

沸石粉基聚氨酯海绵在序批式生物膜反应器中去除氨氮废水性能探究

周晓雅, 王润锴*

上海工程技术大学化学化工学院, 上海

收稿日期: 2022年6月17日; 录用日期: 2022年7月26日; 发布日期: 2022年8月5日

摘要

为了提高氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)的去除率, 本文研究了一种钠型有机改性沸石粉末填充聚氨酯海绵的新型生物膜载体(MBC)。结果表明, 改性生物载体(MBC)的微生物固定量约为未改性聚氨酯海绵(BC)的两倍。填充MBC的序批式生物膜反应器(Z-SBBR)对化学需氧量(COD)的平均去除率比采用BC(S-SBBR)的高8.89%。Z-SBBR对氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)和总氮(TN)的平均去除率比S-SBBR分别提高了5.18%和5.58%, 出水TN和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均浓度分别为19.98 mg/L和13.67 mg/L。Z-SBBR中总磷(TP)的平均出水浓度也比S-SBBR低2.52 mg/L。通过微生物群落结构分析得知, MBC和BC中变形菌(*Proteobacteria*)、拟杆菌(*Bacteroidetes*)和放线菌(*Actinomycetes*)是主要优势菌群, 而MBC中*Proteobacteria*数量较多。MBC不仅显示了更丰富的微生物多样性, 也显示了更多的反硝化细菌。结果显示, 改性后的生物膜载体对氨氮废水的去除性能有所提高。

关键词

改性聚氨酯海绵, 钠型有机改性沸石, 氨氮废水, 序批式生物膜反应器, 微生物群落

Performance of Zeolite Powder-Based Polyurethane Sponges for the Removal of Ammonia Nitrogen from Wastewater in a Sequencing Batch Biofilm Reactor

Xiaoya Zhou, Runkai Wang*

Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Jun. 17th, 2022; accepted: Jul. 26th, 2022; published: Aug. 5th, 2022

*通讯作者。

Abstract

A novel organic sodium-modified zeolite-filled polyurethane sponge biofilm carrier was developed in this study to improve ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) removal efficiency. The results showed that a modified biological carrier (MBC) had approximately twice the amount of microbial fixation compared with an unmodified polyurethane sponge (BC). The average removal rate for chemical oxygen demand in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) using the MBC (the Z-SBBR) was 8.89% higher than in the SBBR using the BC (the S-SBBR). The average removal rates for $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and total nitrogen (TN) of the Z-SBBR were also 5.18% and 5.58% higher than those of using the BC in a sequencing batch biofilm reactor (the S-SBBR), while the average concentrations of effluent TN and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ were 19.98 mg/L and 13.67 mg/L, respectively. The average effluent concentration of total phosphorus in the Z-SBBR was also 2.52 mg/L-lower than in the S-SBBR. By conducting a microbial community structure analysis, *Proteobacteria*, *Bacteroidetes* and *Actinomycetes* were found to be the dominant bacteria in the MBC and BC, while the number of *Proteobacteria* was greater in the MBC. The MBC evidenced not only greater microbial diversity but also more denitrifying bacteria. Accordingly, the modified biofilm carrier had improved $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal performance for ammonia wastewater.

Keywords

Modification of Polyurethane Sponge, Organic Sodium-Modified Zeolite, Ammonia Wastewater, Sequencing Batch Biofilm Reactor (SBBR), Microbial Community

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着工业化进程的加快,城市污水排放量逐年增加。在各种废弃物中,含氮废水的处理是我们迫切需要关注的问题。氮是蛋白质、核酸等含氮物质中不可或缺的元素,是生物圈中最重要的营养物质之一[1]。其主要形态为氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$)、硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)和有机氮[2]。其中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 是水体富营养化的重要指标[3],同时对各种水生生物具有毒性[4]。过量的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 会破坏水生酶的水解反应,也会损害水生生物的组织 and 器官,引起缺氧、昏迷、免疫力下降等症状,导致其生长缓慢。在某些情况下,它甚至可以导致水生生物的大量死亡[5][6]。

以上问题是一个全球性问题。据报道,美国三分之二的沿海河流和海湾受到含氮物质的污染,82%以上的主要河流和85%的湖泊因释放过量的氮而面临富营养化。富氮废水主要包括农田排水、养殖废水、黑水、猪粪浆、煤化工废水、灰水和垃圾渗滤液[7][8][9][10][11]。这些废水的排放是 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的主要来源,如果控制不当,富含氮的废水会造成水质的不利变化,并对人类健康构成重大威胁[12][13]。

幸运的是,随着社会意识的增强,公众对环境保护的认识和要求越来越受到重视。随着时间的推移,人们对各种去除水中氮的技术进行了广泛的研究,包括光电催化[14]、厌氧氨氧化[15]、离子交换[16]、化学沉淀[17]、生物法[18]、空气剥离法[19]、吸附法[20]。目前,污水处理厂主要采用生物法降解氨。这被认为是污水处理厂最经济的氨处理方法。

传统的活性污泥法排泥量大, 污泥龄短, 难以实现高效硝化的要求。然而, 生物膜技术已经能够克服这一缺陷。因此, 该技术越来越多地用于污水处理, 包括生物滴滤器、旋转接触器、生物接触氧化工艺、移动床生物膜反应器和曝气生物膜过滤器[21] [22]。其中, 序批式生物膜反应器(SBBRS)是基于序批式反应器(SBR)并利用微生物对废水进行处理的生物处理工艺[23]。这些新型的污水生物处理装置因其具有生物质多、污泥量少、操作简单灵活、处理效果好等突出优点而得到了广泛的研究和应用[24] [25]。

生物膜的特性是生物膜技术的关键组成部分, 所应用的生物膜的比表面积、亲水性和亲电性等性质影响着污水的处理效率。生物膜载体的比表面积决定了细菌可以生长的表面, 而孔隙度决定了生物膜的厚度和孔隙堵塞[26]。SBBR 的载体包括无机(砂、陶瓷材料和碳纤维)和有机(聚氯乙烯、聚乙烯和聚氨酯)材料[27]。聚氨酯具有松散、比表面积大、与微生物亲和性好、抗微生物降解等特点[28], 是 SBBR 的重要载体材料。它被认为是一种理想的生物膜填料, 不仅因为其粗糙的表面具有很强的微生物附着力, 使其成为活性生物质的良好移动载体, 而且由于其立方体结构可以产生一种独特的溶解氧(DO)梯度, 该梯度跟随聚氨酯泡沫的深度向内, 通过高级同步硝化反硝化(SND), 使载体形成外部好氧状态和内部厌氧状态[28] [29]。

虽然 SBBR 在处理高浓度废水方面已被证明是成功的, 但生物膜的改性有助于进一步提高系统稳定性和工艺能力。迄今为止, 大多数研究都集中在改性聚氨酯的亲水和亲电性能上, 而对改性聚氨酯的比表面积的研究相对较少。沸石具有孔隙率高、比表面积大、吸附性能好、离子交换能力强等优点[30]。它能与环境中的氨进行离子交换, 已广泛应用于废水处理工艺。本研究采用钠型有机改性沸石填充聚氨酯海绵作为新型生物载体[31], 提高了 SBBR 对氨氮废水的去除性能。钠型有机改性沸石不仅改变了自身的孔隙结构, 增强了沸石本身的阳离子交换, 而且增加了聚氨酯海绵的表面粗糙度[29] [32] [33]。本研究以生物载体的生物膜形成、化学需氧量(COD)、氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)去除、总氮(TN)去除、总磷(TP)去除为基础对改性载体进行评价。本研究采用 Illumina MiSeqTM 测序技术, 对改性和未改性载体的微生物群落进行了鉴定, 并对其优势菌株进行了分析[34]。结果表明, 钠型有机改性沸石填充聚氨酯海绵不仅具有较大的微生物固定量, 而且在脱氮除磷方面表现出明显的优势。

2. 材料和方法

2.1. 材料和试剂

实验室级的 SBBR 购自浙江 CathayRIPE 环境工程有限公司, 其主要由有机玻璃制成, 工作容积为 3 L, 直径为 16 cm, 高度为 25 cm。每个生物载体的直径为 $3 \times 3 \times 3$ cm。沸石粉, 纳氏试剂和钼酸铵溶液(纯度 $\geq 98\%$)均购自中国上海阿拉丁试剂有限公司。葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾、过硫酸钾和酒石酸钾钠(纯度 $\geq 98\%$)购自中国国药集团化学试剂有限公司。许多其他未提及的试剂均为分析纯。所有水溶液均使用来自实验室水净化系统($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, Smart-S15UVF)的超纯水制备。同时采用扫描电镜(Sigma 300, Zeiss, 德国)观察表面形貌, 采用光学显微镜(XSP-BM-3CB, BM) [35]观察生物膜的生长。

2.2. 改性生物膜载体的制备

称取 15 g 人造沸石, 加入 1 mol/L 盐酸溶液 100 mL, 浸泡 24 h 后倒去悬浮液, 随后用去离子水将其冲洗至中性, 放置于 105°C 烘箱中干燥。盐酸溶液浸泡可去除杂质, 清除孔隙, 替换部分难溶离子。然后称取适量干燥后的沸石放入氯化钠溶液烧杯中, 于 150 rpm 转速下恒温震荡 24 h 后弃去悬浮液, 随后将其冲洗至中性, 同样在 105°C , 烘箱中干燥 3 h, 制得钠型沸石, 密封保存, 待用。氯化钠物质的量浓度为 1.0 mol/L, 固液比为 15:100, 改性时间为 24 h。在 40 mL 超纯水中, 将钠型沸石与十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)发生反应, 将 0.4 g 的沸石材料加入 0.5 g 的 HDTMA 中。随后在 25°C 恒温, 150 rpm 转

速下震荡 24 h。24 h 后, 悬浮液在 8000 rpm 下离心 15 min, 用 20 mL 的去离子水取代上清液。悬浮液被洗涤三次, pH 约为 8。随后, HDTMA 改性固体在 85℃ 烘箱中干燥 24 h, 形成钠型有机改性沸石[33]。根据已有报道, 季铵盐处理可以增加阳离子交换容量, 改变钠沸石的孔径, 从而辅助 NH_4^+ -N 废水的处理[29] [32] [33]。

沸石粉与海绵交联: 将洗干净干燥后的聚氨酯海绵先浸入聚乙烯亚胺(PEI)水溶液(1 mg/mL)中 10 min, 用去离子水冲洗几次, 以去除残留的化学物质。然后在含异丙醇(IPA) (50%)/ H_2O 的沸石分散液(0.5 mg/mL)中浸入 10 min [36], 沸石分散液超声处理 12 h, 然后用去离子水冲洗至中性。本文将此海绵简称为改性生物载体(MBC), 将未填充沸石的载体简称为生物载体(BC)。

2.3. 合成废水

根据已有研究, 实验室级 SBBR 模拟污水的最佳碳氮比为 11:1 [23]。实验室合成废水[37] COD (以葡萄糖计) = 600 mg/L; NH_4^+ -N 浓度(以氯化铵计) = 100mg/L; TP 浓度(以磷酸二氢钾计) = 15mg/L。溶液中所含微量元素的浓度为 1 ml/L [38]。微量元素组成见表 1 [39]。

Table 1. Composition of trace elements in laboratory synthetic wastewater

表 1. 实验室合成废水微量元素组成

物质	C (mg/L)	物质	C (mg/L)
AlCl_3	0.05	H_3BO_3	0.05
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05	ZnCl_2	0.05
NiCl_2	0.05	CuCl_2	0.03
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.05	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.05

2.4. 序批式生物膜反应器系统及其操作程序

3 个实验室规模的 SBBR 反应器连续运行 31 天, 生物膜载体填充率为 13.5%。活性污泥取自上海市松江区上好佳食品有限公司污水处理厂二沉池。污泥沉降比为 30%, 浓度为 3750 mg/L, 污泥指数为 80。采用沸石粉基聚氨酯海绵生物载体的 SBBR 简称 Z-SBBR, 采用原始聚氨酯海绵生物载体的 SBBR 简称 S-SBBR, 以活性污泥为空白对照的 SBBR 简称 A-SBBR。

同时采用高浓度氨氮废水对其进行了 2 周的驯化。模拟废水储存在 25 L 储水罐中, 废水通过蠕动泵引入反应器, 排水比为 1/2。我们将 SBBR 设置为缺氧 - 好氧阶段, 分别为 6 h 厌氧阶段、14 h 好氧阶段、2 h 沉淀阶段、1 h 进水阶段、1 h 出水阶段, 24 h 为一周期[40]。整个过程中溶解氧(DO)维持在 5 mg/L 左右, 进水流量为 16.67 mL/min。一个周期运行结束后, 再次进水, 开始下个周期的试验。

2.5. 分析方法

本研究对模拟废水中化学需氧量(COD), 氨氮(NH_4^+ -N), 硝态氮(NO_3^- -N), 亚硝态氮(NO_2^- -N), 总氮(TN)以及总磷(TP)等指标进行监测, 均采用国家标准方法(TN: GB 11894-89, TP: GB 11893-89, NH_4^+ -N: HJ 535-2009 等)进行检测。

根据已有研究[41]进行了微生物固定化试验。系统开始运行后, 每天选择一个载体进行烘箱干燥和称重; 结果表明, 载体的重量保持不变。计算公式如下:

$$IRM = m_1/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta x = m_1 - m_0 \quad (2)$$

其中 IRM 为微生物的固定化比(%), Δx 为微生物固定化前后的质量差值(g), m_0 和 m_1 分别为微生物固定化试验前后的生物载体的重量。

2.6. 微生物群落分析

在两个生物膜反应器的不同阶段(第 15 天和第 31 天)收集生物膜样本,并通过高通量测序进行微生物特征分析。测序过程包括以下步骤: 1) 环境样品的 DNA 提取; 2) 聚合酶链式反应; 3) PCR 产物的定量和均质化; 4) MiSeq 数据库建设; 5) MiSeq 测序。使用引物对 338F (5'-actcctacgggaggcagcag3')和 806R (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3')扩增细菌 16S 核糖体核糖核酸(rRNA)基因的高变区(V3-V4)。测序完成后,我们使用 UPARSE 软件,对 OTU 进行聚类以及物种分类分析。群落丰富度指数为 ACE、Chao、Shannon、Simpson 等,均由 motherur 软件计算[42]。以上实验,我们均在中国上海美吉生物有限公司帮助下进行。

3. 结果与讨论

3.1. 微生物固定化分析

为了进一步探索微生物对载体的粘附行为,我们对 SBBR 反应器生物膜载体上的生物量进行了研究。很明显 MBC 的生物量均显著高于 BC。这或许是由于 MBC 的表面改性,导致了粗糙的表面形态的出现。MBC 表面有许多明显的凸起和微孔,这为微生物粘附和厌氧微生物生长提供了良好的支持环境(图 1)。

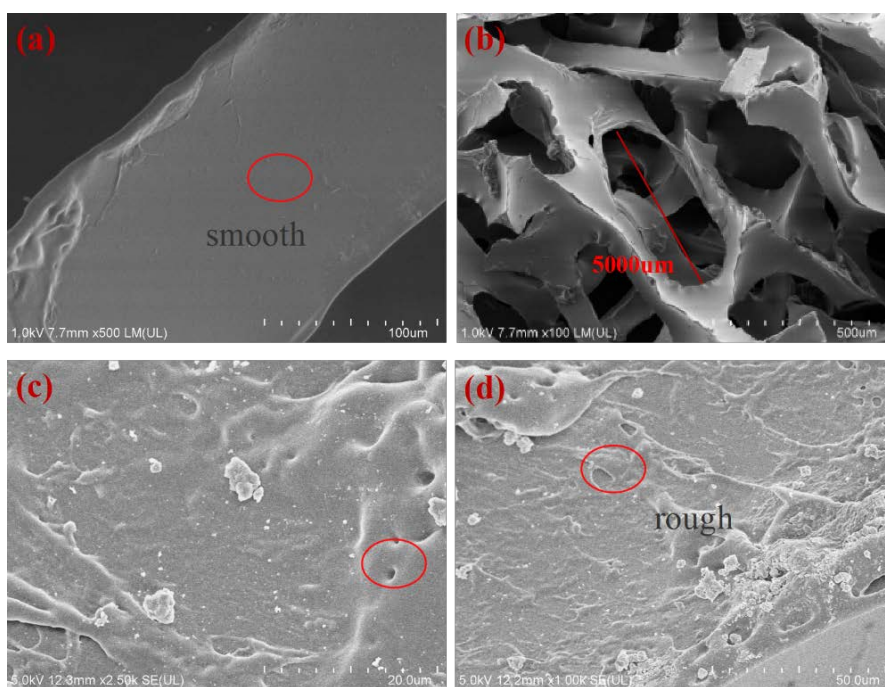


Figure 1. SEM images of BC (a), (b) and MBC (c), (d)

图 1. BC (a), (b)和 MBC (c), (d)的 SEM 图像

如图 2(a)所示,在前 10 天,可以观察到钠型有机改性沸石填料有利于微生物的负载,其积累的生物量明显大于未改性的聚氨酯海绵。随着反应的进行,微生物在两种生物载体上的粘附速度下降[41],而 BC 的微生物生长在第 1~2 天没有明显变化。这可能是因为 BC 需要更多的时间来适应系统的变化,导致 SBBR 反应器的启动过程比改性载体更长。在反应开始时, MBC 上的微生物比 BC 上的生长要好得多。

MBC 在第 6 天达到最大增长率(24.1%), 而 BC 在第 9 天达到最大增长率(21.1%)。10 天后观察到大量生物量, MBC 和 BC 上的微生物固定率分别达到 370%和 190%。同样, BC 和 MBC 的质量差异间接证实了这些结果。MBC 在第 5~6 天的质量差最大, 为 0.16 g, 而 MBC 在第 9 天的质量差最大, 为 0.12 g。

如图 2(b)所示, 利用光学显微镜可以清楚地观察到生物膜厚度的增加, 并且由于聚氨酯海绵的多孔结构, 微生物在培养过程中不断附着在生物膜上。此外, MBC 的表面变得粗糙。同时, 生物膜厚度的增加有利于生物膜载体内部缺氧环境的形成, 间接促进了 SND 过程和氮的去除。MBC 和 BC 的生物膜厚度差异也可能影响 SBBR 反应器的去除效率。这些结果表明, MBC 具有较强的微生物附着能力, 加速生物膜的形成, 缩短启动周期, 为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除提供良好的支持。

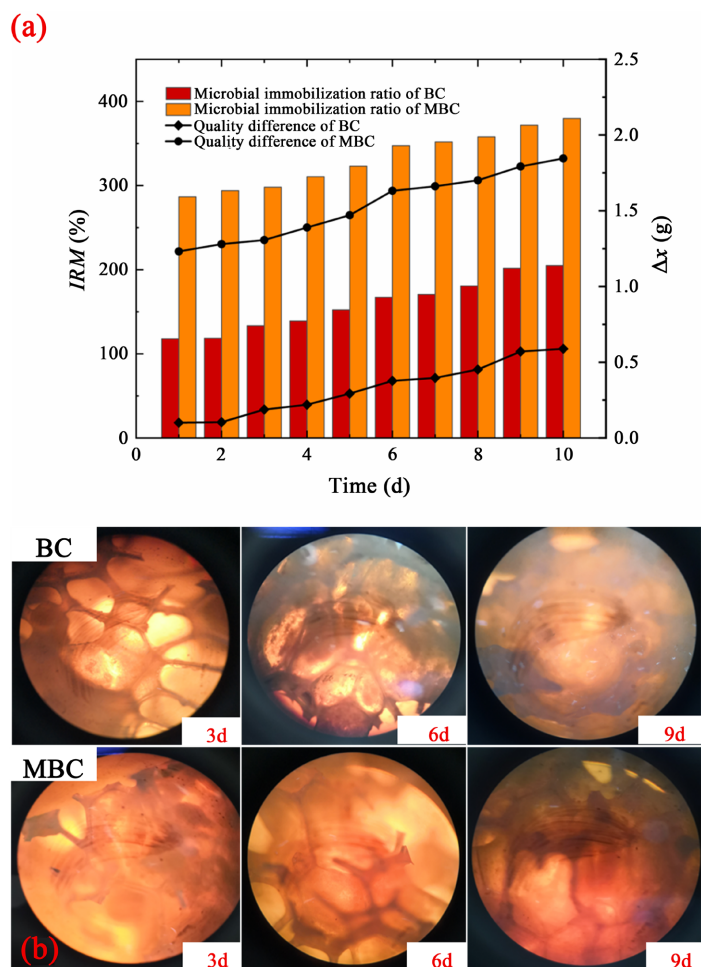


Figure 2. Microbial immobilization and the quality differences of BC and MBC in different time periods (a); biofilm growth of MBC and BC in different time periods (b)

图 2. 微生物固定化和不同时期 BC、MBC 质量差异(a)以及 MBC 和 BC 在不同时间段的生物膜生长(b)

3.2. 三种序批式生物膜反应器的去除性能

3.2.1. 化学需氧量的去除

S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 在碳氮比为 11:1 的情况下运行 31 天。S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 在运行阶段对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除性能如图 3 和图 4 所示。

如图 3 所示, 在反应的前 5 天, S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 的平均出水浓度和 COD 去除率分别

为 284.08 mg/L、229.68 mg/L 和 213.84 mg/L 和 63.57%、70.55%和 72.58%。随着反应时间的增加, 各反应器系统的出水 COD 浓度随之降低。S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 在第 17 天的出水浓度和 COD 去除率分别为 129.6 mg/L、57.6 mg/L 和 50.4 mg/L 和 92.6%、70.55%和 93.5%。从第 5 天到第 17 天, 微生物生长缓慢, 生物膜经历了一个不断脱落和生长的过程。Z-SBBR 的 COD 去除率趋势与 S-SBBR 和 A-SBBR 不同。特别是在 Z-SBBR 中, COD 的去除性能表现出稳定的上升趋势, 而在 S-SBBR 中则表现出更大的挥发性和不稳定性。在反应器运行的后半段, 所有反应器的生物膜生长趋于稳定。在 18~31 d, S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 的平均出水浓度和 COD 去除率分别为 221.93 mg/L、120.76 mg/L 和 224.54 mg/L, 71.55%、84.52%和 71.21%。值得注意的是, 与 S-SBBR 和 Z-SBBR 相比, A-SBBR 在整个运行阶段都非常不稳定, 推测可能会出现污泥膨胀。在整个运行期间, S-SBBR 和 Z-SBBR 的平均出水浓度和 COD 去除率分别为 191.46 mg/L 和 122.17 mg/L, 75.45%和 84.34% [43]。在整个操作过程中, Z-SBBR 对 COD 的去除率明显高于 S-SBBR。这可能是由于填充钠型有机改性沸石粉体改变了聚氨酯海绵的粗糙度, 增加了微生物的生长, 从而提高了有机物的去除。

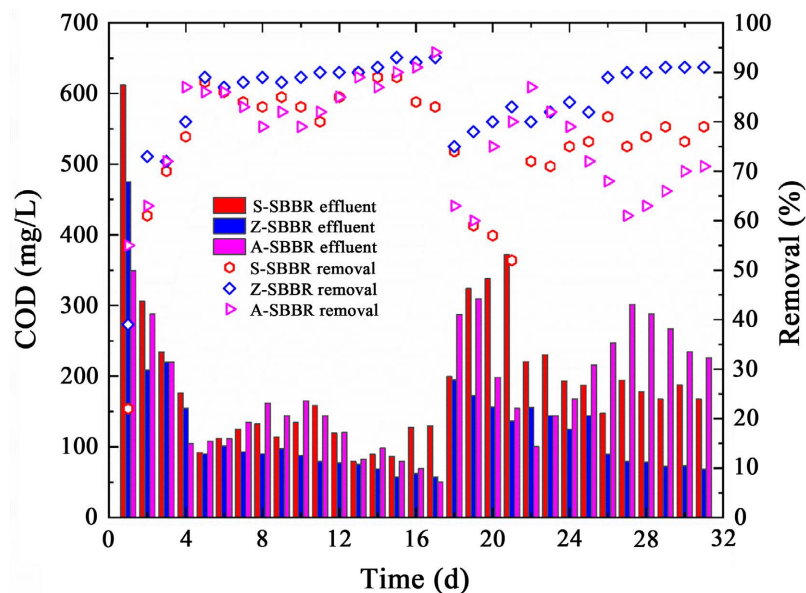


Figure 3. Removal performances of COD in S-SBBR, Z-SBBR and A-SBBR
图 3. S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 对 COD 的去除性能

3.2.2. 氮的去除

S-SBBR 脱氮性能如图 4(a)所示。对 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率在前 17 d 波动较大。脱氮效果在第 17 天时最差, 但随后恢复。出水 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度分别为 25.57 mg/L 和 18.29 mg/L, S-SBBR 对 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别为 74.44%和 89.98%。在反应器运行初期(前 7 天), Z-SBBR 中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度明显低于 S-SBBR。作者推测这可能是由于沸石本身的改性, 提高了其阳离子交换容量, 增强了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附性能。

同样, 与 S-SBBR 相比, Z-SBBR 的脱氮性能略有提高。虽然该反应器对 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率与 S-SBBR 反应器相似, 但随着反应时间的推移, 其稳定性优于 S-SBBR 反应器。Z-SBBR 出水 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度分别为 19.98 mg/L、13.67 mg/L, TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别为 80.02%、95.16%。值得注意的是, 两个反应器出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度之和小于好氧阶段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度(图 4(a)和图 4(b)), 表明 SND 工艺可以在好氧条件下去除氮。因此, TN 主要通过硝化、反硝化和 SND 去除[44]。在这里, 硝酸盐作为电

子受体, 在厌氧阶段进行反硝化。NO₂⁻-N 在 S-SBBR 中更容易积累, 其浓度比 Z-SBBR 高约 1.0 mg/L。硝态氮的积累可抑制微生物的生长和代谢。结果表明, Z-SBBR 对 TN 和 NH₄⁺-N 的平均去除率分别比 S-SBBR 高 5.58% 和 5.18%。作者推测, 造成这一结果的原因可能是沸石粉能够进入聚氨酯海绵的空隙, 从而提高了海绵的比表面积, 促进了更多的反硝化细菌(DNB)的粘附。

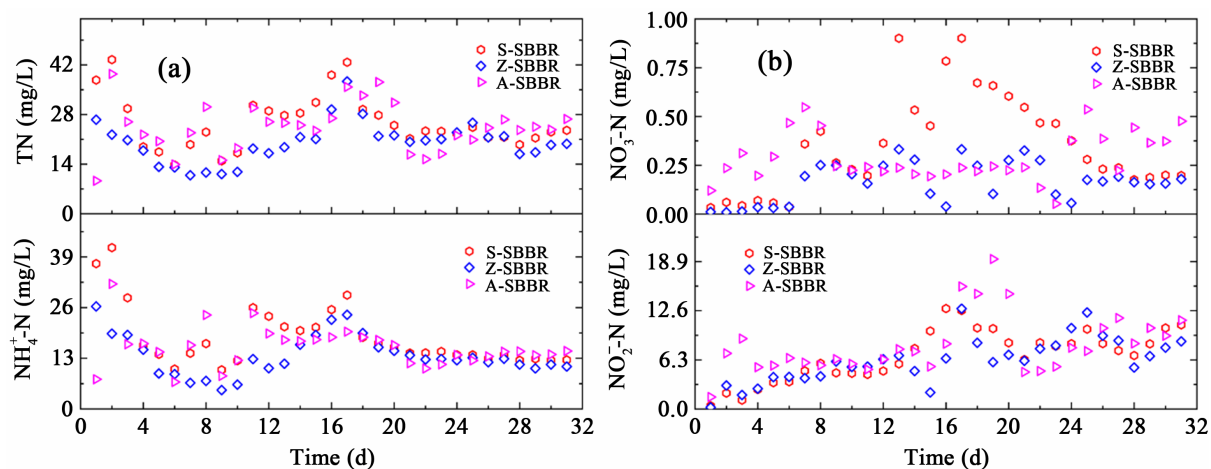


Figure 4. Removal performances of nitrogen in S-SBBR, Z-SBBR and A-SBBR (a: TN and NH₄⁺-N; b: NO₃⁻-N and NO₂⁻-N)

图 4. S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 对氮的去除性能(a: 总氮和氨氮; b: 硝态氮和亚硝态氮)

3.2.3. 磷的去除

图 5(a)总结了 TP 在运行期间的移除性能。微生物在厌氧阶段释放磷, 在好氧阶段吸收磷。在此期间, 反硝化细菌(DNB)以厌氧发酵产物为碳源, 在厌氧条件下为 NH₄⁺-N 废水中的硝酸提供氧气, 从而将硝酸盐还原为分子氮。由图 5(a)可知, S-SBBR 和 Z-SBBR 的平均出水 TP 浓度分别为 6.08 mg/L 和 3.56 mg/L。Z-SBBR 的最低 TP 浓度甚至达到 0.5 mg/L。与 S-SBBR 相比, Z-SBBR 对 TP 的去除效率有所提高。值得注意的是, 在 A-SBBR 中, 总磷的去除率也相当高, 出水平均总磷浓度为 4.77 mg/L。造成这种情况的原因可能是, 在反应堆正式运行之前, 微生物已经在相同的实验浓度条件下驯化, 这种可能性或许值得探索。通常认为 TP 的去除率受聚磷生物(PAOs)和聚糖生物竞争的影响。由于 DNB 和 PAOs 在厌氧阶段争夺碳源, NO₃⁻-N 可以抑制厌氧阶段 TP 的释放效率和聚羟基烷烃的存储[45]。然而, 从第 11 天到第 13 天, 随着 NO₃⁻-N 在 Z-SBBR 中积累, TP 的去除行为没有恶化, 在厌氧阶段没有显著的磷释放。S-SBBR 表现出不同的行为, 这可能与反硝化 PAOs 的富集有关。

浊度被认为是废水回用中实验样品相对透明度的一个考虑指标[46]。在反应过程中, 顺便监测了三个反应器的浊度变化(图 5(b))。在各反应器中, Z-SBBR 的浊度去除效果最好。浊度波动较大的 A-SBBR 区最差。在氨浓度较高的情况下, 没有生物膜载体的系统稳定性较弱。生物膜反应器浊度波动小的原因可能是该系统稳定性较高, 微生物大部分固定在载体上, 减少了悬浮物的生成。同时, 由于环境影响小, 污泥不易发生丝状膨胀。此外, 我们发现 Z-SBBR 的浊度比 S-SBBR 低, 这可能是由于其微生物生长速度较高, 悬浮物通过生物膜时会被生物膜部分吸收。此外, 在生物膜的生长过程中产生胞外聚合物(EPS)。它们可以絮凝和悬浮污染物, 进一步降低浊度和稳定生物膜反应器。特别是大量的 EPS 可以附着在生物膜的外层, 具有很强的吸附能力。我们之前关于微生物固定化的实验间接地为这个猜想提供了证据。

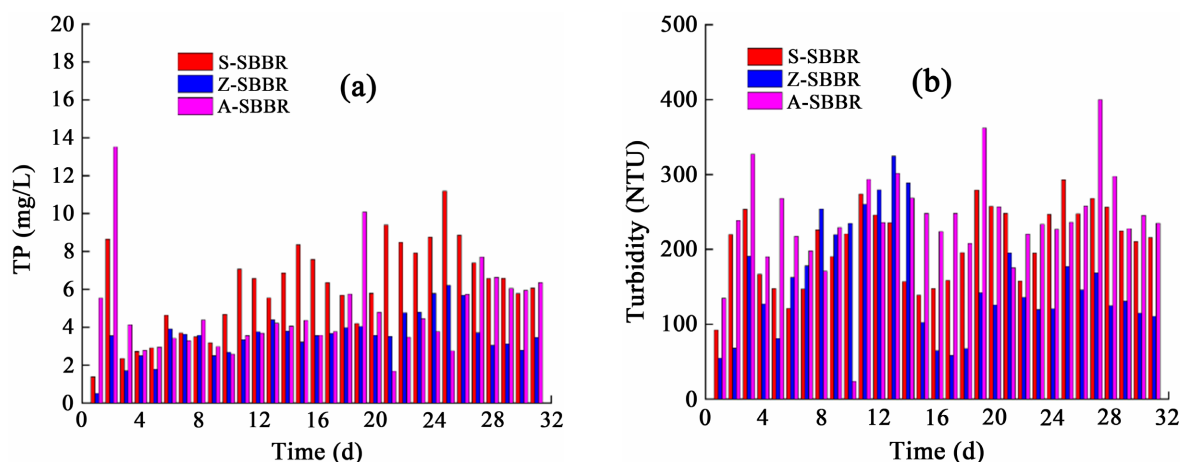


Figure 5. Removal performances of TP in S-SBBR, Z-SBBR and A-SBBR (a); Removal performances of turbidity in S-SBBR, Z-SBBR and A-SBBR (b)

图 5. S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 对 TP 的去除性能 (a); S-SBBR、Z-SBBR 和 A-SBBR 对浊度的去除性能 (b)

3.3. 微生物群落分析

生物膜载体内的微生物群落是影响反应器性能的主要因素[47],不同的生物膜载体会导致不同程度的生物多样性。我们分别从两个生物膜反应器中选取不同时间段(15 和 31 天)的生物膜样品,分别命名为 BC: D15A 和 D31A, MBC: D15B 和 D31B。然后,我们使用 16S rRNA 高通量测序对这些基因进行了分析。如表 2 所示,我们从 4 个样本中分别获得了 45976、52441、55617 和 58373 条合格序列,覆盖率超过 97%。结果表明,4 个样品中大部分细菌 16S rRNA 序列都存在,构建的序列文库反映了微生物群落的多样性。基于这些有效读数,我们观测到了 416, 499, 530, 543 个 OTUs,并对 alpha 多样性进行了统计分析(使用 Shannon、Chao1 和 Simpson 指数),以评估整个微生物群落的内部复杂性[23]。Shannon 指数常被用来估计样品的微生物多样性,该实例的结果表明 MBC 的生物多样性高于 BC。常用 ACE 和 Chao1 指数评价微生物种类总数。第 15 天, MBC 生物膜的 ACE 和 Chao1 指数分别为 410 和 433。BC 的分别为 328 和 339,说明沸石粉改性增加了聚氨酯海绵中的物种总数。Simpson alpha 多样性指数用于衡量物种丰富度和相对丰富度。在生物膜反应后期(第 31 天), BC 和 MBC 的 Simpson 指数分别为 0.081 和 0.137。这说明 MBC 具有较高的物种多样性。Shannon、Chao1 和 Simpson 指数显示,生物膜样品的生物多样性从第 15 天到第 31 天呈上升趋势,与反应器系统过程一致。

Table 2. Biodiversity evaluation of BC and MBC at different time points (A: BC, B: MBC)

表 2. 不同时间段的 BC 和 MBC 的微生物多样性评价(其中 A 代表 BC, B 代表 MBC)

Sample	Sequence number	OTU number	Shannon index	ACE	Sample	Sequence number	OTU number
D15A	45,976	416.39	2.390	328.031	D31A	55,617	530.07
D15B	52,441	499.89	2.843	410.318	D31B	58,373	543
				422.168			

3.3.1. 门水平多样性分析

从两个反应器的 4 个 BC 和 MBC 生物膜样品中,共鉴定出 7 门 20 属。如图 6 所示,放线菌

(*Actinobacteria*)、变形菌门(*Proteobacteria*)和拟杆菌门(*Bacteroides*)是 BC 和 MBC 中的主要细菌,这在之前的许多研究中已经被确定[48] [49]。这三种细菌与硝化反硝化有关,包括多种厌氧、好氧和兼性细菌,它们可以降解各种有机和无机污染物。拟杆菌是一种化学异养菌,能有效降解污水中难降解有机物。部分放线菌也具有异养硝化能力,变形菌可以参与微生物脱氮系统的反硝化过程。因此,它们在污水处理中广泛存在。此外,厚壁菌门是两种生物膜载体的主要门。变形菌门和拟杆菌门都是革兰氏阴性菌,它们的表面主要由脂多糖组成,这使得它们很容易附着在生物载体的表面[50]。变形菌门(*Proteobacteria*)在 BC 中的分布从第 15 天到第 31 天呈下降趋势(D15A: 27.14%, D31A: 8.05%),而拟杆菌门(D15A: 4.87%, D31A: 21.99%)和放线菌门(D15A: 38.85%, D31A: 49.65%)的分布则呈下降趋势。15~31 d, MBC 中变形菌门(D15B: 62.29%, D31B: 29.51%)和放线菌门(D15B: 17.78%, D31B: 13.99%)的分布呈下降趋势,拟杆菌门(D15B: 0.63%, D31B: 27.35%)和厚壁菌门(D15B: 15.12%, D31B: 25.42%)的分布呈上升趋势。变形杆菌在 MBC 中的分布显著大于 BC (D15A: 27.14%, D15B: 62.29%; D31A: 8.05%, D31B: 29.51%),第 15 天和第 31 天的差异分别为 35.15%和 21.46%,表明 MBC 脱氮效果较好。

我们推测 *Proteobacteria* 在操作时间的后半段下降可能与微生物在生物膜载体内早期生长较好有关。此时厌氧菌在生物膜载体中的生长量达到饱和,脱氮性能达到稳定状态。变形菌在 MBC 中的生长趋势与反应器系统的脱氮性能一致。在前期, *Proteobacteria* 的大量存在使得反硝化性能有了明显的提高,而在后期,微生物的稳定生长使得反硝化反应整体上趋于稳定。此外,我们还在 BC 和 MBC 中发现了脱硫菌门(*Desulfobacteria*) (D15A: 0.14%, D15B: 0.05%; D31A: 1.14%, D31B: 0.53%)和绿弯菌门(*Chloroflexi*) (D15A: 1.32%, D15B: 0.06%; D31A: 0.13%, D31B: 0.18%),但数量分布较少。因此,变形菌门(*Proteobacteria*)和拟杆菌门(*Bacteroidetes*)成为 MBC 的优势菌门,具有良好的脱氮性能。

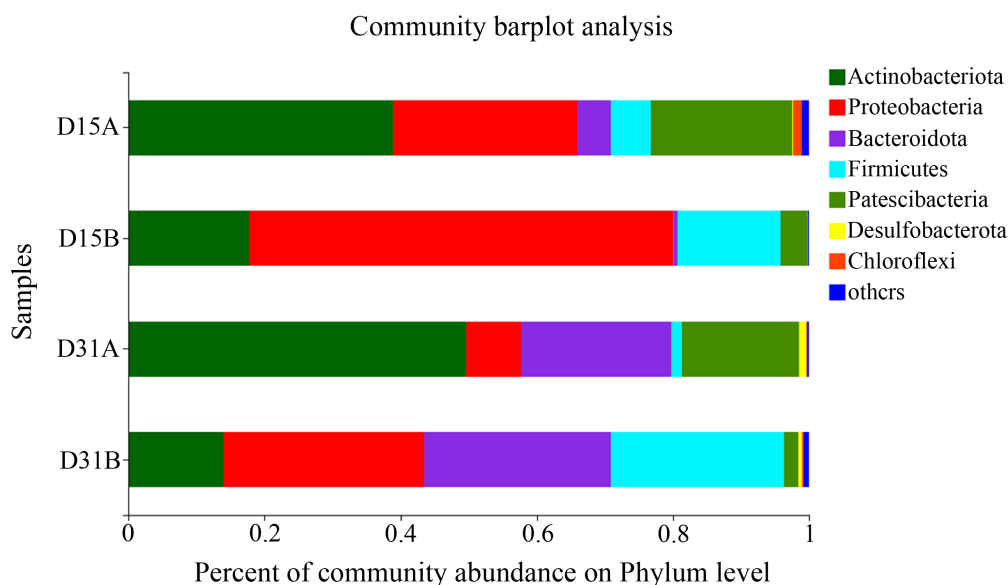


Figure 6. Analysis of phylum level diversity of microbial communities

图 6. 微生物群落门水平多样性分析

3.3.2. 微生物群落中主要功能属

在属水平上进行分析,可以更深入地了解群落在微生物生态系统中的功能,如图 7 所示。许多序列在属水平上仍未分类,包括未分类的酵母菌属(*unclassified Saccharimonadales*)、未分类的棕榈属(*unclassified Paludibacteraceae*)和未分类的拟杆菌属(*norank Bacteroidales*)。这表明,在 BC 和 MBC 中,

许多分类群仍然是未知的。许多细菌属已被鉴定为 BC 和 MBC 的优势菌属, 例如拉乌尔菌属(*Raoultella*) (D15A: 21.89%, D15B: 55.77%; D31A: 2.21%, D31B: 10.70%)、丙酸熔岩菌属(*Propioniciclava*) (D15A: 32.78%, D15B: 10.14%; D31A: 23.18%, D31B: 5.67%)、未分类酵母属(*unclassified Saccharimonadales*) (D15A: 19.21%, D15B: 3.62%; D31A: 16.52%, D31B: 1.11%) 和雷尼埃拉菌属(*Raineyella*) (D15A: 4.73%, D15B: 5.44%; D31A: 3.03%, D31B: 3.13%) 等。

生物脱氮作用包括硝化作用和反硝化作用。一般认为, 反硝化是脱氮系统中最关键的步骤。虽然反硝化细菌在以往的研究中没有严格的定义, 但假单胞菌属(*Pseudomonas*)、产碱杆菌属(*Alkaligenes*) 和克雷伯氏菌属(*Klebsiella*) 都有将硝酸盐或亚硝酸盐还原为分子氮的能力。拉乌尔菌属最初是克雷伯氏菌的一名成员, 后来更名为拉乌尔菌, 这是一种需氧革兰氏阴性菌。它可以用氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐作为其唯一的氮源生长, 具有异养硝化和有氧反硝化能力, 这在之前的研究中报道过[51]。我们发现, MBC 中的拉乌尔菌属明显高于 BC, 这使其脱氮性能更好。我们还发现了一种杆状革兰氏阴性菌, 命名为鞘孢杆菌(*Sphingobacteriia*) (D15A: 2.20%, D15B: 3.84%; D31A: 1.01%, D31B: 3.62%), 是参与去除 COD 和氮的主要微生物[52]。

除上述菌群外, 我们还在 BC 和 MBC 中发现了少量的双歧杆菌(*Bifidobacteria*) 和克雷伯氏菌(*Klebsiella*), 它们也参与了反应的硝化和反硝化过程。在 MBC 中, 我们清楚地观察到乳球菌和葡萄球菌的存在。这些都与脱氮除磷过程密切相关。乳球菌属于乳球菌属。生产的乳酸具有较高的反硝化潜力和快速的反硝化速率, 同时对有机物的利用效率也较高。葡萄糖酸乙酯(*Gluconacetobater*) 属于变形杆菌中的红螺旋菌(*Rhodospirillales*), 可以利用乙醇、葡萄糖和乙酸盐作为碳源。能够快速响应反硝化过程, 实现亚硝酸盐的稳定高效积累和高效脱氮除磷。这与含 MBC 反应器具有良好的除磷能力的结果一致。

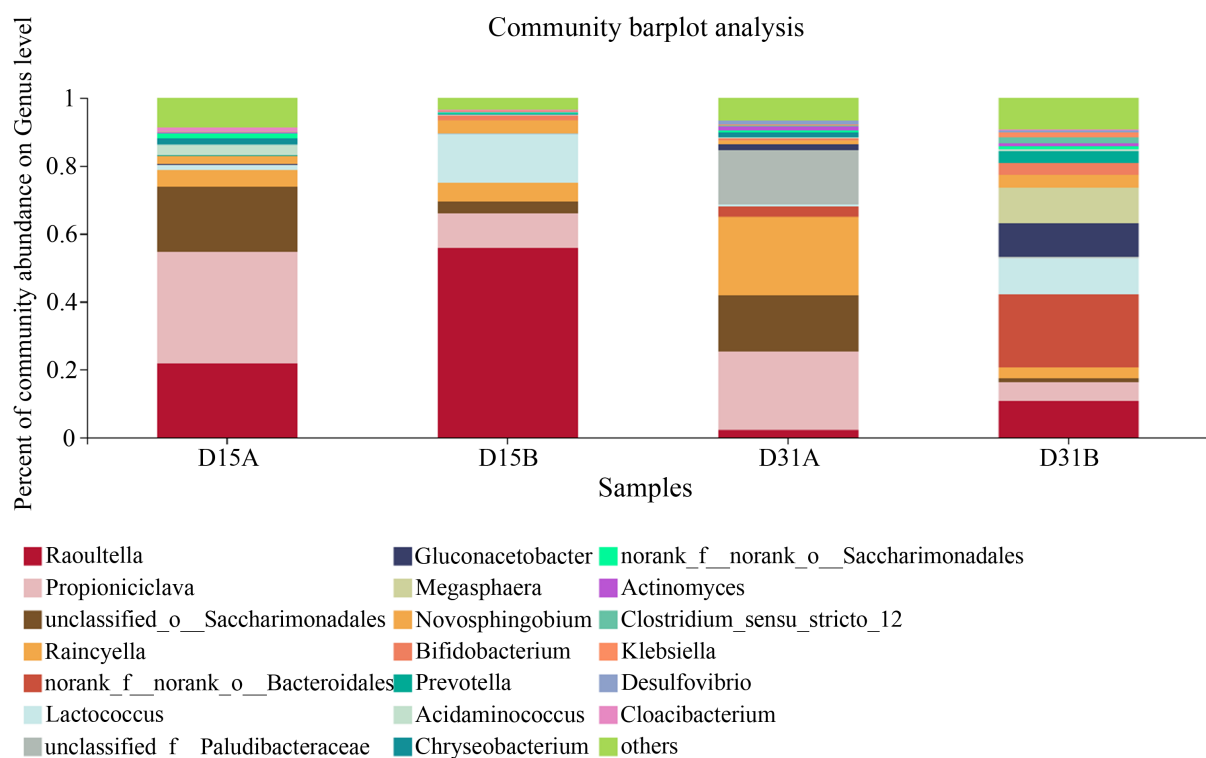


Figure 7. Main functional microorganisms at genus level in BC and MBC

图 7. BC 和 MBC 属水平上的主要功能微生物

我们还通过可视化圈图(图 8)确定了优势种在每个样本中的比例以及不同样本之间的分布。结果发现, MBC 中伽马变形菌(*Gammaproteobacteria*) (D15A: 23%, D15B: 57%; D31A: 4.2%, D31B: 15%)、杆菌(*Bacilli*) (D15A: 5.7%, D15B: 53%; D31A: 1.8%, D31B: 39%)和阿尔法变形菌(*Alphaproteobacteria*) (D15A: 15%, D15B: 17%; D31A: 15%, D31B: 53%)的分布明显高于 BC, 这些细菌在除氮过程中均起着重要作用。伽马变形菌可以进行脱氮和除磷, 扮演关键作用的有机降解物和碳的循环、氮、硫等元素, 也在除氮方面发挥重要作用, 污水处理有明显的优势[53]。杆菌对氨氮、亚硝酸盐等物质有较优异的降解效果, 其对有机污染的分解作用较强。阿尔法变形菌可以将亚硝酸盐氧化为硝酸盐, 具有良好的硝化能力。这些也被发现是其他反硝化系统中的主要反硝化菌群[53] [54]。这一结果与两种反应堆系统的运行过程相一致。结果表明, MBC 中不仅微生物群落多样性较丰富, 而且反硝化细菌数量也较多。

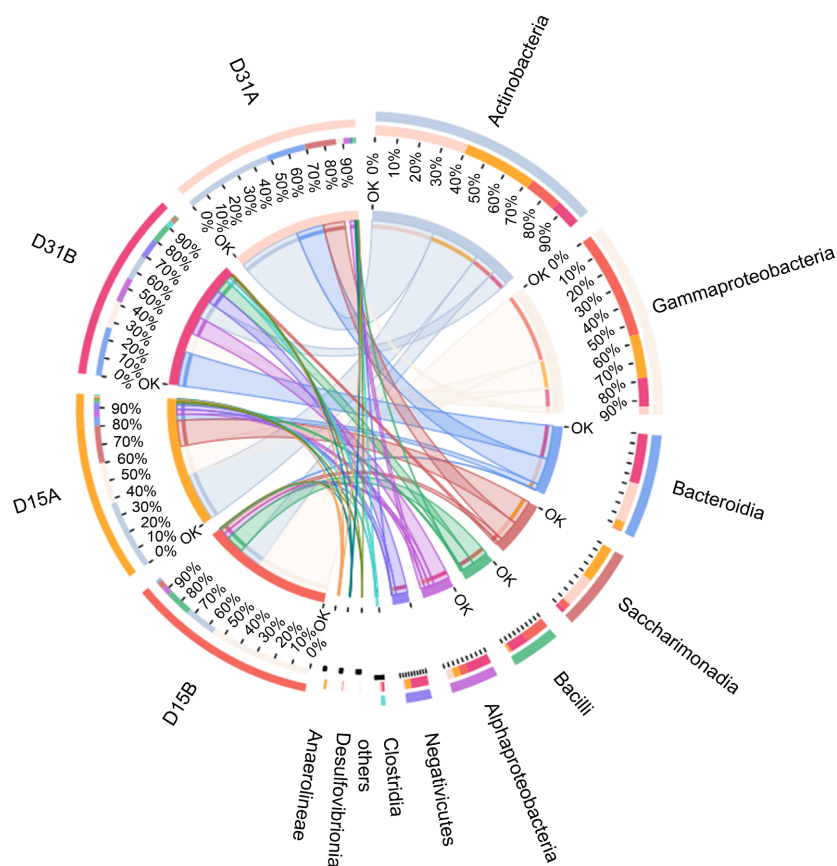


Figure 8. Relationship between samples and species in BC and MBC

图 8. BC 和 MBC 样品与物种的关系

4. 结论

综上所述, 本文采用钠型有机改性沸石填充聚氨酯海绵处理 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水。评估了 SBBR 对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的微生物固定化和去除性能。结果表明, MBC 的微生物固定能力约为 BC 的两倍, Z-SBBR 的平均 COD 去除率比 S-SBBR 高 8.89%。Z-SBBR 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 的去除率分别比 S-SBBR 高 5.18% 和 5.58%, 对磷的去除也表现出优势。微生物群落分析表明, MBC 不仅具有丰富的微生物多样性, 而且具有较多的反硝化细菌。总而言之, 钠型有机改性沸石粉体改性填充聚氨酯海绵能够有效提高氨氮废水的去除性能。

基金项目

本研究得到了上海工程技术大学土壤协同创新中心的技术支持和上海市扬帆计划项目[No. 17YF1407200]的资金支持。

参考文献

- [1] Winkler, M.K. and Straka, L. (2019) New Directions in Biological Nitrogen Removal and Recovery from Wastewater. *Current Opinion in Biotechnology*, **57**, 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.12.007>
- [2] Dong, Y., Yuan, H., Zhang, R. and Zhu, N. (2019) Removal of Ammonia Nitrogen from Wastewater: A Review. *Transactions of the ASABE*, **62**, 1767-1778. <https://doi.org/10.13031/trans.13671>
- [3] Gao, J., Xiong, Z., Zhang, J., Zhang, W. and Mba, F.O. (2009) Phosphorus Removal from Water of Eutrophic Lake Donghu by Five Submerged Macrophytes. *Desalination*, **242**, 193-204. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.006>
- [4] Lin, K.N., Zhu, Y., Zhang, Y.B. and Lin, H. (2019) Determination of Ammonia Nitrogen in Natural Waters: Recent Advances and Applications. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **24**, e00073. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00073>
- [5] Reshma, A., Donna, D., Niclas, K. and Burak, D. (2017) Methods of Ammonia Removal in Anaerobic Digestion: A Review. *Water Science & Technology*, **76**, 1925-1938. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.406>
- [6] Zhang, L., Xu, E.G., Li, Y.B., Liu, H.L., Vidal, D.E. and Giesy, J.P. (2018) Ecological Risks Posed by Ammonia Nitrogen (AN) and Un-Ionized Ammonia (NH₃) in Seven Major River Systems of China. *Chemosphere*, **202**, 136-144. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.098>
- [7] Liu, H., Chen, Z., Guan, Y. and Xu, S. (2018a) Role and Application of Iron in Water Treatment for Nitrogen Removal: A Review. *Chemosphere*, **204**, 51-62. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.019>
- [8] Li, H.S., Zhou, S.Q., Huang, G.T. and Xu, B. (2014) Achieving Stable Partial Nitrification Using Endpoint pH Control in an SBR Treating Landfill Leachate. *Process Safety & Environmental Protection*, **92**, 199-205. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2013.01.005>
- [9] Kim, D., Ryu, H.D., Kim, M.S., Kim, J. and Lee, S.I. (2007) Enhancing Struvite Precipitation Potential for Ammonia Nitrogen Removal in Municipal Landfill Leachate. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 81-85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.054>
- [10] Wang, Y.Q., Liu, S.J., Xu, Z., Han, T.W. Chuan, S. and Zhu, T. (2006) Ammonia Removal from Leachate Solution Using Natural Chinese Clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 735-740. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.002>
- [11] Hasar, H., Unsal, S.A. Ipek, U., Karatas, S., Cinar, O., Yaman, C. and Kına, C. (2009) Stripping/Flocculation/Membrane Bioreactor/Reverse Osmosis Treatment of Municipal Landfill Leachate. *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 309-317. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.003>
- [12] Wang, C.C., Lee, P.H., Kumar, M., Huang, Y.T., Sung, S. and Lin, J.G. (2010) Simultaneous Partial Nitrification, Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification (SNAD) in a Full-Scale Landfill-Leachate Treatment Plant. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 622-628. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.052>
- [13] Capodaglio, A.G., Hlavinek, P. and Raboni, M. (2015) Physico-Chemical Technologies for Nitrogen Removal from Wastewaters: A Review. *Revista Ambiente Agua*, **10**, 481-498. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1618>
- [14] Ji, Y.Z., Bai, J., Li, J.H., Luo, T., Qiao, L., Zeng, Q.Y. and Zhou, B.X. (2017) Highly Selective Transformation of Ammonia Nitrogen to N₂ Based on a Novel Solar-Driven Photoelectrocatalytic-Chlorine Radical Reactions System. *Water Research*, **125**, 512-519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.053>
- [15] Yang, H., Li, D., Zeng, H.P. and Zhang, J. (2019) Impact of Mn and Ammonia on Nitrogen Conversion in Biofilter Coupling Nitrification and ANAMMOX that Simultaneously Removes Fe, Mn and Ammonia. *Science of the Total Environment*, **648**, 955-961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.223>
- [16] Jorgensen, T.C. and Weatherley, L.R. (2003) Ammonia Removal from Wastewater by Ion Exchange in the Presence of Organic Contaminants. *Water Research*, **37**, 1723-1728. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00571-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00571-7)
- [17] Chai, L.Y., Peng, C., Min, X.B., Tang, C.J., Song, Y.X. Zhang, Y. and Zhang, J. (2017) Two-Sectional Struvite Formation Process for Enhanced Treatment of Copper-Ammonia Complex Wastewater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **27**, 457-466. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60052-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60052-9)
- [18] Hasan, H.A., Abdullah S.R.S., Kamarudin, S.K. and Kofli, N.T. (2012) On-Off Control of Aeration Time in the Simultaneous Removal of Ammonia and Manganese Using a Biological Aerated Filter System. *Process Safety & Environmental Protection*, **91**, 415-422. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.10.001>

- [19] Sotoft, L.F., Pryds, M.B., Nielsen, A.K. and Norddahl, B. (2015) Process Simulation of Ammonia Recovery from Biogas Digestate by Air Stripping with Reduced Chemical Consumption. *Computer Aided Chemical Engineering*, **37**, 2465-2470. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63576-1.50105-9>
- [20] Tu, Y.N., Feng, P., Ren, Y.G., Cao, Z.H., Wang, R. and Xu, Z.Q. (2019) Adsorption of Ammonia Nitrogen on Lignite and Its Influence on Coal Water Slurry Preparation. *Fuel*, **238**, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.085>
- [21] Liu, Y.W., Ngo, H.H., Guo, W.S., Peng, L., Wang, D.B. and Ni, B.J. (2019) The Roles of Free Ammonia (FA) in Biological Wastewater Treatment Processes: A Review. *Environment International*, **123**, 10-19. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.039>
- [22] Song, Z., Zhang, X.B., Ngo, H.H., Guo, W.S., Song, P.F., Zhang, Y.C. and Wen, H.T. (2019) Zeolite Powder Based Polyurethane Sponges as Biocarriers in Moving Bed Biofilm Reactor for Improving Nitrogen Removal of Municipal Wastewater. *Science of the Total Environment*, **651**, 1078-1086. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.173>
- [23] Hai, R.T., He, Y.Q., Wang, X.H. and Li, Y. (2015) Simultaneous Removal of Nitrogen and Phosphorus from Swine Wastewater in a Sequencing Batch Biofilm Reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **23**, 303-308. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.09.036>
- [24] Arnz, P., Arnold, E. and Wilderer, P.A. (2001) Enhanced Biological Phosphorus Removal in a Semi Full-Scale SBBR. *Water Science & Technology*, **43**, 167-174. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0133>
- [25] Gieseke, A., Arnz, P., Amann, R. and Schramm, A. (2002) Simultaneous P and N Removal in a Sequencingbatch Biofilm Reactor: Insights from Reactor- and Microscale Investigations. *Water Research*, **36**, 501-509. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00232-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00232-9)
- [26] Vasiliadou, I.A., Karanasios, K.A., Pavlou, S. and Vayenas, D.V. (2009) Experimental and Modelling Study of Drinking Water Hydrogenotrophic Denitrification in Packed-Bed Reactors. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 812-824. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.067>
- [27] Liu, J., Su, J.F., Ali, A., Wang, Z., Chen, C.L. and Xu, L. (2021) Role of Porous Polymer Carriers and Iron-Carbon Bioreactor Combined Micro-Electrolysis and Biological Denitrification in Efficient Removal of Nitrate from Wastewater under Low Carbon to Nitrogen Ratio. *Bioresource Technology*, **321**, Article ID: 124447. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124447>
- [28] Guo, W.S., Ngo, H.H., Dharmawan, F. and Palmer, C. (2010) Roles of Polyurethane Foam in Aerobic Moving and Fixed Bed Bioreactors. *Bioresource Technology*, **101**, 1435-1439. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.062>
- [29] Zhang, H.Y., Li, A.M., Zhang, W. and Shuang, C.D. (2016) Combination of Na-Modified Zeolite and Anion Exchange Resin for Advanced Treatment of a High Ammonia-Nitrogen Content Municipal Effluent. *Journal of Colloid and Interface Science*, **468**, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.006>
- [30] Montalvo, S., Huiliñir, C., Borja, R., Sánchez, E. and Herrmann, C. (2020) Application of Zeolites for Biological Treatment Processes of Solid Wastes and Wastewaters—A Review. *Bioresource Technology*, **301**, Article ID: 122808. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122808>
- [31] Shao, Y.X., Shi, Y.J., Mohammed, A. and Liu, Y. (2017) Wastewater Ammonia Removal Using an Integrated Fixed-Film Activated Sludge-Sequencing Batch Biofilm Reactor (IFAS-SBR): Comparison of Suspended Flocs and Attached Biofilm. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **116**, 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.026>
- [32] Fan, J.W., Wu, H.X., Liu, R.Y., Meng, L.Y., Fang, Z., Liu, F. and Xu, Y.H. (2020) Non-Thermal Plasma Combined with Zeolites to Remove Ammonia Nitrogen from Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **401**, Article ID: 123627. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123627>
- [33] Dickson, J., Conroy, N.A., Xie, Y., Powell, B.A., Seaman, J.C., Boyanov, M.I., Kemner, K.M. and Kaplan, D.I. (2020) Surfactant-Modified Siliceous Zeolite Y for Perchlorate Remediation. *Chemical Engineering Journal*, **402**, Article ID: 126268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126268>
- [34] Zhang, Q., Chen, X., Zhang, Z.Y., Luo, Y.D., Wua, H., Zhang, L.J., Zhang, X.P. and Zhao, T.T. (2020) Performance and Microbial Ecology of a Novel Moving Bed Biofilm Reactor Process Inoculated with Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria for High Ammonia Nitrogen Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, **315**, Article ID: 123813. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123813>
- [35] Jiang, S.Y., Yan, L.L., Wang, R.K., Li, G.H., Rao, P.H., Ju, M.C., Jian, L., Guo, X. and Che, L. (2022) Recyclable Nitrogen-Doped Biochar via Low-Temperature Pyrolysis for Enhanced Lead(II) Removal. *Chemosphere*, **286**, Article ID: 131666. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131666>
- [36] Wang, X.W. and Wu, P.Y. (2018) Melamine Foam-Supported 3D Interconnected Boron Nitride Nanosheets Network Encapsulated in Epoxy to Achieve Significant Thermal Conductivity Enhancement at an Ultralow Filler Loading. *Chemical Engineering Journal*, **348**, 723-731. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.196>
- [37] Li, J.B., Wei, J.L., Hao H.N., Guo, W.S., Liu, H.B., Du, B., Wei, Q. and Wei, D. (2018) Characterization of Soluble

- Microbial Products in a Partial Nitrification Sequencing Batch Biofilm Reactor Treating High Ammonia Nitrogen Wastewater. *Bioresource Technology*, **249**, 241-246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.013>
- [38] Wei, D., Shi, L., Yan, T., Zhang, G., Wang, Y.F. and Du, B. (2014) Aerobic Granules Formation and Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Treating High Strength Ammonia Wastewater in Sequencing Batch Reactor. *Bioresource Technology*, **171**, 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.001>
- [39] Wu, N., Wei, D., Zhang, Y.F., Xu, W.Y., Yan, T., Du, B. and Wei, Q. (2016) Comparison of Soluble Microbial Products Released from Activated Sludge and Aerobic Granular Sludge Systems in the Presence of Toxic 2,4-Dichlorophenol. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **40**, 309-318. <https://doi.org/10.1007/s00449-016-1698-2>
- [40] Feng, L.J., Jia, R., Zeng, Z., Yang, G.F. and Xu, X.Y. (2018) Simultaneous Nitrification-Denitrification and Microbial Community Profile in an Oxygen-Limiting Intermittent aeration SBBR with Biodegradable Carriers. *Biodegradation*, **29**, 473-486. <https://doi.org/10.1007/s10532-018-9845-x>
- [41] Zhang, X.Y., Zhou, X.T., Xie, Y.J., Rong, X.S., Liu, Z.G., Xiao, X., Liang, Z.S., Jiang, S.Y., Wei, J. and Wu, Z.R. (2019) A Sustainable Bio-Carrier Medium for Wastewater Treatment: Modified Basalt Fiber. *Journal of Cleaner Production*, **225**, 472-480. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.333>
- [42] Dong, H.C., Liu, H.M., Yang, X., Gong, H.J., Zhang, H., Wang, R.K., Yan L.L. and Mai, W.N. (2021) The Effect of Initial Conditions with Aerobic Biological Treatment on Aniline Dyeing Wastewater. *Processes*, **9**, Article No. 1329. <https://doi.org/10.3390/pr9081329>
- [43] Zhao, Y. Park, H., Park, J., Zhang, F., Chen, C., Li, X., Zhao, D. and Zhao, F. (2016) Effect of Different Salinity Adaptation on the Performance and Microbial Community in a Sequencing Batch Reactor. *Bioresource Technology*, **216**, 808-816. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.032>
- [44] Chao C.F., Zhao Y.X., Keskar J., Ji M., Wang Z.J. and Li X. (2020) Simultaneous Removal of COD, Nitrogen and Phosphorus and the Tridimensional Microbial Response in a Sequencing Batch Biofilm Reactor: With Varying C/N/P Ratios. *Biochemical Engineering Journal*, **154**, Article ID: 107215. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.04.017>
- [45] Wang, X., Wang, S., Zhao, J., Dai, X., Li, B. and Peng, Y. (2015) Treating Low Carbon/Nitrogen (C/N) Wastewater in Simultaneous Nitrification-Endogenous Denitrification and Phosphorous Removal (SNDPR) Systems by Strengthening Anaerobic Intracellular Carbon Storage. *Water Research*, **77**, 191-200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115714>
- [46] Gündoğdu, M., Kabay, N., Yiğit, N.Ö., Kitiş, M., Pek, T.Ö. and Yüksel, M. (2019) Effect of Concentrate Recirculation on the Product Water Quality of Integrated MBR-NF Process for Wastewater Reclamation and Industrial Reuse. *Journal of Water Process Engineering*, **29**, Article ID: 100485. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.023>
- [47] Liu, Q., Yang, Y., Mei, X., Liu, B., Chen, C. and Xing, D. (2018) Response of the Microbial Community Structure of Biofilms to Ferric Iron in Microbial Fuel Cells. *Science of the Total Environment*, **631**, 8503-8509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.008>
- [48] Wang, L., Li, Y., Wang, L., Zhu, M., Zhu, X., Qian, C. and Li, W. (2018) Responses of Biofilm Microorganisms from Moving Bed Biofilm Reactor to Antibiotics Exposure: Protective Role of Extracellular Polymeric Substances. *Bioresource Technology*, **254**, 268-277. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.063>
- [49] Wang, X., Bi, X., Hem, L.J. and Ratnaweera, H. (2018) Microbial Community Composition of a Multi-Stage Moving Bed Biofilm Reactor and Its Interaction with Kinetic Model Parameters Estimation. *Journal of Environmental Management*, **218**, 340-347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.015>
- [50] Atabek, A. and Camesano, T.A. (2007) Atomic Force Microscopy Study of the Effect of Lipopolysaccharides and Extracellular Polymers on Adhesion of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Bacteriology*, **189**, 8503-8509. <https://doi.org/10.1128/JB.00769-07>
- [51] Wei, Z.Y., Hao, J., Sun, J.S. and Shi, J.P. (2016) Isolation of *Raoultella* sp. sari01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics. *Environmental Science*, **7**, 2673-2680.
- [52] Tang, B., Chen, Q., Bin, L., Huang, S., Zhang, W., Fu, F. and Li, P. (2017) Insight into the Microbial Community and its Succession of a Coupling Anaerobic-Aerobic Biofilm on Semi-Suspended Bio-Carriers. *Bioresource Technology*, **247**, 591-598. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.147>
- [53] Biswas, K., Taylor, M.W. and Turner, S.J. (2014) Successional Development of Biofilms in Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) Systems Treating Municipal Wastewater. *Applied Microbiology & Biotechnology*, **98**, 1429-1440. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5082-8>
- [54] Shapleigh, J.P. (2011) Oxygen Control of Nitrogen Oxide Respiration, Focusing on α -Proteobacteria. *Enzymology and Ecology of the Nitrogen Cycle*, **39**, 179-183. <https://doi.org/10.1042/BST0390179>