物降解性双重优势,在污水处理中得到应用。相对于陶粒,活性炭作为载体固定化微生物效率更高,生物附着量更大,但其也存在易磨损消耗,成本高的不足^[7]。

无机载体存在密度大、流化耗能高、处理效率低等不足,故轻质多孔、价廉无机材料的研制并经表面改性引入反应性基团,将有利于通过共价结合来提高固定化微生物的稳定性。作者所在课题组正是基于这一思路,制备带有反应性环氧基团或氨基的功能化陶粒载体^[8,9]。所的功能化陶粒比表面积达 $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、为普通陶粒的 7 倍,而密度则是 1.5 g/cm^3 、仅为普通陶粒的 60%,具有质轻、耐冲洗、化学性能稳定等特点,其粗糙表面和大孔结构有利于借助价键结合固定化微生物以提高其耐冲击性^[10]。

4 有机高分子载体材料

Table 1. Comparison for some normal organic carriers

表 1. 几种常用的有机载体材料性能比较

载体	琼脂	海藻酸钙	角叉菜胶	聚丙烯酰胺	PVA-硼酸
压缩强度(kg/cm ²)	0.5	0.8	0.8	1.4	2.75
耐曝气强度	差	一般	一般	好	好
扩散系数(cm ² /s)	75	68	58	60	/
耐生物分解性	差	较差	较差	好	好
对生物毒性	无	无	无	较强	一般
固定的难易	易	易	易	难	较易
成本	便宜	较便宜	贵	贵	便宜

有机高分子载体材料可分为天然高分子载体材料和人工合成有机高分子载体材料。前者包括琼脂、角叉莱胶、海藻酸钙等,后者如聚丙烯酰胺凝胶、聚乙烯醇、光硬化树脂、聚丙烯凝胶等^[11]。表1比较了有关固定化微生物的有机高分子载体及其性能^[12]。

天然高分子载体材料一般对生物无毒、亲和性优良,微生物代谢增殖环境良好,但强度较低、特别在厌氧条件下易被生物分解,寿命短;合成有机高分子载体材料的强度较大、稳定性良好,但对微生物的亲和性较差,用于包埋固定化过程的凝胶类载体传质性能差、耐冲击强度不足,进而影响到固定化微生物的活性与效率。常见的有聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、光固化树脂、聚氨酯泡沫(PUF)等。因此,高性能有机载体的设计与制备研究是非常重要的。

PVA 凝胶因无毒、价廉、抗微生物分解和机械强度高等特点受到重视^[13, 14]。但 PVA 凝胶制备过程中使

用的硼酸交联剂对微生物细胞有毒害作用, PVA 载体在使用过程中又易发生粘连现象,存在包埋颗粒易破碎、传质阻力大、产气上浮及活性丧失大等缺陷^[15, 16]。为了解决 PVA 凝胶过程中产生的毒性或载体稳定性等问题,作者所在课题组在综合考虑 PVA 载体的稳定性、无毒性、以及不同生物反应器适应性的基础上^[17],提出了借助无机致孔剂制孔、循环冷冻-解冻法成型、化学交联制备大孔网状 PVA 泡沫载体的方法^[18],以及借助添加海藻酸钠和无机致孔剂、用挤压法成球后致孔、用化学交联流程来制备大孔网状 PVA 球状载体的方法^[19]。所得新型大孔网状 PVA 泡沫载体和大孔网状 PVA 球状载体(见图 1)集大孔性、反应性和亲水性于一体,可通过载体结合法固定化微生物以免除其活性因中毒而降低的不足。大孔网状 PVA 载体固定化微生物具有耐冲击及传质性能好、微生物负载量大、废水处理效率优异等特点^[20, 21]。

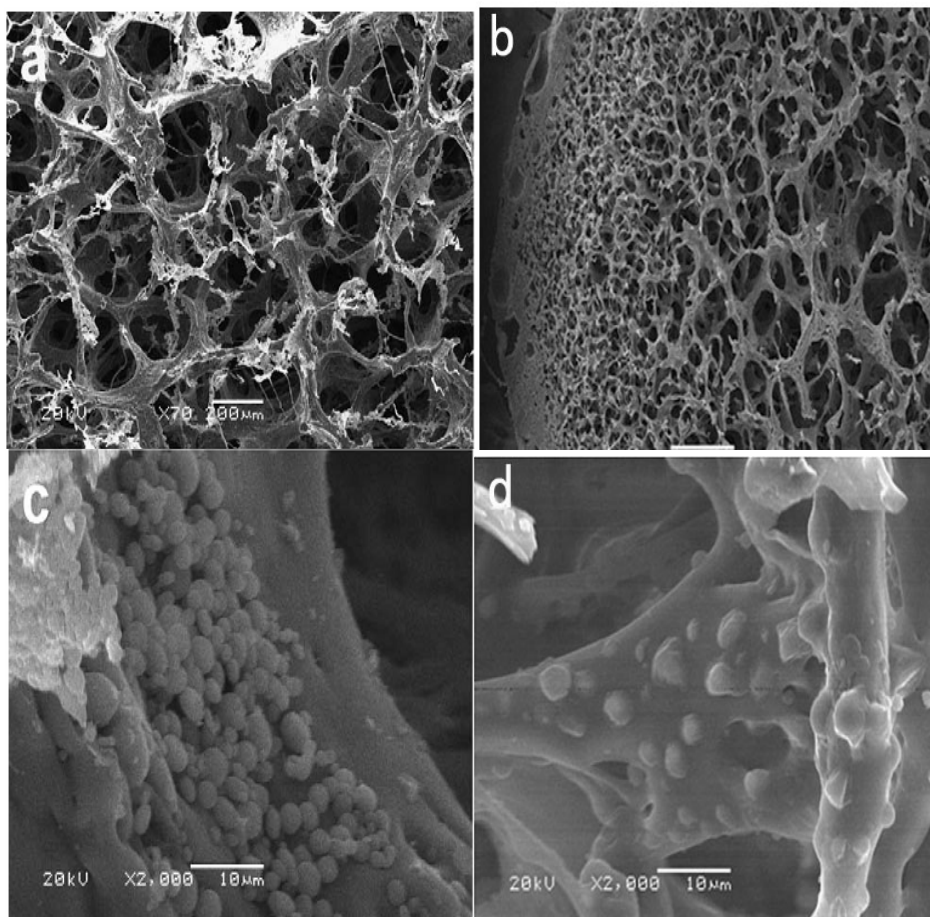


Figure 1. The SEM images macroreticular foam and spherical PVA carriers by crosslinking

a. foam carrier(70×); b. spherical carrier(100×); c. foam carrier immobilized microorganism(2000×); d. spherical carrier immobilized microorganism(2000×)

图 1. 用交联法制得的大孔网状 PVA 泡沫载体与大孔球状 PVA 载体电镜照片

a. 空白网状载体(70×); b. 空白球状载体(100×); c. 固定微生物的网状载体(2000×); d. 固定微生物的球状载体(2000×)

在载体中引入孔结构以改善所得固定化微生物的传质性能和耐冲击性能,借助复合改性和化学交联以提高凝胶类载体材料的机械性能、理化稳定性和生物稳定性,设计与构筑不同的形态结构以适应不同生物反应器,这将有利于克服包埋法固定化细胞的不足,应该是高性能高分子凝胶载体材料的发展方向。

聚氨酯泡沫塑料具有丰富的孔结构,可以为微生物的代谢增殖提供良好的微环境,是一种性能优异的固定化载体,所得固定化微生物的单位体积生物量大。通过改变原料组成、配方比例、合成条件等方法,可以制备不同的硬度、比表面积、孔径分布、开孔率、密度、以及耐化学性和机械强度良好的聚氨酯泡沫载体^[12]。然而,单一的聚氨酯泡沫用作固定化微生物载体时,存在生物相容性和稳定性方面不足^[22],通过聚氨酯泡沫的化学改性将能改善所得载体的微环境以利于弥补其不足。作者所在课题组^[23]用氧化剂对3种不同密度的聚氨酯泡沫体进行化学改性处理,结果表明:改性后泡沫体上的活性羟基、氨基等明显增加,有利于通过载体结合法固定化微生物细胞,其亲水性良好,所得固定化高效微生物的生物负载量高且不易脱落(图2),用于高氨氮废水处理时呈现污染物去除速率快的动力学特征。

作者所在课题组用功能化聚氨酯大孔载体固定化高效微生物,并以所得固定化微生物为核心元件并结合生物环境技术,构筑了固定化微生物-曝气生物滤池系统(I-BAF)^[24]、固定化微生物-曝气生物流化床(ABFB)系列化污水处理新技术^[25, 26]。I-BAF技术处理

高氨氮废水时,其COD、氨氮降解效果显著;ABFB技术用于处理平均值为COD 3450、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 451、挥发酚为177 mg/L的煤气化废水时,其处理出水的COD 57.7、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 0.285、挥发酚0.434mg/L,其运行效果优于曝气生物滤池(BAF)、接触氧化、活性炭流化床,并显示运行稳定、抗冲击负荷强的特点。因聚氨酯载体具有多孔网状结构所致,所固定微生物分别处于载体的不同层面,其摄氧程度的不同可构成好氧、厌氧和兼性菌各自所需的代谢繁殖条件,结果是硝化反硝化同时进行、氨氮和总氮同时下降^[27, 28]。同时,丝状微生物非常活跃,构成的污水处理系统具有处理高浓度焦化废水和高氨氮污水的能力。

依照网孔截陷和载体结合的微生物固定化原理,作者所在课题组开展了聚氨酯复合泡沫载体的设计与制备研究^[29-34],分别得到聚氨酯/纳米氧化硅、聚氨酯/活性炭、聚氨酯/活性碳纤维复合泡沫载体(图3)。所得泡沫载体上活性官能团数量增加、化学与物理稳定性、耐冲击性能及生物相容性良好,采用载体结合法得到的固定化微生物稳定性较强,构成容积负荷较高生物反应器时可用于印染废水、含重金属离子有机污水、高浓度有机污染物、校园综合污水的有效处理。聚氨酯/纳米氧化硅复合泡沫载体固定化微生物已成功用于污水处理工程^[35]。

5 新型功能化载体材料

5.1 磁性载体材料

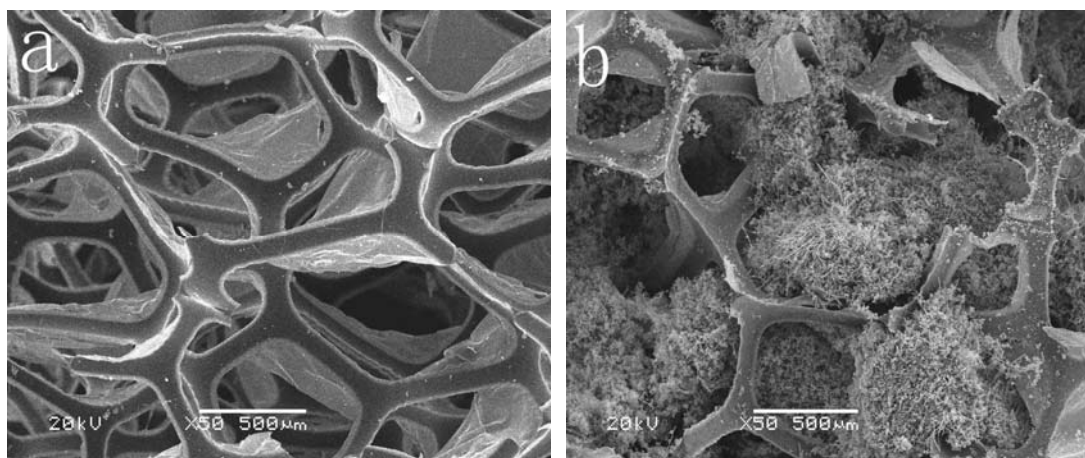


Figure 2. The SEM images of polyurethane foam carriers

a. modified carrier(70×); b. modified carrier immobilized microorganism(50×)

图2. 聚氨酯泡沫载体电镜照片

a. 空白改性载体(50×); b. 改性载体固定化微生物(50×)

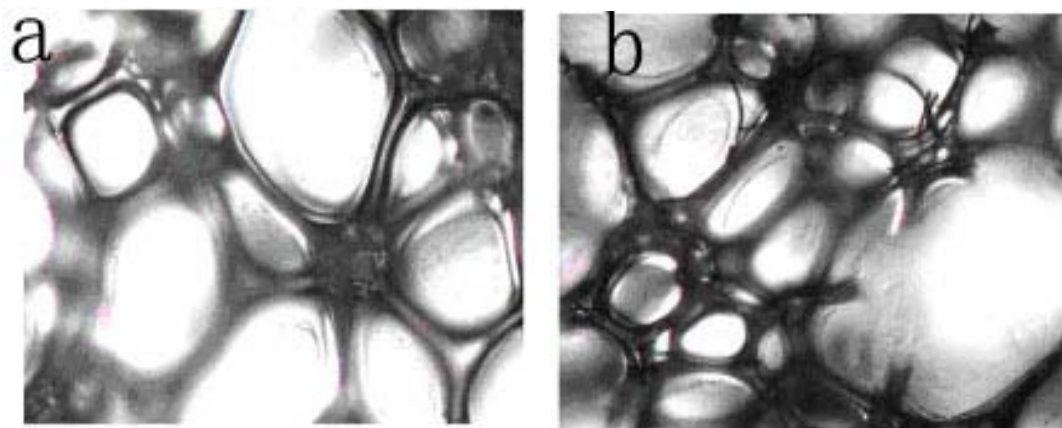


Figure 3. The SEM images of polyurethane foam carriers
a. without activated carbon fiber(25×); b. adding activated carbon fiber (25×)

图 3. 聚氨酯泡沫载体电镜照片

a. 未添加活性炭纤维(25×); b. 添加活性炭纤维(25×)

将微生物与磁体一起包埋或者采用吸附法将微生物固定于具有磁性的载体上可制得磁性载体材料固定化微生物,其特点是在外磁场存在下,磁相响应性强,通过磁力可控制其在处理场中的运动,避免搅拌等操作对微生物和载体材料的破坏,降低对固定化微生物强度的要求。

侯艺等^[36]采用物理、化学吸附法将微生物细菌固定于功能化硅包覆介孔磁性载体材料上,用于处理城市生活污水。在最佳处理条件,污水 COD 去除率可达 82.7%,处理效果远好于单纯菌液和单纯功能化硅

包覆介孔磁性材料。

作者所在课题组^[37, 38]通过原位复合法成功制备出磁性聚氨酯泡沫载体(图 4),其饱和磁化率最高可达 23.84emu/g,在水中 对 磁 场 具 有 明 显 的 响 应 性。通 过 将 所 得 磁 性 聚 氨 酯 泡 沫 载 体 固 定 化 微 生 物 进 行 邻 苯 二 甲 酸 甲 酯 的 降 解 研 究,磁 性 聚 氨 酯 泡 沫 载 体 微 生 物 负 载 量 可 达 57.85mg/g 载体,比普通聚氨酯载体的生物负载量提高 38.8%,研究发现该磁性载体的亲水性能及强度也得到提高,同时载体具有的磁效应有助于刺激菌群良性生长代谢,提高污染物的降解速率。

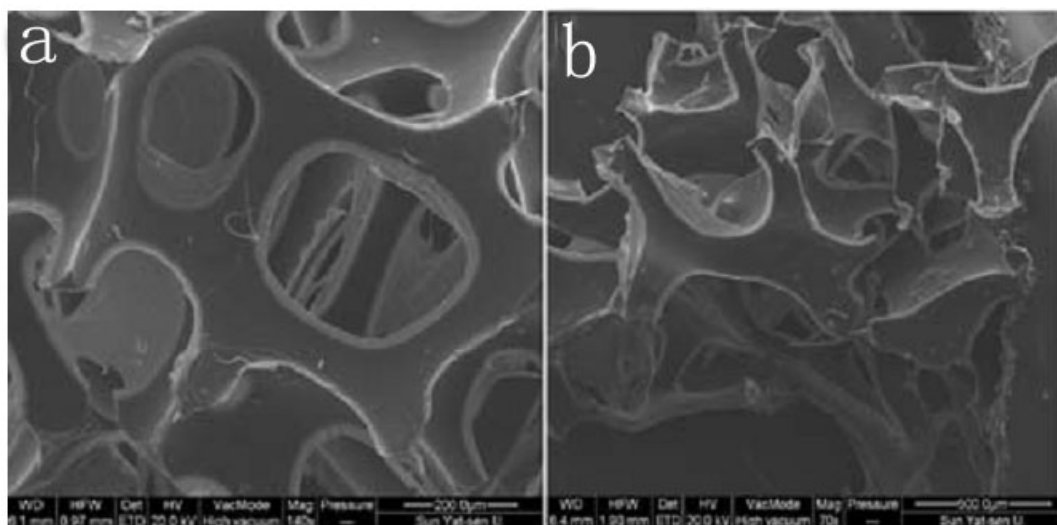


Figure 4. The SEM images of polyurethane foam carriers
a. non-modified carrier(2000×); b. magnetic modified carrier(2000×)

图 4. 聚氨酯泡沫载体电镜照片

a. 未改性的聚氨酯泡沫(2000×); b. 磁性改性后的聚氨酯泡沫(2000×)

5.2 生物缓释载体材料

传统生物填料由于亲水性不够和抗毒性较差,往往在造成微生物挂膜处理速度较慢,生物膜活性以及水处理效率低等缺陷,尤其在处理高浓度有毒难降解物质,这种缺陷更加显著^[39]。目前可生物降解聚合物(Biodegradable polymers, BDPs)作为载体材料的研究非常活跃^[40, 41]。研制专门适用于难降解污染物生物处理、且营养(水可溶性)缓释型的生物膜载体十分必要。海景等^[42]针对有毒抗(难)降解芳香族污染物生物处理时挂膜启动慢、降解速率低的缺陷,在新研制的营养缓释型填料中,添加该类污染物降解时微生物共代谢所需的一级基质,并加入活性炭、蔗渣作为控释剂形成营养缓释型改性填料。结果表明,改性聚乙烯填料具有良好的营养缓释性能;同时,其微生物挂膜速率明显加快,挂膜所需时间缩短了3d;在初始浓度为127mg/L的苯酚降解实验中,苯酚降解速率明显快于传统聚乙烯填料,在降解后的第8小时,改性填料苯酚去除率高达91.7%,比传统聚乙烯填料提高37.7%,脱氨酶活性更是普通填料的2倍以上。

6 展 望

由于载体材料的骨架结构和性能对固定化微生物的固定化效果起着决定性的作用,所以寻找适合固定化微生物的新型载体材料并对具体的固定化过程进行优化是十分重要的。固定化载体的成本及使用寿命是决定其经济可行性的关键,目前所采用载体材料的价格较高、使用寿命较短,限制了固定化微生物技术的推广应用。另一方面,关于载体材料的研究主要集中在有机材料方面,而对无机载体材料和有机/无机复合载体材料研究不够。无机载体材料和有机/无机复合载体材料是两类很有前途的载体材料,应加强这两类材料的研究,以寻求性能稳定、传质好、强度高、使用寿命长、价格便宜的理想载体材料。此外,设计具有特殊结构和性质的载体材料、固定化两种或多种有联系的微生物构成更为复杂的生物转化系统,是一条有意义的研究思路。

References (参考文献)

- [1] Jianlong Wang. Biological Immobilization Technology and Water Pollution Control[M]. Beijing: Science Press, 2002. 1-10(Ch).
王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 1-10.
- [2] Huaqing Zhu, Runhua Liao, Liqiang Liang. Research on the Performance of Porous Ceramics as Support Media for Microbial Immobilization[J]. *China Ceramic Industry*, 2005, 12(6): 22-25(Ch).
朱华清, 廖润华, 梁立强. 多孔陶瓷的微生物固定化性能分析及探讨[J]. 中国陶瓷工业, 2005, 12(6): 22-25.
- [3] Donghui Wen, Xiaoyan Tang, Qianru Ma. Research on the Adsorption Capacity for Ammonium of Natural Zeolite[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, 16(2): 31-34(Ch).
温东辉, 唐孝炎, 马倩如. 天然沸石铵吸附容量研究[J]. 环境科学研究, 2003, 16(2): 31-34.
- [4] Yunxia Wei. Removing Ammonia Nitrogen by Zeolite Combined Microbe Immobilization Technology in SBR[D]. Graduate School of Lanzhou University, 2010(Ch).
魏云霞. 基于沸石吸附-固定化微生物 SBR-SND 脱氮研究[D]. 兰州大学研究生院, 2010.
- [5] Yunxia Wei, Yanfeng Li, Zhengfang Ye, et al. New Technology Progress on Drinking Water Security in Chinese Rural(Ch). Beijing: China WaterPower Press, 2009. 94-98(Ch).
魏云霞, 李彦锋, 叶正芳, 等. 中国农村饮水安全科技新进展[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2009. 94-98.
- [6] Yunxia Wei, Yanfeng Li, Zhengfang Ye. Enhancement of Removal Efficiency of Ammonia Nitrogen in Sequencing Batch Reactor Using Natural Zeolite[J]. *Environmental Earth Science*, 2010, 60(7): 1407-1413.
- [7] Baoan Zhang, Hongwei Zhang, Xuehua Zhang, et al. Development of the Application of Biological Activated Carbon to Water Treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(7): 6-8(Ch).
张宝安, 张宏伟, 张雪花, 等. 生物活性炭技术在水处理中的研究应用进展[J]. 工业水处理, 2008, 28(7): 6-8.
- [8] Yanfeng Li, Lincheng Zhou, Zhengfang Ye, et al. Preparation of Functionalized Ceramisite and Their Immobilized Microorganism Technology on wastewater treatment[P]. ZL 02129972.2, 2004(Ch).
李彦锋, 周林成, 叶正芳, 等. 功能化陶粒载体及其固定化微生物处理废水技术[P]. ZL 02129972.2, 2004.
- [9] Lincheng Zhou, Yanfeng Li, Yingeng Hou, et al. Study on Immobilized Microorganism Based on Microporous Carrier and Its Application to Wastewater Treatment[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2007, 23(6): 531-539(Ch).
周林成, 李彦锋, 侯英凤, 等. 大孔载体固定化微生物处理污水研究[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(6): 531-539.
- [10] Yuanhong Wang, Wenping Cao. Treatment of COD and Ammonia of Municipal Wastewater by Ceramic Biofilm Reactor[J]. *Technology of wastewater treatment*, 2009, 35(7): 67-69(Ch).
王远红, 曹文平. 陶瓷生物膜工艺处理城市污水中 COD 和氨氮[J]. 水处理技术, 2009, 35(7): 67-69.
- [11] Pengcheng Ma, Yanfeng Li, Lincheng Zhou, et al. Research Progresses on Immobilized Microorganism Technologies and Its Application to Wastewater Treatment[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2004. 531-534(Ch).
马鹏程, 李彦锋, 周林成, 等. 固定化微生物技术及其用于废水处理研究进展. 见: 西部开发与可持续发展之环境保护-第九届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集(上册)[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2004. 531-534.
- [12] Zhengfang Ye. Study on Immobilized Microorganism and Its Application to Wastewater Treatment[D]. Graduate School of Lanzhou University, 2002(Ch).
叶正芳. 固定化微生物及其处理废水研究[D]. 兰州大学研究生院, 2002.
- [13] Jianlong Wang, Hanchang Shi. Research Progresses on Immobilized Microorganism Embedded by PVA[J]. *Industrial Microbiology*, 1998, 28(2): 35-39(Ch).
王建龙, 施汉昌. 聚乙烯醇包埋固定化微生物的研究及进展[J]. 工业微生物, 1998, 28(2): 35-39.
- [14] Kang M H, Park J M. Sequential Degradation of Phenol and Cyanide by a Commensal Interaction Between Two

- Microorganisms[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 69(2): 226-230.
- [15] Xuehu Men, Yanfeng Li, Lincheng Zhou. Progress on Preparation and Application on PVA Carrier[J]. *Journal of Gansu Science*, 2004, 16(3): 30-35(Ch).
门学虎, 李彦锋, 周林成. 聚乙烯醇载体的制备及应用研究进展[J]. *甘肃科学学报*, 2004, 16(3): 30-35.
- [16] Xue Bai, Lincheng Zhou, Yanfeng Li, et al. Progress in Preparation of PVA Carriers for Immobilization Microorganism and Application in Wastewater Treatment[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2010, 26(3): 87-91(Ch).
白雪, 周林成, 李彦锋, 等. 聚乙烯醇载体的制备及其固定化微生物处理污水研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2010, 26(3): 87-91.
- [17] Xue Bai. Design and Preparation of Novel Polyvinyl Alcohol Carriers and Application for Wastewater Treatment[D]. Graduate School of Lanzhou University, 2010(Ch).
白雪. 新型聚乙烯醇载体的设计、制备及其固定化污水处理系统的构筑研究[D]. 兰州大学研究生院, 2010.
- [18] Yanfeng Li, Xue Bai, Xuehu Men, et al. Macroporous Carrier Based on Poly(vinyl alcohol) Beads and Its Application[P]. ZL 200810150836.4, 2008(Ch).
李彦锋, 白雪, 门学虎, 等. 大孔网状聚乙烯醇球状载体及其制备[P]. ZL 200810150836.4, 2008.
- [19] Yanfeng Li, Xue Bai, Xuehu Men, et al. Macroporous Carrier Based on Poly(vinyl alcohol) Foam and Its Application[P]. CN: 101363021, 2008(Ch).
李彦锋, 白雪, 门学虎, 等. 大孔网状聚乙烯醇泡沫载体及其制备[P]. CN: 101363021, 2008.
- [20] Xue Bai, Zhengfang Ye, Yanfeng Li, et al. Preparation of Crosslinked Macroporous PVA Foam Carrier for Immobilization of Microorganisms[J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(1): 60-66.
- [21] Xue Bai, Zhengfang Ye, Yanfeng Li, et al. Preparation and Characterization of a Novel Macroporous Immobilized Micro-organism Carrier[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 49(2): 264-270.
- [22] Nakajima-Kambe. T, Shigeno-Akutsu. Y, Nomura. N, et al. Microbial Degradation of Polyurethane, Polyester Polyurethanes and Polyether Polyurethanes[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 51(2): 134-140.
- [23] Yanfeng Li, Guanghui Zhao, Pengcheng Ma. Study on Treating Wastewater Containing Strong Ammonium by Immobilized Microorganism of Modified Carrier[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, 36(7): 2877-2879(Ch).
李彦锋, 赵光辉, 马鹏程. 改性载体固定化微生物处理高氨氮废水的研究[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(7): 2877-2879.
- [24] Zhengfang Ye, Yanfeng Li, Lincheng Zhou, et al. Study on Treating Wastewater Containing Strong Ammonium by Immobilized Efficient Microorganism[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2001. 387-391(Ch).
叶正芳, 李彦锋, 周林成, 等. 固定化高效微生物菌群处理高氨氮工业废水研究. 21 世纪可持续发展之环境保护-第七届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集(下)[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2001. 387-391.
- [25] Zhengfang Ye, Yanfeng Li, Xianzhen Li, et al. Study Oil Coal Gasification Wastewater Treatment with Aerated Biological Fluidized Bed (ABFB) [J]. *China Environmental Sciences*, 2002, 22(1): 32-35(Ch).
叶正芳, 李彦锋, 李贤真, 等. 曝气生物流化床(ABFB)处理煤气化废水的研究[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(1): 32-35.
- [26] Zhengfang Ye, Jinren Ni, Yanfeng Li, et al. Application of Immobilized Microorganism in Efficient Wastewater Treatment and Reuse[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2002, 10(4): 332-337(Ch).
叶正芳, 倪晋仁, 李彦锋, 等. 污水高效处理和资源化的固定化微生物技术研究[J]. *应用基础和工程科学学报*, 2002, 10(4): 332-337.
- [27] Yanfeng Li, Pengcheng Ma, Lincheng Zhou, et al. Study on Treating High COD Wastewater by Immobilized Microorganism Application in Anaerobic-aerobic Combined Process[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2004. 626-629(Ch).
李彦锋, 马鹏程, 周林成. 固定化微生物技术厌氧-好氧组合工艺处理高 COD 废水的研究. 见: 西部开发与可持续发展之环境保护-第九届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集(上册)[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2004. 626-629.
- [28] Yanfeng Li, Liuxiang Yi, Pengcheng Ma, et al. Industrial Wastewater Treatment by the Combination of Chemical Precipitation and Immobilized Microorganism Technologies[J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24(6): 736-744.
- [29] Lincheng Zhou, Yanfeng Li, Xue Bai, et al. Dyeing Wastewater Treatment with Immobilized Microorganism Technology[J]. *Journal of Lanzhou University*, 2008, 44(5): 63-68(Ch).
周林成, 李彦锋, 白雪, 等. 固定化微生物工艺处理印染废水[J]. *兰州大学学报*, 2008, 44(5): 63-68.
- [30] Yanfeng Li, Pengcheng Ma, Lincheng Zhou. Composite Polyurethane Foam Modified by Nano-SiO₂ and Its Preparation and Application[P]. ZL 200310121064.9, 2005(Ch).
李彦锋, 马鹏程, 周林成. 改性纳米 SiO₂ 复合聚氨酯泡沫及其制备方法和应用[P]. ZL 200310121064.9, 2005.
- [31] Lincheng Zhou, Xue Bai, Yanfeng Li. Study on Preparation and Properties of Activated Carbon Fiber/Polyurethane Composite Carriers[J]. *Chemical Bulletin*, 2008, 44(9): 679-684(Ch).
周林成, 白雪, 李彦锋. 活性炭纤维/聚氨酯泡沫复合载体的制备及其性能研究[J]. *化学通报*, 2008, 44(9): 679-684.
- [32] Yanfeng Li, Lincheng Zhou, Shujiang Zhang, et al. Preparation and Application of Carbon Fiber/ Polyurethane Composite Bioactivity Carriers[P]. ZL 200610042685.1, 2006(Ch).
李彦锋, 周林成, 张树江, 等. 碳纤维复合聚氨酯生物活性载体的制备及其应用[P]. ZL 200610042685.1, 2006.
- [33] Yanfeng Li, Lincheng Zhou. Pengcheng Ma, et al. Activated Carbon Composite Hydrophilic Polyurethane Foam Carriers for Immobilized Microorganism[P]. ZL 02141723, 2004(Ch).
李彦锋, 周林成, 马鹏程, 等. 活性炭复合亲水性聚氨酯泡沫微生物固定化载体[P]. ZL 02141723, 2004.
- [34] Lincheng Zhou, Yanfeng Li, Xue Bai, et al. Use of Microorganisms Immobilized on Composite Polyurethane Foam to Remove Cu(II) From Aqueous Solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1-3): 1106-1113.
- [35] Lincheng Zhou, Xue Bai, Yanfeng Li, et al. Immobilization of Micro-Organism on Macroporous Polyurethane Carriers[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(9): 1235-1241.
- [36] Yi Hou, Wen Cheng, Zhenming Li et al. Research on Immobilization of Bacteria on Functional Silicon Covered Mesoporous Magnetic Carriers[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2009, 1: 85-90(Ch).
侯艺, 成文, 李振明, 等. 功能化硅包覆介孔磁性载体固定细菌效果的研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2009, 1: 85-90.
- [37] Taicheng An, Lincheng Zhou, Guiying Li, et al. Preparation and Application of Composite Magnetic Polyurethane Foam Carriers[P]. CN: 101070425, 2007(Ch).
安太成, 周林成, 李桂英, 等. 复合磁性聚氨酯泡沫载体的制备方法及应用[P]. CN: 101070425, 2007.
- [38] Lincheng Zhou, Guiying Li, Taicheng An, et al. Synthesis and Characterization of Novel Magnetic Fe₃O₄/Polyurethane Foam Composite Applied to the Carrier of Immobilized Microorganisms for Wastewater Treatment[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2010, 36(3): 277-288.
- [39] Fan Zhang, Jiang Cheng, Zhuoru Yang, et al. Physical, Chemical and Biological Effects of Magnetism and Its Application to Wastewater Biological Contact Oxidation Degradation[J]. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23(12): 47-50(Ch).
张凡, 程江, 杨卓如, 等. 磁致物理化学生物效应及其在废水生物接触氧化降解中的应用[J]. *现代化工*, 2003, 23(12): 47-50.

- [40] Rabia I, Bencheikh Z, Guettaf H, et al. Scanning Electron Microscopy Study of Chlorosulfonated Styrene-divinylbenzene Macroporous Resins[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 31(2): 149-153.
- [41] Haihong Zhou, Jianlong Wang, Xuan Zhao. Denitrification Using PBS as Carbon Source and Biofilm Supporter: Effect of pH[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(2): 290-293(Ch).
周海红, 王建龙, 赵璇. pH 对以 PBS 为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中硝酸盐的影响[J]. *环境科学*, 2006, 27(2): 290-293.
- [42] Jing Hai, Yong Wen, Pihui Pi, et al. Preparation and Application of Biomass Carrier with Slow Release of Nutrients[J]. *ACTA Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2008, 47(1): 68-71(Ch).
海景, 温勇, 皮丕辉, 等. 营养缓释型生物填料的制备及在废水处理中的应用[J]. *中山大学学报*, 2008, 47(1): 68-71.