

# MBBR填料改性及其处理氨氮废水性能研究

周晓雅, 王润锴\*

上海工程技术大学, 上海

收稿日期: 2022年6月17日; 录用日期: 2022年8月5日; 发布日期: 2022年8月12日

## 摘要

随着城市工业化进程的加快, 污水排放量逐年增加。其中, 含氮废水的处理是一个我们迫切需要关注的问题。本试验以聚氨酯海绵为基体, 提出了一种沸石粉填充聚氨酯海绵的新型生物膜载体(MS1), 并将其运用于序批式生物膜反应器(MS1-SBBR)中处理氨氮废水, 以期在污水处理中获得更佳效果。结果表明, 改性后的生物膜载体在废水脱氮除磷方面具有良好的优异性, MS1-SBBR对 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和总磷(TP)的平均去除率比填充未改性载体的生物膜反应器(S1-SBBR)高了4%和8.9%。在微生物固定化方面, 新型生物膜载体呈现出更高的微生物粘附性, 运行10天后, MS1上负载微生物较未改性生物膜载体(S1)高80.3%。同时对微生物群落进行分析, 发现变形菌(*Proteobacteria*)、拟杆菌(*Bacteroidetes*)以及放线菌(*Actinobacteria*)为其主要功能菌属, 在污水处理中起重要作用。

## 关键词

改性聚氨酯海绵, 沸石, 氨氮废水, 序批式生物膜反应器, 微生物群落

# Study on Modification of MBBR Biofilm Carriers and Its Performance in Ammonia Sewage Treatment

Xiaoya Zhou, Runkai Wang\*

Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Jun. 17<sup>th</sup>, 2022; accepted: Aug. 5<sup>th</sup>, 2022; published: Aug. 12<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

With the acceleration of urban industrialization, sewage discharge increases year by year. Among

\*通讯作者。

them, the treatment of nitrogenous wastewater is a problem that we need to pay attention to urgently. In this study, a novel zeolite-filled polyurethane sponge biofilm carrier (MS1) was proposed to treat ammonia wastewater in a sequencing batch biofilm reactor (MS1-SBBR), in order to obtain better effect in wastewater treatment. The results showed that the modified biofilm carrier has a good performance in wastewater nitrogen and phosphorus removal, and the average removal rates of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and total phosphorus (TP) by MS1-SBBR were 4% and 8.9% higher than those of the unmodified biofilm reactor (S1-SBBR). In terms of microbial immobilization, the new biofilm carrier showed higher microbial adhesion, and after 10 days of operation, the microbial load on MS1 was 80.3% higher than that of the unmodified biofilm carrier (S1). At the same time, the analysis of the microbial community found that *Proteobacteria*, *Bacteroidetes* and *Actinobacteria* were the main functional bacteria, which played an important role in sewage treatment.

## Keywords

Modification of Polyurethane Sponge, 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

随着城市工业化进程的加快, 污水排放量逐年增加。其中, 含氮废水的处理是一个我们迫切需要关注的问题。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  对各种水生生物有毒[1]。过多的氨氮会破坏水生酶的水解反应, 损害水生生物的一些组织和器官, 引起水生生物缺氧、昏迷、免疫力下降等症状, 导致其生长缓慢, 甚至造成大量死亡[2] [3]。这是一个世界性的问题。因此, 为了能够更加经济、可靠的治理氨氮废水, 科学工作者们对生物膜填料进行了广泛的研究。而根据目前生物膜技术研究现状, 聚氨酯海绵是迄今为止污水处理工艺中运用较为广泛的生物膜载体[4]。

目前科研工作者们对聚氨酯填料的改性主要包括对材料表面的阳离子、极性基团以及孔隙等方面进行研究, 以增强微生物的处理能力。李彦峰等人[5]在 PU 中添加了纳米  $\text{SiO}_2$  优化了生物膜载体对微生物的亲水性、传质性以及稳定性。但是纳米材料价格昂贵, 在实际应用中具有一定局限性。所以研制出一种价格低廉的生物膜填料在污水处理中具有重要作用。为了解决这个问题, 蒋侃等人[6]以聚氨酯填料为基体, 填充入价格低廉且易获得的电气石以制备负载电气石的生物膜载体来处理废水, 结果表明污水的 COD 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率均提高了 8% 以上。而且其他学者[7]在试验中发现电气石能自发调节水溶液中的 pH, 造成液态水团簇改变, 产生不同的生物学效应。而沸石是一种具有分子尺寸的孔洞的结晶物质, 允许低于一定尺寸的分子通过[8]。它具有多孔结构, 可以容纳许多不同的阳离子, 比如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}_2^+$  等。它们很易与水溶液中的阳离子发生置换反应, 而且也不会改变它的晶格结构。并且, 沸石具有很大的静电力和色散力以及高比表面积, 所以导致其具有较强的吸附力, 这与传统的多孔材料相似, 可以在废水脱氮处理过程中具有重要作用[9]。

本研究以聚氨酯海绵为基体, 提出了一种沸石粉填充聚氨酯海绵的新型生物膜载体, 并将其运用于序批式生物膜反应器中处理氨氮废水, 以期获得更好的污水处理效果。结果表明, 沸石填充聚氨酯海绵不仅改变了微生物的粘附性, 显示出更多的微生物多样性。脱氮除磷方面, 改性生物膜填料也表现出明显的优势。

## 2. 材料和方法

### 2.1. 材料和试剂

实验室规模的 SBBR 来自浙江 CathayRIPE 环境工程有限公司, 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 (图 1)。每个生物载体的直径为 3 × 3 × 3 cm。沸石粉原料购自中国上海阿拉丁试剂有限公司。同时纳氏试剂和钼酸铵溶液(纯度 ≥ 98%)均由此购入。葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾、过硫酸钾和酒石酸钾钠(纯度 ≥ 98%)由中国国药集团化学试剂有限公司供应。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 MΩ cm<sup>-1</sup>, 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) [10]观察生物膜的生长。

### 2.2. 改性生物膜载体的制备

本研究选取沸石粉对填料进行改性, 具体实验步骤如下:

称取 15 g 人造沸石, 加入 1 mol/L HCl 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℃烘箱中干燥。然后称取适量干燥后的沸石放入 NaCl 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℃, 烘箱中干燥 3 h, 制得钠型沸石, 密封保存, 待用。NaCl 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℃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, 形成有机改性沸石[11] [12] [13]。钠型有机改性沸石可以改变自身的孔隙结构, 增强沸石本身的阳离子交换, 辅助 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 废水的处理。

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, 然后在含异丙醇(IPA) (50%)/H<sub>2</sub>O 的沸石分散液(0.5 mg/mL)中浸入 10 min, 沸石分散液超声处理 12 h, 然后用去离子水冲洗至中性[14]。

### 2.3. 合成废水

根据已有研究, 实验室级序批式反应器模拟污水的最佳碳氮比为 11:1 [15]。实验室合成废水[16] COD (以葡萄糖计) = 600 mg/L; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度(以氯化铵计) = 100 mg/L; TP 浓度(以磷酸二氢钾计) = 15 mg/L。溶液中所含微量元素的浓度为 1 ml/L [17]。微量元素溶液组成见表 1 [18]。用 NaOH 和 HCl 溶液调节进水 pH 值至 8.0。

**Table 1.** Laboratory simulated synthetic wastewater composition

**表 1.** 实验室模拟合成废水组成

参数	C (mg/L)	参数	C (mg/L)
COD	600	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	100	ZnCl <sub>2</sub>	0.05
TP	15	CuCl <sub>2</sub>	0.03
AlCl <sub>3</sub>	0.05	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.05
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.05	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.05
NiCl <sub>2</sub>	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。采用沸石粉填充聚氨酯海绵生物载体的SBBR简称MS1-SBBR,采用原始聚氨酯海绵生物载体的SBBR简称S1-SBBR,以活性污泥为空白对照的SBBR简称A2-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[19]。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。

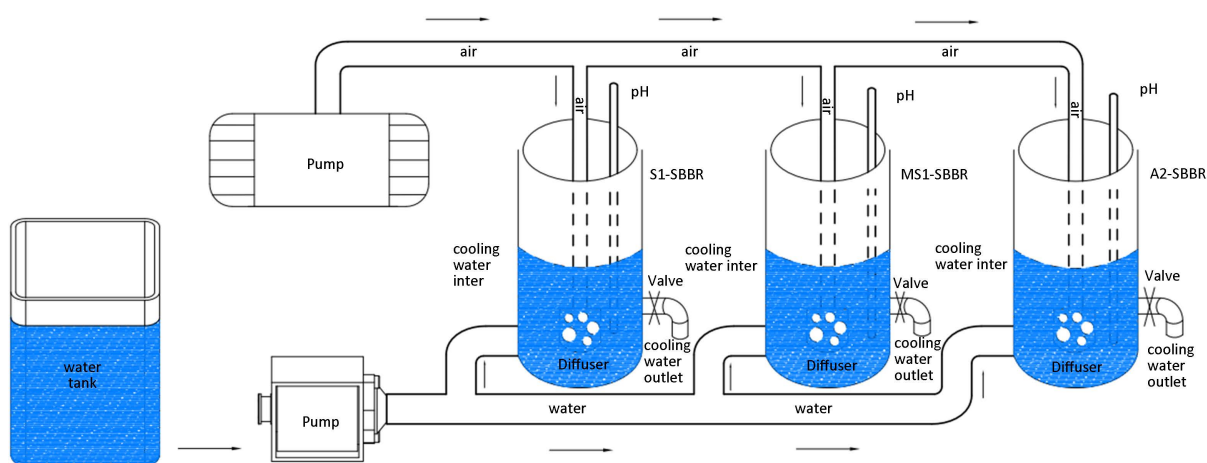


Figure 1. Experimental device diagram

图 1. 实验装置图

## 2.5. 分析方法

本研究对模拟废水中化学需氧量(COD),氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ),硝态氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ),亚硝态氮( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ),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,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ : HJ 535-2009 等)进行检测。具体方法如表 2 所示。

根据已有研究[20]进行了微生物固定化试验。一个周期结束时,从各反应器选择一个载体放入烘箱干燥和称重,原材料保持重量一致。计算公式如下:

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

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

其中 IRM 为微生物的固定化比(%),  $\Delta x$  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。

Table 2. Test methods of each parameter

表 2. 各指标测试方法

指标	测试方法
COD	重铬酸钾法
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	纳氏试剂分光光度法

Continued

NO <sub>3</sub> -N	紫外分光光度法
NO <sub>2</sub> -N	分光光度法
TN	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
TP	钼酸铵分光光度法
Turbidity	浊度仪
pH	pH 计
Temperature	温度计
DO	溶解氧测定仪

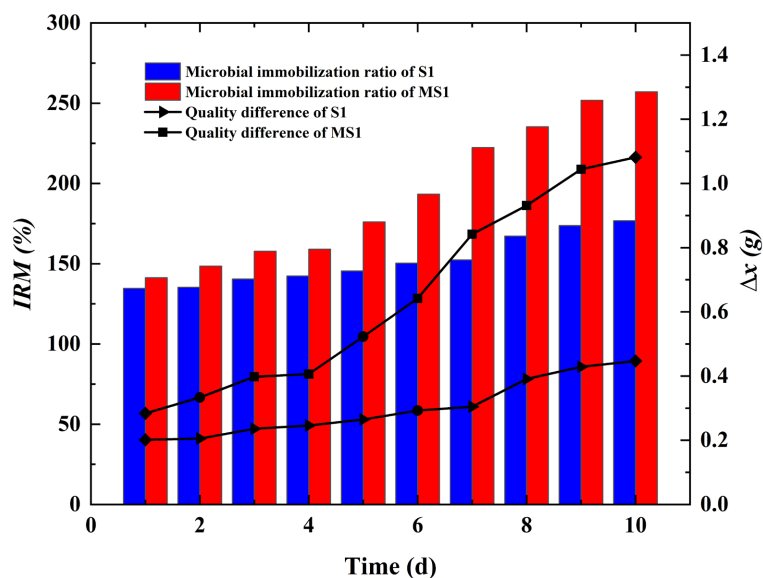
## 2.6. 微生物群落分析

我们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'-actctacgggaggcagcag-3')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[21]。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. 微生物固定分析

为了进一步探究微生物在生物膜上的粘附行为,我们在前十天进行了微生物固定化测试,不同运行时间下在 S1 和 MS1 生物载体上附着的生物量如图 2 所示。MS1 生物载体在所有采样时间内的微生物附



**Figure 2.** The immobilization and quality difference of S1 and MS1  
**图 2.** S1 和 MS1 的微生物固定化与质量差



着量均高于 S1 生物载体。第 5 天固定在 MS1 上的生物量等于 10 天固定在 S1 上的生物量。此外, MS1 在 2 天时的 IRM 可达到 148.41%, 而 S1 需要 6 天才能达到相似的值。运行 10 天后, 大量的微生物附着在 MS1 生物载体上, 比 S1 生物载体高 80.3%, 微生物质量差也间接证明了这点。这或许是因为沸石的填充导致, 通过图 3 扫描电镜(SEM)可以发现, 沸石负载在生物膜载体的表面, 载体表面变粗糙, 这有利于微生物的粘附, 加速生物膜的形成[22]。

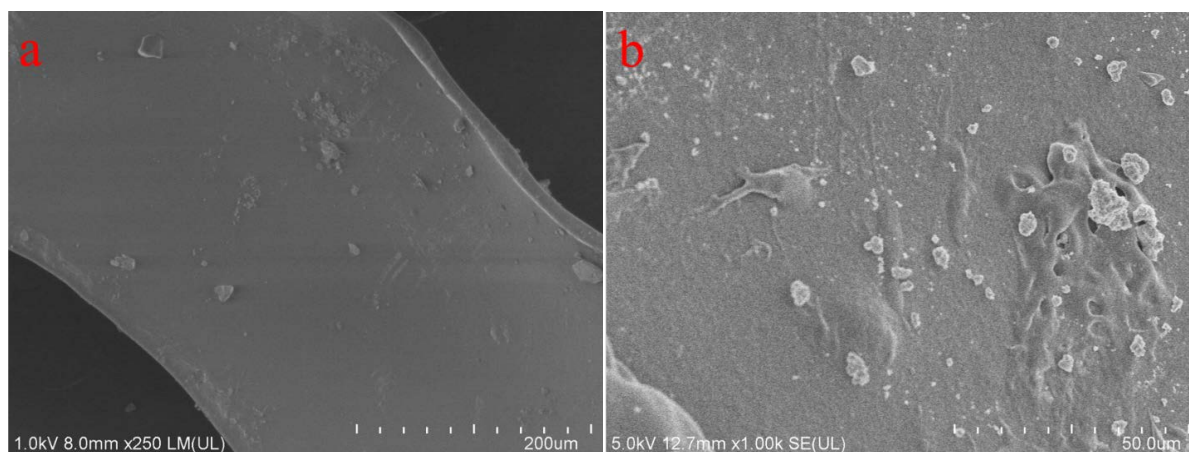


Figure 3. SEM images of S1 (a) and MS1 (b)

图 3. S1 (a) 和 MS1 (b) 的 SEM 图像

### 3.2. 三种序批式生物膜反应器的去除性能

#### 3.2.1. COD 的去除

整个挂膜期间, 对各反应器系统进行 COD 监测, 不同时间段 COD 出水浓度如图 4 所示。S1-SBBR、MS1-SBBR 和 A2-SBBR 的出水 COD 平均浓度为 166.99 mg/L, 132.51 mg/L 和 179.84 mg/L; 平均去除率分别为 78.58%, 83.01% 和 76.94%。MS1-SBBR 对 COD 平均去除率比 S1-SBBR 与 A2-SBBR 高 4.43% 和

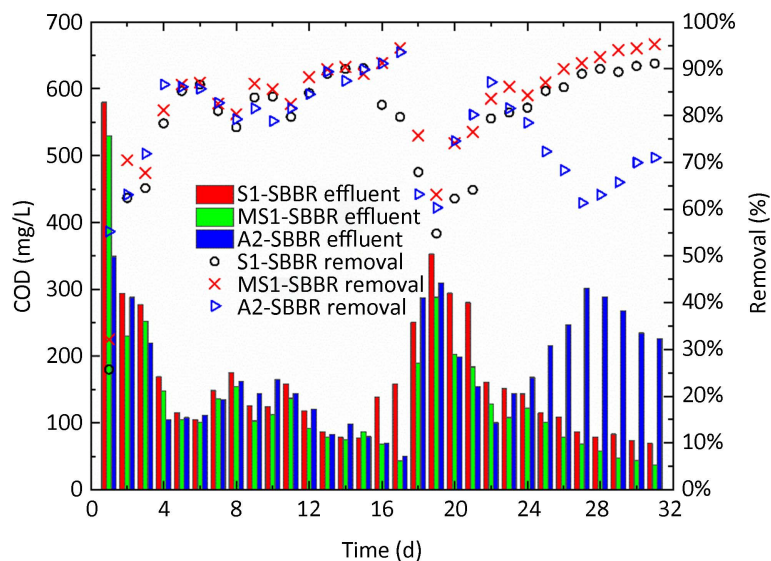


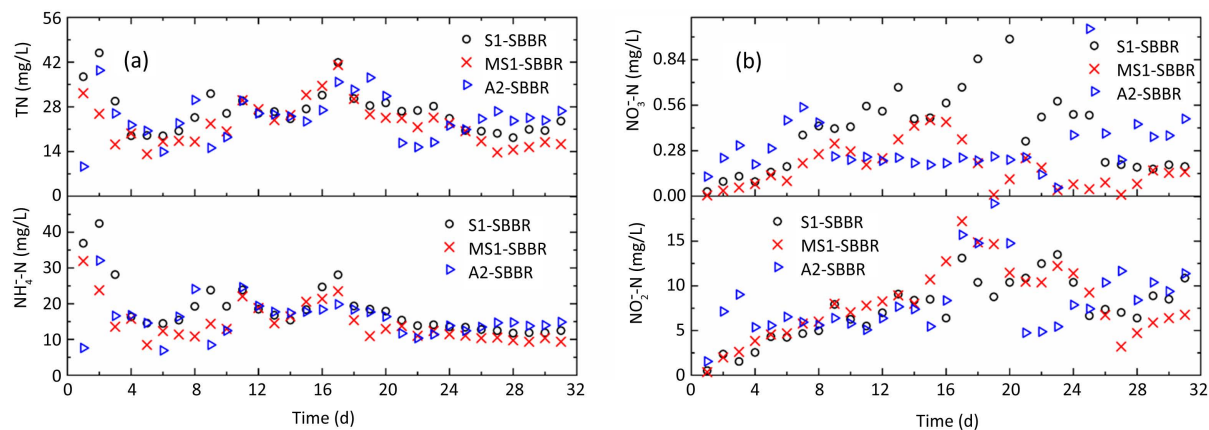
Figure 4. Removal performances of COD in S1-SBBR, MS1-SBBR and A2-SBBR

图 4. S1-SBBR、MS1-SBBR 和 A2-SBBR 对 COD 的去除性能

6.1%, 对 COD 的去除表现出良好的优势。MS1-SBBR 最低 COD 浓度为 132.51 mg/L, 而 S1-SBBR 最低仅为 166.99 mg/L, 相差了 34.48 mg/L。前五天, S1-SBBR 与 MS1-SBBR 中微生物快速生长, COD 浓度急剧下降, 5~19 天, 微生物缓慢生长, 生物膜经历不断脱落, 形成过程, 直至 20 天之后开始稳定生长, COD 浓度逐渐下降。从图中我们可以很明显的看出, MS1-SBBR 生物膜载体在整个运行过程中都表现出良好的趋势, 以更快的速度挂膜成功。沸石进入了大孔载体的孔道中, 增加了大孔载体孔道的粗糙程度, 从而增强生物膜对有机物的去除, 使得 COD 降低的更快。

### 3.2.2. N 的去除

不同运行时间下各反应器  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除性能如图 5 所示。S1-SBBR、MS1-SBBR 和 A2-SBBR 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的平均浓度为 18.55 mg/L, 14.56 mg/L 和 15.76 mg/L, 平均降解率为 81.44%, 85.44% 和 84.23%。MS1-SBBR 的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  出水降解率比 S1-SBBR 高了 4%, 值得一提的是 MS1-SBBR 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度达到了 GB 18918-2002 1B 标准。MS1-SBBR 中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  出水最低浓度为 8.477 mg/L, 而 S1-SBBR 仅为 11.76 mg/L, 相差了 3.283 mg/L。第 1 天至第 19 天, S1-SBBR 和 MS1-SBBR 中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度分别由 36.89 mg/L, 31.92 mg/L 下降至 18.456 mg/L 和 10.934 mg/L。  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  降解在前期并不稳定, 可能是此时硝化细菌的生长并不稳定, 随着时间的延长, 硝化细菌逐渐占优势, 氨氮转化变稳定。S1-SBBR, MS1-SBBR 与 A2-SBBR 出水 TN 的平均浓度为 26.37 mg/L, 22.71 mg/L 和 24.30 mg/L, 平均降解率为 73.62%, 77.28% 和 75.69%。MS1-SBBR 的出水 TN 降解率比 S1-SBBR 高了 3.66%。整个运行阶段出水波动不大, 比较稳定, 两者趋势较一致。在整个运行过程中, MS1-SBBR 的硝态氮一直比 S1-SBBR 低, S1-SBBR 存在更高的硝态氮和亚硝态氮, 说明 MS1-SBBR 的同步硝化反硝化(SND)能力更好。同步硝化反硝化工艺可以大大简化生物脱氮的流程, 由于充氧装置的充氧不均和反应器的构造原因, 造成生物反应器形态不均, 在反应器内形成缺氧、厌氧段而形成 SND。同时由于氧的扩散的限制, 在微生物絮体和生物膜内形成 DO 浓度梯度造成微生物絮体和生物膜外部溶解氧较高, 以好氧硝化菌和氨化菌为主; 在微生物絮体内部, 氧传递受阻以及外部氧的大量消耗, 形成了缺氧区, 反硝化细菌占优势, 从而形成同步硝化反硝化的生物脱氮过程。S1-SBBR 中 TN 去除率较低的原因也可能是因为 C/N 较低, 作为电子受体的  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  没有足够的碳源, 无法保证反硝化的彻底进行, 达不到脱氮效果。沸石的填充改善了 this 特性, 其本身的离子交换特性缓冲了进水的 C/N, 同时也改变了材料的表面粗糙度, 促进了微生物的黏附, 造成了脱氮效果的改善。值得注意的是, 硝化氮和亚硝化氮低于氨氮浓度, 说明系统中存在好氧反硝化等过程[22]。



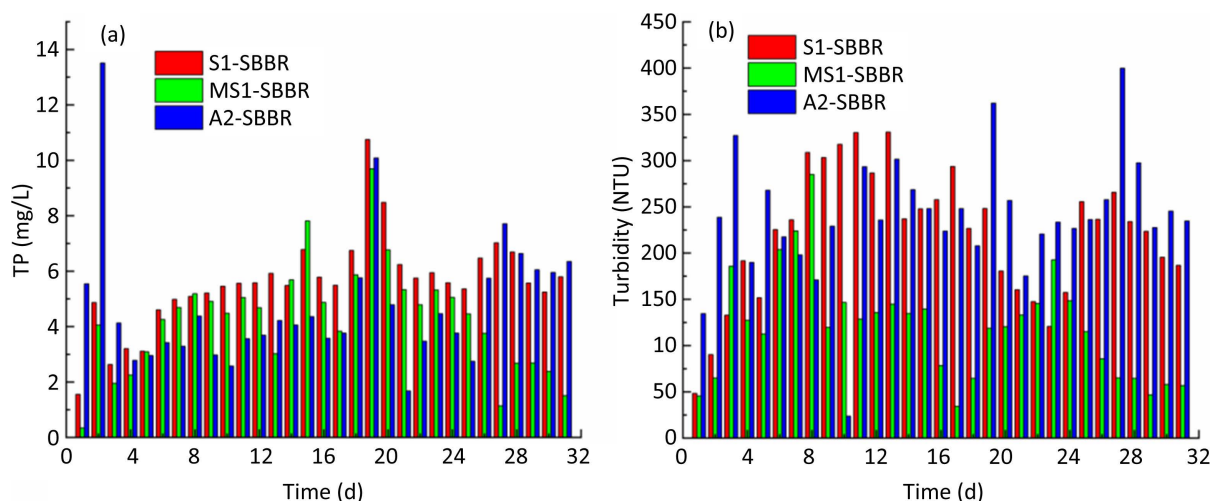
**Figure 5.** Removal performances of nitrogen in S1-SBBR, MS1-SBBR and A2-SBBR (a: TN and  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ; b:  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  and  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ )

**图 5.** S1-SBBR, MS1-SBBR 和 A2-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

为了探究改性填料在除磷方面有没有影响, 我们顺便监测了一下不同时间段磷浓度的变化。不同时间段下不同反应器 TP 去除性能如图 6(a)所示。S1-SBBR、MS1-SBBR 和 A2-SBBR 出水 TP 的平均浓度为 5.77 mg/L, 4.24 mg/L 和 4.77 mg/L, 平均降解率为 62.81%, 71.71% 和 68.18%。MS1-SBBR 的 TP 平均出水降解率比 S1-SBBR 高了 8.9%。MS1-SBBR 中 TP 出水最低浓度为 0.339 mg/L, 可以达到 GB 18918-2002 1A 标准, 而 S1-SBBR 中出水 TP 浓度仅为 1.554 mg/L, 相差了 1.215 mg/L。很明显, MS1-SBBR 中生物膜载体除磷效果更好。TP 的去除率受聚磷生物(PAOs)和聚糖生物竞争的影响。在溶解氧浓度大于 2 mg/L 时, 聚磷菌能够正常发挥作用, 将体内储存的能量氧化分解形成 ATP, 一部分用于实现聚磷菌的增殖, 一部分用于吸收污水中磷酸盐, 将磷酸盐从污水中转移到生物细胞中以聚磷酸盐的形式储存在细胞内。这个过程吸收磷的量远高于厌氧阶段释放磷的量, 通过排放富磷污泥的形式除磷。微生物的大量增长, 使聚磷菌增多, 从而促进了除磷过程。结果表明, MS1-SBBR 在脱氮除磷方面表现出较好优势。

浊度的变化可以被认为是污水洁净程度的体现, 本研究顺便监测了各反应器系统浊度的变化, 如图 6(b)所示。S1-SBBR、MS1-SBBR 和 A2-SBBR 的平均浊度为 220.25 NTU、120.18 NTU 和 238.622 NTU。MS1-SBBR 的浊度明显较低, 微生物大部分固定在载体上, 减少了悬浮物的产生, 同时, 悬浮物通过生物膜时一部分会被生物膜吸收。微生物在生长过程中产生胞外聚合物(EPS), 进一步絮凝和悬浮污染物, 使 MS1-SBBR 浊度更低, 生物膜反应器更加稳定。



**Figure 6.** Removal performances of TP in S1-SBBR, MS1-SBBR and A2-SBBR (a); Removal performances of turbidity in S1-SBBR, MS1-SBBR and A2-SBBR (b)

**图 6.** S1-SBBR, MS1-SBBR 和 A2-SBBR 对 TP 的去除性能(a); S1-SBBR, MS1-SBBR 和 A2-SBBR 对浊度的去除性能(b)

### 3.3. 微生物群落分析

生物膜填料中的微生物群体在反应器运行性能中占主要原因, 不同的生物膜填料会影响微生物的多样化[23]。本研究从两个不同时间段(15 天和 31 天)的生物膜反应器中选择生物膜样本, 分别区分为 S1(d15A, d31A)和 MS1(d15B, d31B), 采用 16SrRNA 高通量测序技术进行分析。如表 3 所示, 我们共获得 4 个样本, 分别为 54886、58467、55222、58958 个合格序列, 良好覆盖率超过 97%。结果表明, 每个样本中都存在着大部分的细菌 16SrRNA 序列, 所构建的序列库可以反映出微生物群落的多样性。基于有效读数, 我们观察到了 310, 468, 519, 537 个 OTUs, 并对 Alpha 多样性(Shannon, Chao1, Simpson 指数)进行了统计分析, 以评估单个微生物群落的内部复杂性。Shannon 指数通常被用来评价样品的一个微



生物多样性, 结果表明, MS1 的生物多样性高于 S1。ACE 和 Chao1 则通常被用来评估微生物的总数。第 15 天, MS1 生物膜样品的 ACE 指数和 Chao1 指数分别为 454 和 451。相应地, 在 S1 中分别为 425 和 446, 这意味着用沸石粉改性增加了聚氨酯海绵的物种总数。辛普森阿尔法多样性指数用于测量物种丰富度和相对丰度。在系统运行的后期(第 31 天), S1 和 MS1 的 Simpson 指数分别为 0.060 和 0.159。这意味着 MS1 的物种多样性程度较高。Shannon、Chao1 和 Simpson 指标显示, 生物膜样品的生物多样性从第 15 天增加到第 31 天, 这与反应器系统的过程一致。

**Table 3.** Biodiversity evaluation of S1 and MS1 at different time points (A: S1; B: MS1)

**表 3.** 不同时间段的 S1 和 MS1 的微生物多样性评价(其中 A 代表 S1, B 代表 MS1)

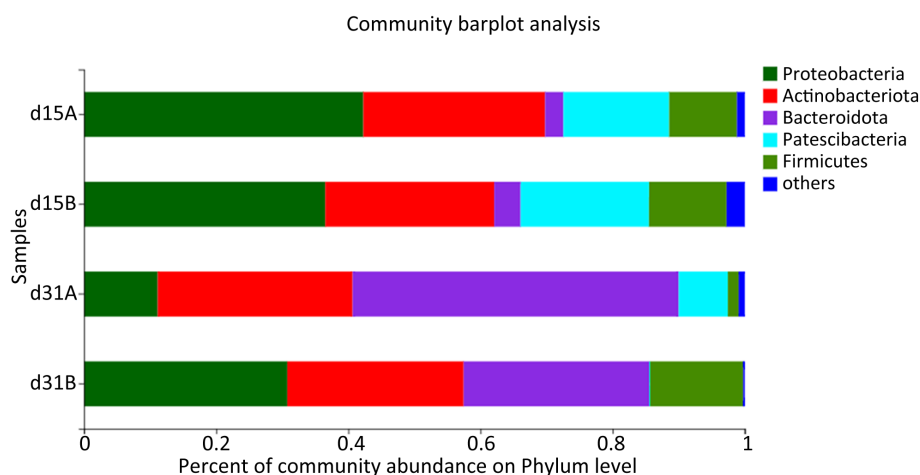
Sample	Sequence number	OTU number	Shannon index	ACE	Sample	Sequence number	OTU number
d15A	54,886	310	2.913	425.236	446.682	0.998	0.097
d15B	58,467	468	3.269	454.200	451.553	0.998	0.081
d31A	55,222	519	2.470	439.472	457.921	0.998	0.060
d31B	58,958	537	3.326	458.806	462.684	0.998	0.159

### 3.3.1. 门水平多样性分析

我们在门水平对 S1 和 MS1 进行微生物群落分析。2 个反应器中分别从 S1 和 MS1 的 4 个生物膜样品中鉴定出 5 个门和 25 个属(图 7)。其中, 变形菌门(*Proteobacteria*), 拟杆菌门(*Bacteroidetes*), 放线菌门(*Actinobacteria*)是参与反应器系统运行的主要细菌, 这在许多研究中都有发现[24] [25]。这三种细菌都与反硝化作用有关。它们涉及各种厌氧、需氧和兼性细菌。它们可以降解多种有机或无机污染物。因此, 它们已被观察到广泛存在于废水处理中。变形杆菌和拟杆菌均为革兰氏阴性菌, 它们表面主要由脂多糖组成, 很容易附着在生物膜填料的表面[26]。除此之外, 生物膜中还发现有厚壁菌门(*Firmicutes*)的存在。S1 中变形菌门的分布趋势从第 15 天开始至第 31 天, 呈下降趋势(d15A: 42.27%, d31A: 11.14%)。而拟杆菌门(d15A: 2.77%, d31A: 49.36%)和放线菌门(d15A: 27.51%, d31A: 29.50%)则呈现相反的趋势。MS1 中变形菌门(d15B: 36.51%, d31B: 30.75%)和放线菌门(d15B: 25.57%, d31B: 26.70%)从第 15 天到第 31 天也呈下降趋势, 而拟杆菌门(d15B: 3.99%, d31B: 28.10%)和厚壁菌门(d15B: 11.73%, d31B: 14.09%)则呈相反的分布趋势。变形菌门在 MS1 中的分布明显显著高于 S1(d15A: 42.27%, d15B: 36.51%; d31A: 11.14%, d31B: 30.75%), 第 15 天和 30 天分别相差 5.76%和 19.61%, 变形菌门分布的差异导致 MS1 脱氮效果良好。此外, 骸骨细菌门(*Patescibacteria*) (d15A: 16.01%, d15B: 19.44%)的出现也为反应器系统的污水处理提供了良好的支持。它通常是一些难降解有机废水处理工艺中常见的优势菌。拟杆菌门则具有较优的物质代谢能力, 为污水脱氮的一个重要参与者, 在脱氮过程中发挥重要作用。变形菌门为废水脱氮作用中核心菌门, 它在微生物反硝化过程中占重要作用, 它的出现为污水处理提供了强有力的支撑。

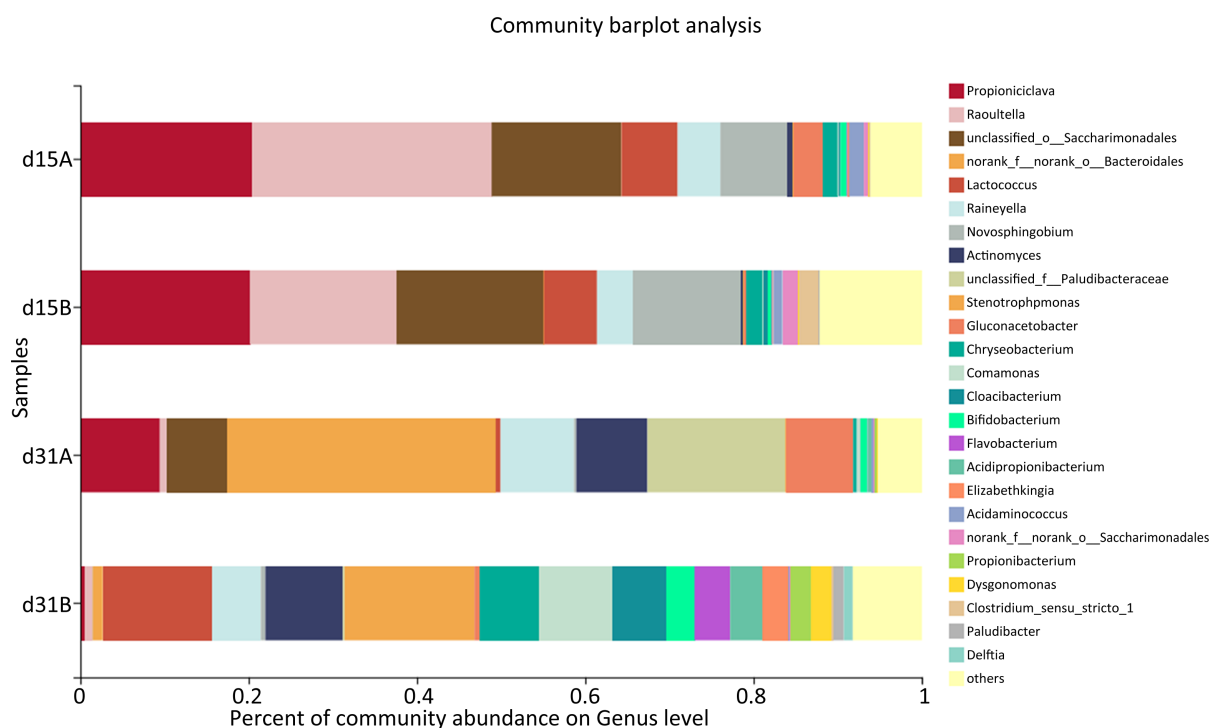
### 3.3.2. 属水平多样性分析

我们在属水平上对微生物群落进一步分析。4 个生物膜样品中共鉴定出 25 种属。如图 8 所示。生物膜样品中主要菌属为丙酸熔岩菌属(*Propioniciclava*) (d15A: 20.40%, d15B: 20.14%; d31A: 9.45%, d31B: 0.57%), 拉乌尔菌属(*Raoultella*) (d15A: 28.48%, d15B: 17.43%; d31A: 0.79%, d31B: 0.87%), 未分类的酵母菌属(*unclassified Saccharimonadales*) (d15A: 15.39%, d15B: 17.47%; d31A: 7.24%), 乳球菌属(*Lactococcus*) (d15A: 6.679%, d15B: 6.31%; d31A: 0.59%, d31B: 13.05%), 雷尼埃拉菌属(*Raineyella*) (d15A: 6.679%, d15B: 6.31%; d31A: 0.59%, d31B: 13.05%), 新鞘脂菌属(*Novosphingobium*) (d15A: 8.00%, d15B: 12.91%; d31B: 0.54%), 放线菌属(*Actinomyces*) (d15A: 0.60%, d15B: 0.15%; d31A: 8.45%, d31B: 9.19%), 它们在在废水脱氮



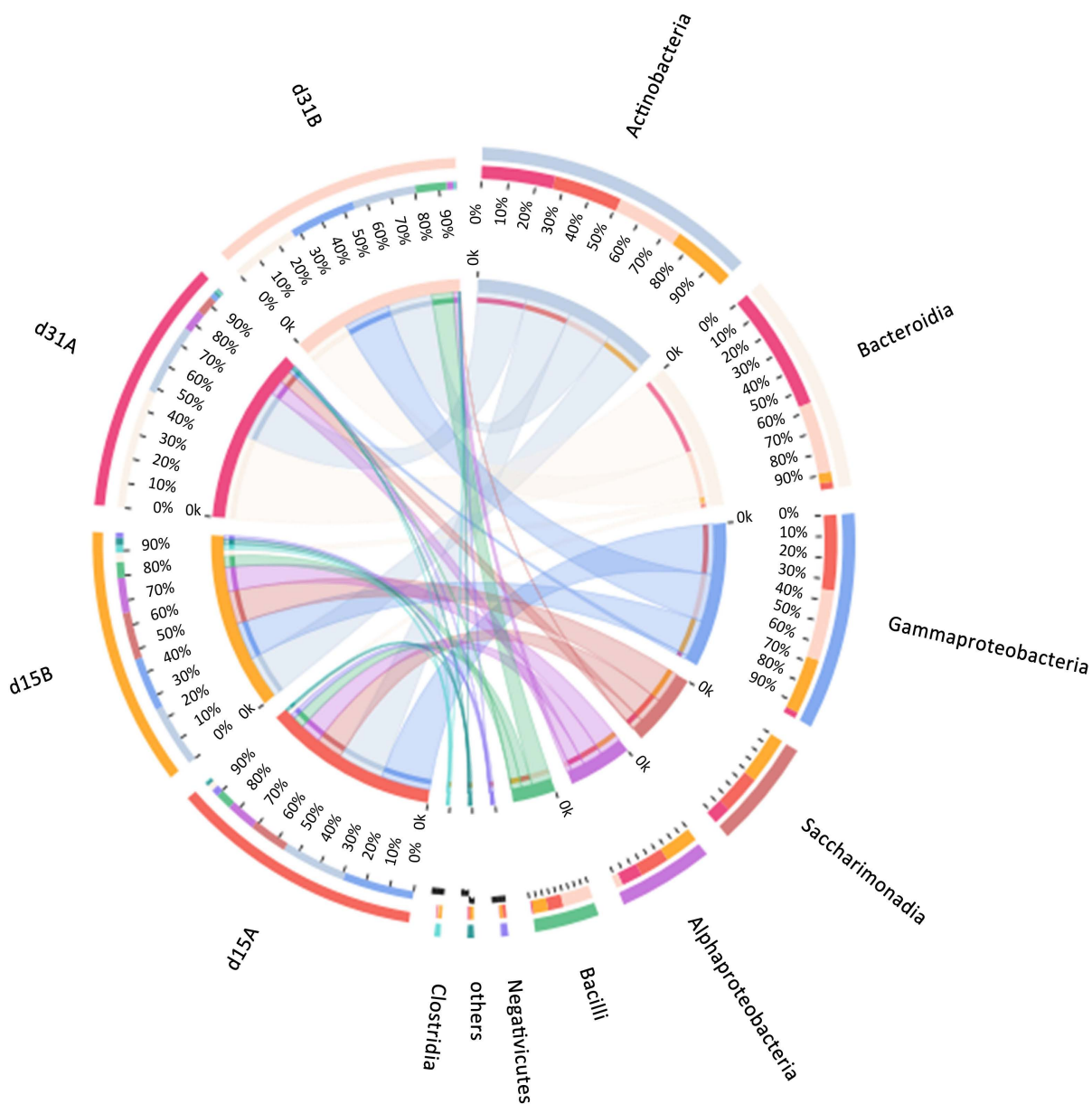
**Figure 7.** Relative abundance at the phylum level  
**图 7.** 微生物群落门水平多样性分析

除磷过程中具有重要作用。拉乌尔菌属可以促进硝态氮和亚硝态氮的产生,同时具有将其还原成  $N_2$  的反硝化能力[27]。新鞘脂菌属可以参与去除 COD 和氮,乳球菌属所生产的乳酸具有较高的反硝化潜力,反硝化速度快,对有机物的利用效率高[28]。值得一提的是,MS1 微生物菌属种类很明显更多。在 31 天时,MS1 生物膜中具有明显的双歧杆菌属(*Bifidobacterium*) (d31A: 0.82%, d31B: 3.36%),黄杆菌属(*Flavobacterium*) (d31A: 0.00%, d31B: 4.24%)和丙酸杆菌属(*Propionibacterium*) (d31A: 0.29%, d31B: 2.40%)等,这在 S1 中分布并不明显。这类菌群在生物脱氮过程中起重要作用。脱氮微生物在 MS1 中的大量分布使 MS1-SBBR 中出水 TN 浓度较低,这与之前得到的结果一致。



**Figure 8.** Main functional microorganisms at genus level  
**图 8.** 属水平主要功能属

通过可视化圈图对每个样本中优势种的比例和优势种在不同样本中的分布比例进行了分类。结果如图 9 所示, 不同细菌分布如下, 放线菌(*Actinobacteria*) (d15A: 25%, d15B: 23%; d31A: 27%, d31B: 24%), 拟杆菌(*Bacteroidetes*) (d15A: 3.3%, d15B: 4.7%; d31A: 59%, d31B: 33%), 伽马变形菌(*Gamma Proteobacteria*) (d15A: 36%, d15B: 27%; d31A: 2.9%, d31B: 34%), 杆菌(*Bacilli*) (d15A: 25%, d15B: 24%; d31A: 2.3%, d31B: 49%),  $\alpha$ -变形杆菌(*Alpha Proteobacteriales*) (d15A: 32%, d15B: 37%; d31A: 23%, d31B: 7.4%)。这些细菌在脱氮过程中起重要作用, MS1 中杆菌的增多使有机物降解增强, 而且它在氨氮、亚硝酸盐、硫化氢降解方面具有重要影响。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[29] [30]。此结果与反应堆所得结果一致, 结果表明, MS1 脱氮微生物更多, 更有利于硝化反硝化的进行。



**Figure 9.** Relationship between samples and species in S1 and MS1

**图 9.** S1 和 MS1 样品与物种的关系

### 3.4. 不同生物膜填料污水处理相关性能对比

在过去的几十年里,人们对基于生物膜的 SBR 处理废水的性能进行了广泛的研究。为了比较改性后的 MBBR 填料与其他生物膜填料相比是否具有更大优势,我们查阅了相关文献,不同生物膜填料在废水处理中的应用情况见表 4 所示。

**Table 4.** Application of different biofilm fillers in wastewater treatment

**表 4.** 不同生物膜填料在污水处理中的应用

废水类型	反应堆体积及相关工艺	填料类型	废水特性	去除效率
家禽屠宰场废水[31]	80 L (SBBR)	Bio-fringe 纤维	BOD <sub>5</sub> = 875 mg/L, COD = 1300 mg/L	BOD <sub>5</sub> = 95%, COD = 98%, TP = 85%
综合国内废水[32]	20 L (SBBR)	聚丙烯纤维	COD = 300 mg/L, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N = 28.5 mg/L	COD = 92%, TN = 84%
综合国内废水[33]	20 L (SBBR)	纤维	COD = 300 mg/L, TN = 30 mg/L, TP = 5 mg/L	COD = 92%, TN = 81%, TP = 97%
综合国内废水[34]	13 L (SBBR)	仿水生草纤维	COD = 500 mg/L, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N = 50 mg/L, TP = 7.4 mg/L	COD = 92%, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N = 82%, TP = 90%
综合国内废水[35]	0.35 m <sup>3</sup> /day (IVCW)	废砖	COD = 40 mg/L, NH <sub>3</sub> -N = 10 mg/L, TN = 12 mg/L, TP = 1.6 mg/L	COD = 66.52%, NH <sub>3</sub> -N = 72.10%, TN = 56.53%, TP = 91.55%
城市生活污水[36]	4.6 L (SBBR)	海藻酸钠凝胶	COD = 300 mg/L, NH <sub>3</sub> -N = 30 mg/L, TP = 25 mg/L	COD = 87%, NH <sub>3</sub> -N = 88%, TN = 80%
化工大学废水[37]	60 L (MUCT)	活性炭纤维毡	COD = 600 mg/L, TN = 50 mg/L, TP = 11.6–18.7 mg/L	COD = 93.11%, TN = 39.43%, TP = 84.63%
氨氮废水	25 L (SBBR)	*MS1	COD = 600 mg/L, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N = 100 mg/L, TP = 15 mg/L	COD = 83.01%, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N = 85.44%, TP = 71.71%

通过表格中所得信息可以得知,与各填料相比,沸石改性后的生物膜载体对污水处理效果较好,与同类型的填料相比有竞争优势,对比不同类型的填料也有较优的效果。

## 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 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 废水。评估了 SBBR 对 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TN、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的微生物固定化和去除性能。结果表明,改性后的生物膜载体在废水脱氮除磷方面具有良好的优异性,MS1-SBBR 对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和总磷(TP)的平均去除率比填充未改性载体的生物膜反应器(S1-SBBR)高了 4% 和 8.9%。在微生物固定化方面,新型生物膜载体呈现出更高的微生物粘附性,运行 10 天后,MS1 上负载微生物较未改性生物膜载体(S1)高 80.3%。同时对微生物群落进行分析,发现变形菌(*Proteobacteria*)、拟杆菌(*Bacteroidetes*)以及放线菌(*Actinobacteria*)为其主要功能菌属,在污水处理中起重要作用。改性生物膜载体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,沸石粉末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场帆计划项目(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] 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>
- [3] 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 (NH<sub>3</sub>) in Seven Major River Systems of China. *Chemosphere*, **202**, 136-144. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.098>
- [4] 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>
- [5] 彭兰勤, 李彦锋. 水性聚氨酯涂料改性研究进展[C]//2009 全国功能材料科技与产业高层论坛. 全国功能材料科技与产业高层论坛论文集: 2009 年卷. 镇江: 中国仪器仪表学会, 2009: 548-551.
- [6] 郭静波, 马放, 蒋侃, 徐善文, 崔迪. 用于石化废水处理的聚氨酯泡沫球形载体的挂膜方法[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1322-1326.
- [7] 蒋鸿辉, 黄新. 江西白云山电气石粉体对水 pH 值的影响和机理研究[J]. 河南科技, 2009(21): 39-40.
- [8] 张晟瑀, 林学钰, 周兰影, 牧辉, 高文武, 戴宁. 沸石联合微生物固定化去除微污染水体中氨氮的研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(4): 14-17+20.
- [9] 郭俊元, 杨春平, 邱国良. 生物絮凝剂与改性沸石复配处理猪场废水厌氧消化液的响应面优化[J]. 中国环境科学, 2012, 32(11): 1999-2005.
- [10] 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>
- [11] 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>
- [12] 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>
- [13] Johnbull, D., Conroy, N.A., Yu, X., Brian, A.P., John, C.S., Maxim, I.B., Kenneth, M.K. and Daniel, I.K. (2020) Surfactant-Modified Siliceous Zeolite Y for Perchnetate Remediation. *Chemical Engineering Journal*, **402**, Article ID: 126268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126268>
- [14] 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>
- [15] 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>
- [16] 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>
- [17] 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>
- [18] 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>
- [19] 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>
- [20] 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>
- [21] 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>
- [22] 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>
- [23] 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. *The Science of the Total Environment*, **631-632**, 8503-8509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.008>
- [24] 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. *Biore-source Technology*, **254**, 268-277. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.063>
- [25] 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>
- [26] 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>
- [27] 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*, **37**, 2673-2680. <https://www.cnki.net/kcms/doi/10.13227/j.hjcx.2016.07.034.html>
- [28] Tang, B., Chen, Q., Bin, L., Huang, S., Zhang, W., Fu, F. and Li, P. (2018) Insight into the Microbial Community and Its Succession of a Coupling Anaerobic-Aerobic Biofilm on Semi-Suspended Bio-Carriers. *Biore-source Technology*, **247**, 591-598. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.147>
- [29] 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>
- [30] Shapleigh, J.P. (2011) Oxygen Control of Nitrogen Oxide Respiration, Focusing on  $\alpha$ -Proteobacteria. *Enzymology and Ecology of the Nitrogen Cycle*, **39**, 179-183. <https://doi.org/10.1042/BST0390179>
- [31] Aziz, H.A., Puat, N.N.A., Alazaiza, M.Y.D. and Hung, Y.T. (2018) Poultry Slaughterhouse Wastewater Treatment Using Submerged Fibers in an Attached Growth Sequential Batch Reactor. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **15**, Article No. 1734. <https://doi.org/10.3390/ijerph15081734>
- [32] Wang, J., Rong, H. and Zhang, C. (2018) Evaluation of the Impact of Dissolved Oxygen Concentration on Biofilm Microbial Community in Sequencing Batch Biofilm Reactor. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **125**, 532-542. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2017.11.007>
- [33] Jin, Y.X., Ding, D.H., Feng, C.P., Tong, S., Suemura, T. and Zhang, F. (2012) Performance of Sequencing Batch Biofilm Reactors with Different Control Systems in Treating Synthetic Municipal Wastewater. *Biore-source Technology*, **104**, 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.086>
- [34] Zhao, Y.X., Chao, C.F., Zhai, S.Y., Wang, Z.J. and Ji, M. (2017) Treatment of Rural Wastewater Using a Spiral Fiber Based Salinity-Persistent Sequencing Batch Biofilm Reactor. *Water*, **9**, Article No. 970. <https://doi.org/10.3390/w9120970>
- [35] Zhang, G.Z., Ma, K., Zhang, Z.X., Shang, X.B. and Wu, F.P. (2020) Waste Brick as Constructed Wetland Fillers to Treat the Tail Water of Sewage Treatment Plant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **104**, 273-281. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02782-4>
- [36] Li, L.L., Zhang, M., Jiang, W.Q. and Yang, P. (2022) Study on the Efficacy of Sodium Alginate Gel Particles Immobilized Microorganism SBBR for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article ID: 107134. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107134>
- [37] Zhou, D.K. (2013) Activated Carbon Fiber Felt and Polymer Fiber as Biofilm Carrier in a Modified University of Cape Town Process for Sewage Treatment. *Water Science and Technology*, **68**, 1151-1157. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.355>