

异养协同硫自养 ABR 系统还原高浓度高氯酸盐

李 昆,李海波,李瑶峰,林心仪,李宝鑫,宋圆圆,郭建博* (天津城建大学环境与市政工程学院,天津市水质科学与技术重点实验室,天津 300384)

摘要: 构建新型异养硫自养 ABR 反应器,以处理含高浓度高氯酸盐(ClO_4^-)废水,并探讨该工艺对不同浓度 ClO_4^- 的还原性能及硫酸盐(SO_4^{2-})的产生规律,同时解析 ABR 系统内生物量及胞外聚合物(EPS)的变化特性.结果表明:在 $\text{HRT}=12\text{h}$,进水 ClO_4^- 浓度为 300mg/L 时,去除率可达 99.60% ,出水 SO_4^{2-} 浓度稳定在 150mg/L 内.进水 pH 值为 $7.8\sim 8.0$,随着还原 ClO_4^- 浓度的升高,异养段出水 pH 值逐渐升高至 $8.0\sim 8.3$,自养段 pH 值则逐渐降低至 $6.6\sim 6.9$,异养协同硫自养 ABR 系统可实现酸碱的平衡.此外,提高进水 ClO_4^- 浓度可促进 EPS 的分泌,且异养段第一格室微生物分泌的 EPS 最多,其含量可达到 $102.46\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{vss})$.EPS 的分泌可以形成保护层以抵制外界的压力,同时也起到储备碳源和能源的作用.

关键词: 异养协同硫自养; 高氯酸盐; 胞外多聚物; 厌氧折流板反应器(ABR)

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)11-4153-06

Heterotrophic combining sulfur-based autotrophic process reduction of high concentration perchlorate using an anaerobic baffle reactor. LI Kun, LI Hai-bo, LI Yao-feng, LIN Xin-yi, LI Bao-xin, SONG Yuan-yuan, GUO Jian-bo* (Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China). *China Environmental Science*, 2018,38(11): 4153~4158

Abstract: A novel heterotrophic combining sulfur-based autotrophic ABR reactor was constructed to treat the high concentration of perchlorate (ClO_4^-) wastewater. The ClO_4^- removal, the sulfate (SO_4^{2-}) production, the biomass and EPS changes under different ClO_4^- concentrations were explored. The results showed that the ClO_4^- removal efficiency reached to 99.60% at HRT of 12h and the influent ClO_4^- concentration of 300mg/L , the effluent SO_4^{2-} concentration was approximately stabilized at 150mg/L . The influent pH was approximately $7.8\sim 8.0$. With ClO_4^- concentration increasing, the effluent pH of the heterotrophic unit was increased to $8.0\sim 8.3$, while the effluent pH of the autotrophic unit was decreased to $6.6\sim 6.9$. Therefore, the combined heterotrophic and sulfur-based autotrophic process can achieve an acid-base balance. Moreover, the more EPS content was produced by microorganism when influent perchlorate concentration increased gradually in the process. And the content of EPS in the first compartment of the heterotrophic unit was maximum, which reached to $102.46\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{vss})$. The secretion of EPS can not only form a protective layer to resist external pressure, but also play a role in the reserve of carbon sources and energy.

Key words: combined heterotrophic and sulfur-based autotrophic process; perchlorate; extracellular polymeric substances; anaerobic baffled reactor

近些年来,在我国京津冀地区的地表水及地下水都出现了高氯酸盐(ClO_4^-)污染超标的现象,并导致了严峻的水环境问题^[1].当少量的 ClO_4^- 随饮用水进入人体,可抑制人体甲状腺对碘的吸收,从而危害人体的健康^[2-4]. ClO_4^- 在自然水系中具有持久性、强稳定性和高溶解性等特点,常规的处理方法主要有膜分离法、化学催化法、离子交换法以及生物法^[5-9].膜分离法和离子交换法只是形式上的将 ClO_4^- 进行了转移,并未实现有效的还原^[6].另一方面,化学催化法所使用的催化剂成本高、易失活、反应条件苛刻往往成为该方法规模化应用于污水厂的主要限制因素.相比较,生物法具有效率高、成本低、可实现 ClO_4^- 无害化转化等特点,使该方法成为目前还原

ClO_4^- 最有前景的技术手段之一^[7-15].

目前生物法分为异养法和自养法^[7-16],异养法以有机物作为电子供体, ClO_4^- 作为电子受体,最终将 ClO_4^- 还原为氯离子.常用的电子供体有乙酸盐、葡萄糖等,异养法具有较高的还原效率,但该方法常需要投加适量的有机物以实现 ClO_4^- 高效还原,当有机物投加过量时,出水易造成二次污染;有机物投加不足时, ClO_4^- 得不到有效还原^[17-19].

自养法是以无机物作为电子供体, ClO_4^- 作为电

收稿日期: 2018-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678387,51708389);天津市自然科学基金资助重点项目(17JCZDJC39300);天津市教委科研计划项目(2017KJ056)

* 责任作者,教授, jianbguo@163.com

子受体,将 ClO_4^- 转化为氯离子^[8,13-14,20-21].目前常用的电子供体有 H_2 、 Fe^0 、 S^0 等物质.其中,硫具有来源广泛、微溶于水、价格低廉等优点,成为自养法首选的电子供体.此外,硫自养法具有产泥量低及不需要投加碳源等优势,但该方法是一个产酸的过程,因此需要额外投加碱度,以实现酸碱平衡,保障体系内微生物的活性.并且,该方法会导致出水含大量 SO_4^{2-} ,从而容易造成出水二次污染^[20].因此,该方法适用于处理低浓度 ClO_4^- 废水.

只有很少的研究^[16-19,22]侧重于地表水及地下水的异养自养联合工艺.但采用异养联合硫自养工艺在一个反应器中还原高浓度 ClO_4^- 的研究却未报道过,若将异养及硫自养工艺进行联合,具有以下优势:①异养段产生的碱度可以补充在自养段所消耗的碱度,因此不需要额外碱度的投加;②由于异养段的引入,可减缓自养段出水硫酸盐浓度超标的问题;③可解决异养工艺出水 COD 不达标的问题.基于以上所述,本研究构建新型的异养硫自养厌氧折流板反应器(ABR)系统,用于处理高浓度 ClO_4^- 废水,并在不同进水 ClO_4^- 浓度条件下,考察异养协同硫自养工艺对污染物的还原性能、 SO_4^{2-} 的变化规律以及系统中 pH 值的变化特性.同时,分析 ABR 系统内生物量和 EPS 与 ClO_4^- 的还原之间的内在关联,以期为高效、低耗、无二次污染处理含高浓度 ClO_4^- 废水提供技术参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本研究在 ABR 系统中实现异养与硫自养还原 ClO_4^- 过程的结合,实验装置如图 1 所示.系统分为 8 个格室,每个格室又由上、下流格室组成,其宽度比为 4:1,有效体积共 6.8L,材质为有机玻璃.下流室末端均有 45° 倾角的导流板,其目的是使下流室出水能均匀流入上流室,使泥水均匀混合.含 ClO_4^- 废水由蠕动泵泵入至 #1 格室,再依次流经 #2~#8 格室. #1~#4(异养段)格室内活性污泥呈悬浮态; #5~#8(自养段)格室填充硫磺颗粒(粒径为 2.50~3.50mm,孔隙率为 0.31(v/v)),污泥附着于填料表面.每个格室的下流室上部设有取样口,以便检测污水水质.上流室中段均设置污泥取样口用于检测污泥成分.

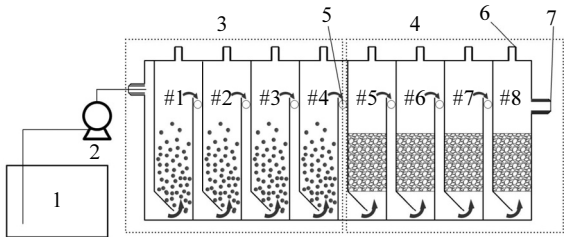


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic of the experiment apparatus

1.进水池;2.蠕动泵;3.异养段;4.自养段;5.异养段出水;6.产气孔;7.自养段出水

1.2 实验材料

本实验所用的活性污泥采自天津市某市政污水处理厂二次沉淀池.取沉降 24h 的污泥直接放入 #1~#8 格室内,其中 #5~#8 格室再填装一定比例的硫磺颗粒.进水采用人工模拟的含高浓度 ClO_4^- 废水,由自来水配制,其主要成分为: NH_4Cl , 0.15g/L; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.10g/L; $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.06g/L; NaClO_4 , 0.14~0.42g/L; CH_3COONa , 0.08~0.50mg/L; 微量元素溶液:1mL/L. 微量元素溶液组成为: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.50mg/L; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.10mg/L; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.01mg/L; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01mg/L; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01mg/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.02mg/L; EDTA, 0.50mg/L.

1.3 运行条件

实验运行调控参数见表 1,在此 3 个阶段内,HRT 均为 12h, ClO_4^- 的浓度分别由初始 100mg/L 增加到 200, 300mg/L,在每个阶段中,将定时检测水中的各离子浓度、进出水 pH 值、COD 等指标,待出水 ClO_4^- 浓度去除率稳定在 90%以上 5d 后,将提升进水 ClO_4^- 浓度进入下一阶段.

表 1 运行参数

Table 1 Operation parameters

项目	阶段		
	I	II	III
时间(d)	1~27	28~51	52~71
HRT(h)	12	12	12
ClO_4^- (mg/L)	100	200	300
CH_3COONa (mg/L)	82.40	164.90	247.20
ClO_4^- 负荷[g/(L·d)]	0.20	0.40	0.60

1.4 分析方法

ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 均采用离子色谱仪(Dionex1100,产地:日本东京)进行测定,保护柱为 AG20(4×50mm)和

分析柱 AS20(4×250mm).样品分析前均经 8000r/min 离心 10min,然后经过 0.22μm 微孔滤膜过滤.采用梯度淋洗的方式进行,淋洗液为 KOH 溶液,流速为 1.0mL/min,柱温为 30℃.其 COD 浓度采用重铬酸钾标准法测量,pH 值使用 pH S225C 型数字酸度计(梅特勒-托利多仪器有限公司,上海)进行测量.自养段的生物膜(#5~#8)由震荡仪从硫填料表面脱落后取出,异养段污泥直接从#1~#4 格室分别取出,进行生物量及 EPS 的测量.EPS 采用 80℃加热法进行提取,其中蛋白采用考马斯亮蓝法进行测定,以牛血清白蛋白作为标准物质;多糖采用蒽酮比色法进行测定.此外,本研究所有数据图表均使用 OriginPro 9.0 进行绘制.

2 结果与讨论

2.1 ClO_4^- 、COD 的去除以及 SO_4^{2-} 的产生

实验运行的 3 个阶段,异养协同硫自养 ABR 系统对 ClO_4^- 的还原、COD 的去除特性及 SO_4^{2-} 的产生如图 2 所示.

在阶段 I,经二沉池污泥接种后,ABR 系统中异养段和自养段均对含 ClO_4^- 废水具有较好的适应能力,且自养段挂膜迅速.初始进水浓度为 100mg/L,运行至 15d,ABR 系统对 ClO_4^- 去除率达 94.59%,其中异养段去除的 ClO_4^- 占 56%左右,而自养段则占 38%左右.第 16~27d, ClO_4^- 去除率始终维持在 95%以上,表明 ABR 系统启动成功.出水 SO_4^{2-} 浓度维持在 70mg/L 以内,相比较而言,若仅靠自养工艺还原 100mg/L ClO_4^- ,根据理论计算,将产生 128mg/L SO_4^{2-} .

在阶段 II,进水 ClO_4^- 浓度由 100mg/L 提升至 200mg/L.图 2c 所示,异养段对 ClO_4^- 的去除率稳定在 50%~65%, ClO_4^- 浓度的提升未对异养段去除率造成明显的影响;在 29d 时自养段去除率达 25%左右,经 2~4d 适应后,去除率提升至 30%~40%.异养段污泥微生物活性提升较快;自养段填料表面的生物膜需要 18d 左右的适应期后,便可将剩余的 ClO_4^- 完全去除.运行至 45~50d 时,ABR 系统对 ClO_4^- 去除率逐渐提升至 95%以上. ClO_4^- 浓度由 100mg/L 提升至 200mg/L,并不会对 ABR 系统的去除效率产生影响.

在阶段 III,异养段和自养段出水 ClO_4^- 浓度明显升高(阶段 III 初期),这是由于 ClO_4^- 浓度由 200mg/L

提升到 300mg/L,异养段和自养段微生物均需要一段时间去适应高浓度 ClO_4^- 环境.运行至 57d 后,异养段和自养段的去除效率有了明显的提升,于第 67d,自养段出水 ClO_4^- 浓度维持在 2mg/L 以内,去除率为 99.60%.若仅采用硫自养法还原 300mg/L 的 ClO_4^- ,按照理论计算,出水 SO_4^{2-} 浓度可达 400mg/L 左右,远高于 250mg/L(美国环保署设定的饮用水 SO_4^{2-} 最大允许浓度为 250mg/L).但采用本工艺还原同浓度 ClO_4^- ,出水 SO_4^{2-} 浓度稳定在 150mg/L 以内,远低于仅采用硫自养工艺产生的 SO_4^{2-} 浓度.

有机物的投加量对异养还原 ClO_4^- 起着至关重要的作用.如图 2d 所示,反应器经过 7d 的适应后,有机物几乎完全可以被异养段利用,且不随出水 ClO_4^- 浓度的升高而升高,表明异养段有机物利用率较高.分别在 29d 和 51d 时,进水 COD 浓度进行了 2 次提升,自养段出水 COD 始终稳定在 50mg/L 以内,并且不受外界条件影响.

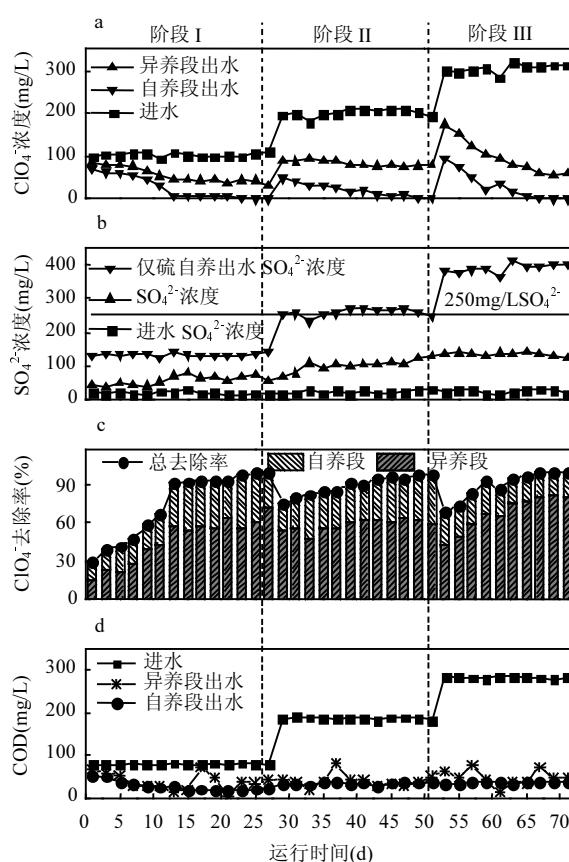


图2 ABR 系统运行过程中 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 及 COD 的变化
Fig.2 Perchlorate, sulfate and COD concentration variations during operation of the ABR

以上实验结果表明,异养硫自养 ABR 系统具有

良好的还原高浓度 ClO_4^- 能力,同时可良好地控制 SO_4^{2-} 的产生,且反应器运行稳定.

2.2 进出水 pH 值及 ORP 的变化

异养还原 ClO_4^- 过程是一个耗酸的过程,每还原 1mol ClO_4^- 消耗 1mol 氢质子^[11];硫自养还原 ClO_4^- 是一个产酸的过程,每还原 1mol ClO_4^- 产生 2.66mol 氢质子^[2].异养硫自养工艺的合理结合,可使 ABR 系统在还原 ClO_4^- 过程中不需要额外投加碱度.ABR 系统出水 pH 值变化特性如图 3 所示,在整个实验阶段,进水 pH 值介于 7.8~8.0 之间,当反应器稳定运行后,异养段和自养段出水分别介于 8.0~8.3 和 6.6~6.9 之间.此外,pH 值与 ClO_4^- 去除率具有相关性,当 ABR 系统对 ClO_4^- 的去除率 $\leq 80\%$ 时,异养段出水 pH 值上升幅度明显减小.如在 27~35d 和 52~57d 时,出水 pH 值只比进水高了 0.1~0.5 个单位,尤其是在 1~5d 时,异养段出水比进水低 0.2 个单位.而此时 ABR 系统对 ClO_4^- 的去除率明显较低,导致不能有效利用氢质子,从而造成异养段出水 pH 值上升幅度减小或下降.而当 ABR 系统对 ClO_4^- 的去除率 $\leq 80\%$ 时,自养段出水 pH 值高于 7.0,且略微高于稳定运行出水的 pH 值,这表明硫自养反应利用 ClO_4^- 不彻底,水中的 OH^- 未被有效利用,造成出水 pH 值降低的幅度减小.

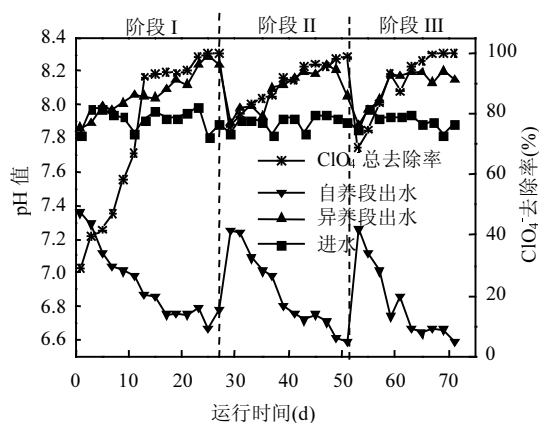


图 3 ABR 系统运行过程中进出水 pH 的变化

Fig.3 Influent and effluent pH variations during operation of the ABR

氧化还原电位(ORP)的变化与反应器体系内的氧化还原反应密切相关^[8,21-24],检测 ABR 系统不同格室的 ORP 能够间接的反映不同格室间所发生的反应类型.本实验选取了阶段 II 的初期(第 31d)和稳

定期(第 51d)测定 ABR 系统内的 ORP (图 4).阶段 II 初期的 ClO_4^- 去除率为 78%,#1 格室的 ORP 值较低 (-242mV).这是由于在第 29d ClO_4^- 浓度由 100mg/L 提升至 200mg/L,浓度的改变对 ABR 系统内异养段和自养段微生物影响较大,导致在第 31d 时在#1 格室中发生的 ClO_4^- 还原反应较小.此外,ORP 值随着格室数的增加而增加,在第 8 格室中 ORP 值逐渐升高至最大值(-164mV).在阶段 II 稳定期,此时反应器运行稳定, ClO_4^- 去除率稳定在 97.5%左右,ORP 变化趋势与第 31d 较为相似.但是第 1 格室的 ORP 比第 31d 的低 144mV,这是由于在稳定期内,反应器性能波动较小,第 1 格室高氯酸盐利用率高导致还原反应较高;第 8 格室的 ORP 值比第 31d 的高 117mV,这是因为第 8 格室的进水 ClO_4^- 浓度在 20mg/L 以内,没有过多的 ClO_4^- 参与还原反应.

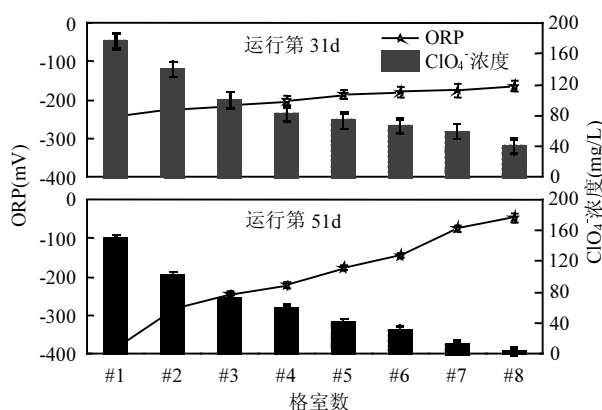


图 4 ABR 系统运行至 31d 和 51d 时每个格室的 ORP 变化

Fig.4 The ORP changes of each chamber in ABR system running to 31d and 51d

2.3 生物量以及 EPS 变化规律的分析

ABR 系统内各格室(SS, VSS)的变化如图 5 所示,接种前(VSS:46.64g/L;SS:57.21g/L;VSS/SS:0.82)至第 25d(VSS:28.60mg/L;SS:48.60g/L;VSS/SS:0.59;#1 格室),生物量出现了下降的趋势.这可能是由于:①ABR 系统内存在较高的上升流速以及自养段中硫填料的过滤能力较低等原因,导致密度较低的污泥随出水而流出;②有一部分微生物不适于 ABR 系统内的环境而被淘汰.阶段 I-III 的生物量都是随格室数的增加而减少的,但随着反应器的运行生物量是增加的.这是由于有机底物随着格室数的增加而减少造成的.相比于阶段 I,阶段 II 异养段和自养段生

物量都出现了增长的现象.在 49d 以后,可明显观察到在自养段(#5 和#6)硫填料表面覆盖了一层黄褐色的生物膜.从生物量增长情况而言,异养段比自养段普遍增长较快,尤其是#1 格室,这是因为在#1 格室 ClO_4^- 以及有机物等营养物丰富,且利用率较高,去除率明显,因此生物量增长较快.

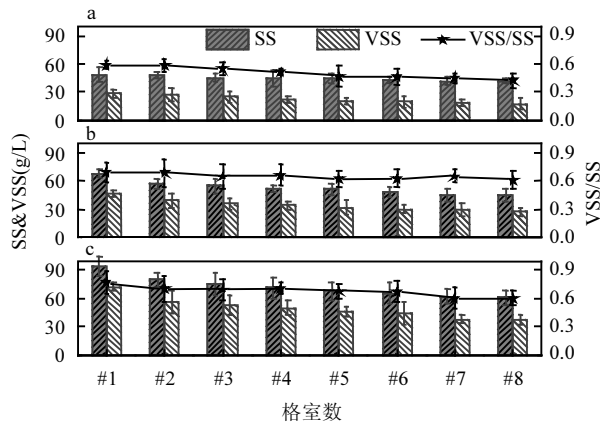


图 5 ABR 系统每个格室 SS、VSS 及 VSS/SS 的变化
Fig.5 The SS, VSS and VSS/SS changes of each chamber in ABR
a.第 25d b.第 49d c.第 69d

胞外多聚物(EPS)是细胞分泌的大分子物质,主要源于生物合成、有机底物的利用、细胞的溶解和大分子水解等过程,并且与颗粒污泥及生物膜的形成存在密切的联系^[25-30].因此,通过测定不同工况段的各个格室 EPS 的组分及含量,考察异养段的污泥

生长状况及自养段的硫填料表面的挂膜情况.表 2 表明,在同一阶段 EPS(接种污泥 EPS:36.29mg/(g·vss),PN:16.13mg/(g·vss),PS:18.76mg/(g·vss),PN/P S:0.86)总量是随着格室数的增加而减少.这是由于随着格室数的增加,可供污泥微生物还原的电子受体(ClO_4^-)越来越少,导致 EPS 含量越低.随着 ClO_4^- 浓度的增加,各个格室的 EPS 及其组分含量均呈上升趋势,这是因为在高有机负荷条件下,有机物等营养物质充足且细菌利用充分,从而可刺激微生物分泌更多的多糖类 EPS,使 EPS 中多糖含量增加^[27].另外,异养段 EPS 及其组分含量的增长速度普遍高于自养段,尤其是#1 格室,有研究表明对于高浓度废水的处理,异养菌增长速度优于自养菌,因为有机电子供体更容易被利用^[23-26].

EPS 的主要成分包括蛋白和多糖,其中蛋白具有疏水性,而多糖则是亲水性物质^[28-31].因此,蛋白与多糖的比值(PN/PS)越高时,细菌表面的疏水性越强^[30].有研究表明,疏水性的增强可以降低细胞互相靠近的表面自由能,增强细胞之间的相互作用力,从而引发细胞聚集的现象,加速生物膜的形成^[30].ABR 系统中 PN/PS 的变化特性表明,随着运行时间的增加,每个格室在不同时期的 EPS 含量是增加的,运行至第 69d 时,第#1 格室 PN/PS 增加到最大的 1.32,此时 VSS 增加的最快,有研究表明较高地 PN/PS 将有利于生物膜的增长^[32-33].

表 2 ABR 系统每个格室 EPS、PN、PS 及 PN/PS 的变化
Table 2 Variations of the EPS, PN, PS and PN/PS on each chamber of ABR

格室数	第 25d				第 49d				第 69d			
	EPS	PN	PS	PN/PS	EPS	PN	PS	PN/PS	EPS	PN	PS	PN/PS
	mg/(g·vss)				mg/(g·vss)				mg/(g·vss)			
#1	47.47	23.45	20.73	1.13	71.96	37.68	30.64	1.23	102.46	55.75	42.12	1.32
#2	45.84	23.13	20.96	0.96	68.48	35.04	29.99	1.17	86.14	45.23	38.75	1.17
#3	42.9	16.40	19.99	0.82	65.13	30.64	31.09	0.99	73.46	37.54	31.12	1.20
#4	40.24	16.20	18.32	0.94	61.17	29.13	29.29	0.99	71.23	39.16	30.52	1.28
#5	41.72	18.30	17.86	1.02	62.63	29.24	26.00	1.12	64.02	32.46	28.17	1.52
#6	39.74	17.46	16.96	1.03	55.44	28.11	26.81	1.05	63.15	34.53	27.46	1.26
#7	38.85	17.47	17.01	1.03	52.81	26.42	23.83	1.11	63.51	31.24	29.43	1.06
#8	38.24	16.42	16.33	1.01	49.77	25.39	23.32	1.09	62.42	31.15	27.42	1.14

3 结论

3.1 采用异养协同硫自养工艺在 ABR 系统内对 300mg/L ClO_4^- 可高效去除,且去除率达 99.60%,同时

可降低副产物 SO_4^{2-} 的产生,且出水浓度稳定 150mg/L 以内.

3.2 异养协同硫自养还原 ClO_4^- 工艺不需要额外投加碱.进水 pH 值稳定在 7.8~8.0,异养段出水介于

8.0~8.3,自养段出水介于 6.6~6.9.异养协同硫自养 ABR 系统可实现酸碱的平衡.

3.3 #1 格室 EPS 含量增长最大,随着 ClO_4^- 浓度的增加而增加;且 PN/PS 越大,越有利于微生物生长.

参考文献:

- [1] 杨一琼,高乃云.中国高氯酸盐污染现状及去除技术研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2011,33(9):75-78.
- [2] 刘永德,王依依,万东锦,等.硫自养微生物降解水中低浓度高氯酸盐的研究——反应器效能及微生物种群空间分布 [J]. 中国环境科学, 2017,37(8):3142-3150.
- [3] Atikovic E, Suidan M T, Maloney S W. Anaerobic treatment of army ammunition production wastewater containing perchlorate and RDX [J]. Chemosphere, 2008,72(11):1643-1648.
- [4] Zhu Y, Gao N, Chu W, et al. Bacterial reduction of highly concentrated perchlorate: Kinetics and influence of co-existing electron acceptors, temperature, pH and electron donors [J]. Chemosphere, 2016,148(1): 188-194.
- [5] Nor S J, Lee S H, Cho K S, et al. Microbial treatment of high-strength perchlorate wastewater [J]. Bioresource Technology, 2011,102(2):835-841.
- [6] Srinivasan R, Sorial G A, Srinivasan R. Treatment of perchlorate in drinking water: A critical review [J]. Separation & Purification Technology, 2009,69(1):7-21.
- [7] Baidas S, Gao B, Meng X. Perchlorate removal by quaternary amine modified reed [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,189(1/2):54.
- [8] 张超,陶华强,宋圆圆,等.硫自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析 [J]. 环境科学, 2017,38(1):247-252.
- [9] Kucharzyk K H, Crawford R L, Paszczynski A J, et al. Maximizing microbial degradation of perchlorate using a genetic algorithm: Media optimization [J]. Journal of Biotechnology, 2012,157(1):189-197.
- [10] Yang W, Zhao Q, Lu H, et al. Sulfide-driven autotrophic denitrification significantly reduces N_2O emissions [J]. Water Research, 2016,90:176-184.
- [11] Ye L, You H, Yao J, et al. Water treatment technologies for perchlorate: A review [J]. Desalination, 2012,298(16):1-12.
- [12] 万东锦,牛振华,刘永德,等.膜电解氢自养 MBBR 反应器深度转化水中高氯酸盐 [J]. 中国环境科学, 2018,38(7):2477-2482.
- [13] 陶华强,邵冬海,张超,等.硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响 [J]. 环境科学, 2018,39(2):811-818.
- [14] 万东锦,刘永德,樊荣,等.硫自养填充床生物反应器去除水中的高氯酸盐 [J]. 环境工程学报, 2015,9(11):5267-5272.
- [15] 杨潇潇,汪作炜,夏四清.双膜曝气生物膜反应器除水中硝氮和高氯酸盐 [J]. 中国环境科学, 2016,36(10):2972-2980.
- [16] Sahinkaya E, Dursun N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement [J]. Chemosphere, 2012,89(2):144-149.
- [17] Guerrero L, Aguirre J P, Muñoz M A, et al. Autotrophic and heterotrophic denitrification for simultaneous removal of nitrogen, sulfur and organic matter [J]. Environmental Letters, 2016,51(8):1-6.
- [18] Liu H, Jiang W, Wan D, et al. Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,169(1):23-28.
- [19] Sahinkaya E, Dursun N, Kilic A, et al. Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: control of sulfate production [J]. Water Research, 2011, 45(20):6661-6667.
- [20] Wan D, Liu Y, Wang Y, et al. Simultaneous bio-autotrophic reduction of perchlorate and nitrate in a sulfur packed bed reactor: Kinetics and bacterial community structure [J]. Water Research, 2017,108:280-292.
- [21] Capua F D, Milone I, Lakaniemi A M, et al. High-rate autotrophic denitrification in a fluidized-bed reactor at psychrophilic temperatures [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,313(C):591-598.
- [22] Oh S E, Yoo Y B, Young J C, et al. Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions [J]. Journal of Biotechnology, 2001,92(1):1-8.
- [23] Chang Y J, Chang Y T, Hung C H, et al. Microbial community analysis of anaerobic bio-corrosion in different ORP profiles [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014,95:93-101.
- [24] Lackner S, Lindenblatt C, Horn H. 'Swinging ORP' as operation strategy for stable reject water treatment by nitrification-anammox in sequencing batch reactors [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 180(7):190-196.
- [25] You G, Hou J, Yi X, et al. Effects of CeO_2 nanoparticles on production and physicochemical characteristics of extracellular polymeric substances in biofilms in sequencing batch biofilm reactor [J]. Bioresource Technology, 2015,194:91-98.
- [26] Wang Z, Gao M, Wei J, et al. Extracellular polymeric substances, microbial activity and microbial community of biofilm and suspended sludge at different divalent cadmium concentrations [J]. Bioresource Technology, 2016,205:213-221.
- [27] He J, Yang P, Zhang W, et al. Characterization of changes in floc morphology, extracellular polymeric substances and heavy metals speciation of anaerobically digested biosolid under treatment with a novel chelated- Fe^{2+} catalyzed Fenton process [J]. Bioresource Technology, 2017,243:641-651.
- [28] 赵军,徐高田,秦哲,等.胞外聚合物 EPS 组成及对污泥特性的影响研究 [J]. 安全与环境工程, 2008,15(1):66-69.
- [29] 夏志红,任勇翔,杨垒,等.自养菌和异养菌胞外聚合物对活性污泥絮凝特性的影响 [J]. 环境科学学报, 2015,35(2):468-475.
- [30] Shi Y, Huang J, Zeng G, et al. Exploiting extracellular polymeric substances (EPS) controlling strategies for performance enhancement of biological wastewater treatments: An overview [J]. Chemosphere, 2017,180:396-411.
- [31] 余智勇,文湘华.厌氧膜生物反应器中亲疏水性有机物的膜污染特征 [J]. 中国环境科学, 2018,38(7):2471-2476.
- [32] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review [J]. Biotechnology Advances, 2010,28(6):882-894.
- [33] Yong X, Zhang E, Zhang J, et al. Extracellular polymeric substances are transient media for microbial extracellular electron transfer [J]. Science Advances, 2017,3(7):e1700623.

作者简介: 李 昆(1992-),男,陕西西安人,天津城建大学环境与市政工程学院硕士研究生,主要从事水处理理论与技术研究。