



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202102053

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

史乃元, 赵继红, 万东锦, 等. 混合营养生物反应器同步去除水中高氯酸盐和硝酸盐[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2801-2809.

SHI Naiyuan, ZHAO Jihong, WAN Dongjin, et al. Combined heterotrophic and sulfur-autotrophic bioreactor for synchronous removal of perchlorate and nitrate from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2801-2809.

混合营养生物反应器同步去除水中高氯酸盐和硝酸盐

史乃元¹, 赵继红¹, 万东锦^{1,*}, 何巧冲¹, 韦贞鸽², 刘永德¹

1. 河南工业大学环境工程学院, 郑州 450001

2. 河南省郑州生态环境监测中心, 郑州 450007

第一作者: 史乃元 (1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染治理。E-mail: 2280630023@qq.com

*通信作者: 万东锦 (1982—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制原理等。E-mail: djwan@haut.edu.cn

摘要 针对水体硝酸盐和高氯酸盐复合污染, 建立了异养和硫自养协同作用的混合营养型一体式生物反应器, 采取异养投加不足量有机碳源、硫自养和异养共同承担负荷的策略, 以解决异养有机物二次污染和硫自养法中副产物硫酸根过量的问题。考察了水力停留时间 (HRT) 和碳源投加量对高氯酸盐去除的影响。结果表明: 当进水 NO_3^- -N 质量浓度为 $(20.21 \pm 0.23) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 ClO_4^- 质量浓度为 $(20.12 \pm 0.12) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、HRT 由 4 h 降低到 2、1 和 0.5 h 时, 反应器均能实现对硝酸盐 (>96.2%) 和高氯酸盐 (>96.9%) 的高效去除; 在 HRT 为 4 h 和 0.5 h 时, 出水硫酸根质量浓度分别为 $(273 \pm 10) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(129 \pm 3) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 较长的 HRT 会导致硫歧化反应发生, 从而使出水硫酸根浓度有所增加; 当 HRT 为 0.5 h 时, 混合营养条件下反应器出水硫酸根质量浓度比单独硫自养减少了 $63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明混合营养生物反应器能够有效减少硫酸根的产生; 反应器出水不可吹除有机碳 (nonpurgeable organic carbon, NPOC) 小于 $2.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明低碳源投加能够有效地避免有机物二次污染。

关键词 硝酸盐; 高氯酸盐; 异养; 硫自养; 硫歧化

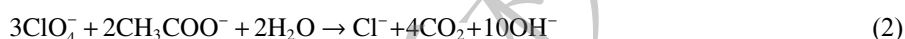
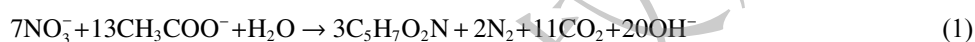
硝酸盐和高氯酸盐是地下水中常见的共存污染物。农业氮肥的大量施用是地下水硝酸盐污染的最大来源^[1]。在美国, 约有 22% 的农业地下水硝酸盐浓度超过饮用水标准^[2]; 在欧洲, 有 1/3 的地下水硝酸盐超过了饮用水标准, 硝酸盐达到了 $100 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3]; 在中国, 有 61.2% 的地下水井存在着硝酸盐严重超标的问题^[4]。当长期饮用硝酸盐超标的地下水时, 人体患高铁血红蛋白症和癌症的几率会增加^[5]。地下水中高氯酸盐主要来源于火箭助推剂、烟花、染料和油漆等工业产品的生产和加工过程^[6-7]。有研究表明, 智利阿塔卡马沙漠中地表水中的高氯酸盐质量浓度为 $744 \sim 1480 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8]。有研究^[9]表明, 由于将含有高氯酸盐的制造业废水排到地下水中, 导致位于美国加利福尼亚州东部的萨克拉门地下水高氯酸盐含量达到了 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。KOSAKA 等^[10]在 2007 年对日本 Usui 河和 Tone 河调查发现, 受污域河水中高氯酸盐质量浓度为 $0.34 \sim 2.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。据调查, 我国部

收稿日期: 2021-02-08; 录用日期: 2021-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51878251); 河南省优秀青年科学基金项目 (212300410034)

分水体存在高浓度高氯酸盐污染状况,如湖南省衡阳市某地表水高氯酸盐含量高达 $6.8\sim 54.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由于高氯酸根离子在电荷和离子半径上都与碘相似,因此,可能会破坏甲状腺中碘的吸收,从而可能影响甲状腺功能,引起甲状腺疾病^[12-14],严重威胁着人类的健康。

目前处理水体硝酸盐和高氯酸盐复合污染的方法主要包括离子交换、膜分离、化学还原和生物法^[15-16]。离子交换和膜分离工艺虽然能够去除水中的硝酸盐和高氯酸盐,但只是将污染物浓缩转移,并没有将污染物无害转化,且操作成本较高;对于化学还原法,多采用贵金属催化剂,价格昂贵且催化剂易失活;生物还原工艺能够实现硝酸盐和高氯酸盐的高效去除,易于推广应用,故逐渐成为本领域的研究热点^[17-18]。根据所需电子供体的不同,生物还原法分为异养还原和自养还原法,对于异养还原过程,常用的有机碳源包括葡萄糖、甲醇、乙酸盐等^[19-20]。采用乙酸盐作为电子供体,还原去除硝酸盐和高氯酸盐的反应分别如式(1)和式(2)所示。



需要指出的是,虽然异养生物还原反应速率快,但其反应过程会产生碱度,造成出水pH的升高。此外,碳源投加不易控制,投加过少则处理不彻底,投加过多则残余水中容易造成二次污染。生物自养过程利用无机碳作为电子供体,避免了有机源的投加,近年来受到研究人员的关注。其中,微生物利用单质硫作为电子供体,还原硝酸盐和高氯酸盐的反应如式(3)和式(4)所示。对于硫自养生物还原过程来说,虽然避免了有机碳源投加带来的隐患,但反应过程中产生副产物硫酸盐,同时消耗水体碱度,造成出水pH降低。



基于上述研究背景,为了克服异养和自养还原各自的缺点,本研究建立了异养和硫自养协同作用的一体式生物反应器,其中有机碳源投加量低于理论值,这可有效避免水中有机物的二次污染;硫自养仅承担部分负荷,从而削弱硫酸盐的产生;同时平衡了2种反应过程碱度产生与消耗,稳定出水pH;考察了在不同HRT和不同碳源投加量条件下,混合营养生物工艺对废水中硝酸盐和高氯酸盐的去除效果,以期为该工艺在实际水处理工程中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

建立了混合营养一体式微生物反应器(图1)。反应器采用有机玻璃柱制成,柱内径为5 cm,柱内填充硫磺颗粒(10目筛子筛分,燕山石化),填充高度42 cm,反应器有效体积310 mL,外部有水浴保温夹层,温度为 $(30\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应器顶部采用溢流的方式出水,底部通过蠕动泵均匀的将进水送进反应器。

1.2 进水组成

反应器进水采用去离子水和自来水(1:4)配制而成,加入优级纯高氯酸钠和硝酸钠作为目标污染物。进水组成: ClO_4^- 质量浓度 $(20.12\pm 0.12)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- -N质量浓度 $(20.21\pm 0.23)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

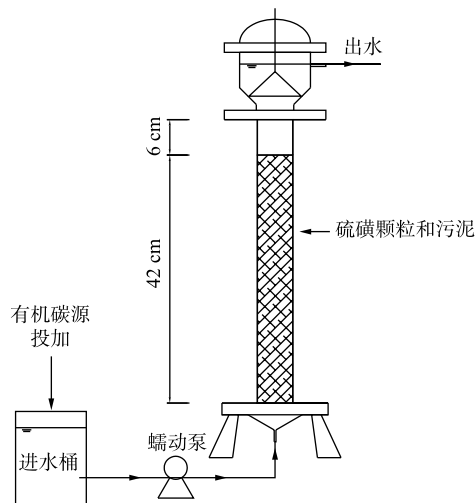


图1 生物反应器实验装置图

Fig. 1 Diagram of the experimental bioreactor

CH₃COO⁻质量浓度 60 mg·L⁻¹(第 I~IV 阶段添加, 第 V 阶段无添加), KH₂PO₄ 0.5 mg·L⁻¹(以磷计), 缓冲物质 NaHCO₃ 300 mg·L⁻¹。另外, 为了给微生物提供足够的营养成分, 进水加入 1 mL·L⁻¹ 的微量元素溶液, 溶液成分为 0.05 g·L⁻¹ ZnCl₂·H₂O、0.11 g·L⁻¹ NiCl₂·6H₂O、0.49 g·L⁻¹ MnCl₂·4H₂O、0.05 g·L⁻¹ H₃BO₃、2.00 g·L⁻¹ CoCl₂·6H₂O、0.11 g·L⁻¹ CuCl₂·2H₂O。其余进水水质参数为 72.26~138.52 mg·L⁻¹ SO₄²⁻、380.23~497.26 mg·L⁻¹ 碱度、pH 为 8.23~8.76。

1.3 反应器接种和驯化启动

取郑州市五龙口污水处理厂厌氧段污泥, 将污泥与硫磺颗粒均匀的填充到反应器中, 污泥接种量为 6.5 g·L⁻¹。驯化启动阶段进水 ClO₄⁻质量浓度为 40 mg·L⁻¹, NO₃⁻-N 质量浓度为 40 mg·L⁻¹, CH₃COO⁻质量浓度为 180 mg·L⁻¹, 磷源 KH₂PO₄ 为 0.5 mg·L⁻¹(以磷计), 缓冲物质 NaHCO₃ 500 mg·L⁻¹。反应器在 HRT 为 8 h 的情况下连续运行 14 d 后完成驯化。

1.4 实验方案

反应器驯化启动完成后, 开始正式运行, 运行方案如表 1 所示。实验分为 5 个阶段, 前 4 个阶段为混合营养工况, 调整 HRT 分别为 4、2、1 和 0.5 h, 每个阶段运行 10 d。根据反应式 (1) 和式 (2), 理论上还原 20 mg·L⁻¹ 的 NO₃⁻-N 和 ClO₄⁻需要 164 mg·L⁻¹ 的 CH₃COO⁻。在前 4 个阶段, 进水投加 CH₃COO⁻的质量浓度为 60 mg·L⁻¹, 以营造低碳源投加的混合营养条件。第 V 阶段, 保持 HRT 为 0.5 h, 取消有机碳源投加, 为单独硫自养工艺, 研究反应器的处理效能, 并与混合营养工艺作对比。

1.5 分析方法

所有出水水样均经过 0.22 μm 滤膜过滤, 并在 4 °C 条件下保存, 采用离子色谱仪 (ICS-2100, 美国赛默飞) 测定水样中的 ClO₄⁻(最低检测限为 0.2 mg·L⁻¹) 和 SO₄²⁻(最低检测限为 0.4 mg·L⁻¹)。用紫外可见分光光度法测 NO₃⁻, N-(1-萘基)-乙二胺光度法测 NO₂⁻, 利用 TOC 分析仪 (TOCL-CPN CN200, 日本岛津) 来测定进出水 NPOC, 使用 pH 计 (PHS-3C, 雷磁, 中国) 测定进出水 pH, 采用酸碱滴定法测定进出水的碱度。

2 结果与讨论

2.1 反应器的启动

混合营养生物反应器启动期运行效果如图 2 所示。在 HRT 为 8 h 的条件下, 反应器只需要 2 d 的适应期就可以将 40 mg·L⁻¹ 的 NO₃⁻-N 还原, 出水 NO₃⁻-N 质量浓度为 (0.25±0.06) mg·L⁻¹, 并且驯化期间没有出现 NO₂⁻ 的积累, 出水浓度始终低于检出限; 而对于 ClO₄⁻, 生物反应器则需要 8 d 的适应期才能够逐渐将 40 mg·L⁻¹ 的 ClO₄⁻还原, 出水 ClO₄⁻浓度低于检出限。产生这种现象的原因可能是, 接种污泥取自郑州市五龙口污水处理厂的厌氧段污泥, 污泥本身就具有反硝化功能, 因此, 对 NO₃⁻具有较强的适应能力, 而对于 ClO₄⁻, 需要一定的适应时间。至第 5 天, 反应器出水 SO₄²⁻质量浓度增加量由 116.8 mg·L⁻¹ 升高至 326.7 mg·L⁻¹, 这表明硫自养菌正在逐渐驯化成熟, 至驯化末期, 反应器出水 SO₄²⁻质量浓度增加量稳定在 (292.4±6.3) mg·L⁻¹。

2.2 反应器对 ClO₄⁻和 NO₃⁻的去除效果

各运行阶段, 反应器对 ClO₄⁻和 NO₃⁻的去除效果如图 3 所示, 在整个运行期间, 反应器对 ClO₄⁻和 NO₃⁻均表现出较好的去除效果。对于 ClO₄⁻来说, 当 HRT 从 4 h 缩短至 2 h 时, 经过 3 d 的适应期, 出

表 1 反应器实验运行方案

Table 1 Experimental operation scheme of reactor

运行阶段	运行时段/d	工艺条件	HRT/h	进水 CH ₃ COO ⁻ / (mg·L ⁻¹)
I	1~10	混合营养	4	60
II	11~20	混合营养	2	60
III	21~30	混合营养	1	60
IV	31~41	混合营养	0.5	60
V	42~51	单独硫自养	0.5	0

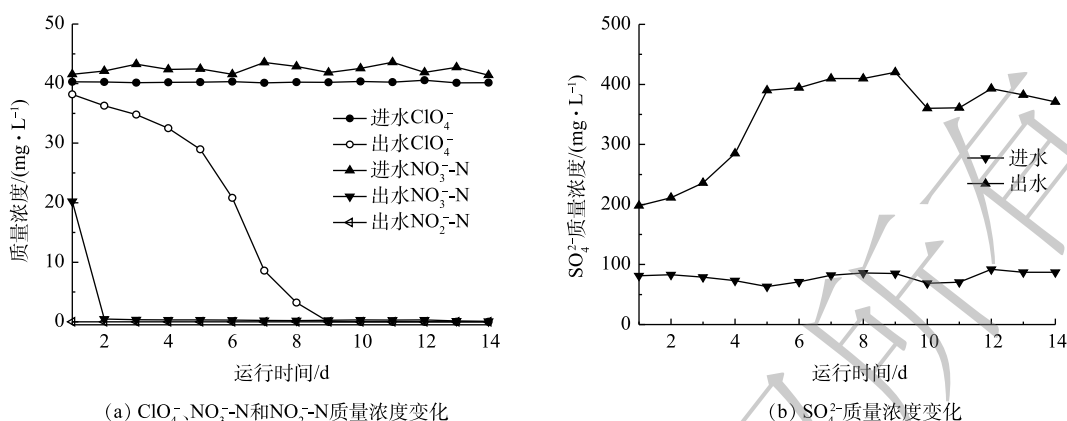


图2 驯化阶段ClO₄⁻、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和SO₄²⁻质量浓度变化

Fig. 2 Variations of ClO₄⁻, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N and SO₄²⁻ concentrations during acclimation process

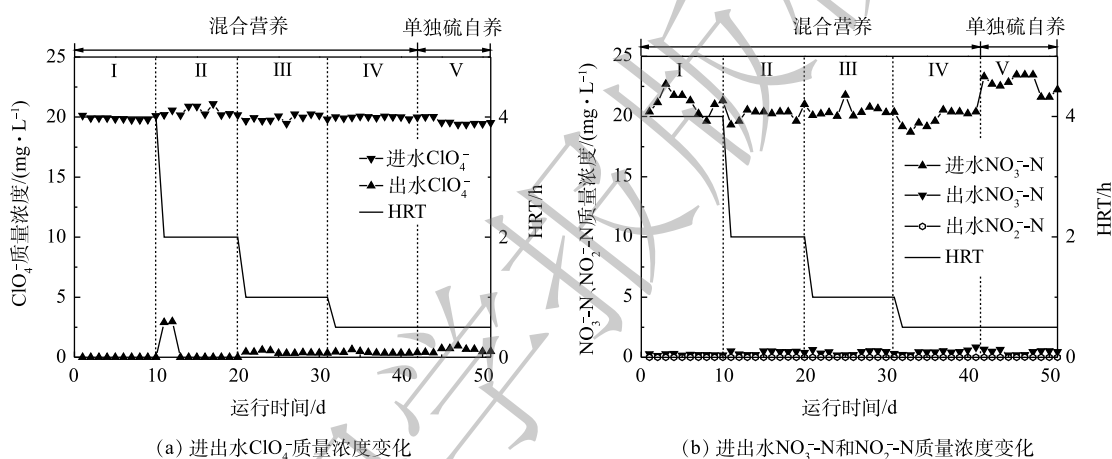


图3 不同操作条件下进出水ClO₄⁻、NO₃⁻-N和NO₂⁻-N质量浓度变化

Fig. 3 Variations of ClO₄⁻, NO₃⁻-N and NO₂⁻-N concentrations in influent and effluent under different operate conditions

水去除率趋于稳定, 出水ClO₄⁻质量浓度低于检出限, 当HRT降低到1.0 h和0.5 h时, 出水ClO₄⁻质量浓度分别降低到(0.34±0.06) mg·L⁻¹和(0.35±0.09) mg·L⁻¹。第V阶段, 单独硫自养工艺下, 反应器出水ClO₄⁻质量浓度升高至(0.58±0.12) mg·L⁻¹, 对应去除率为96.2%, 相较于混合营养工艺, ClO₄⁻去除率降低了2%, 表明混合营养工艺对ClO₄⁻的去除效果优于单独硫自养。LV等^[21]用甲烷膜生物反应器还原ClO₄⁻和NO₃⁻时发现: 当进水中只有ClO₄⁻时, ClO₄⁻还原速率为1.7 mmol·(m²·d)⁻¹; 而当NO₃⁻存在时, ClO₄⁻还原速率降为0.64 mmol·(m²·d)⁻¹, 当NO₃⁻被完全去除后, ClO₄⁻还原速率又恢复到1.6 mmol·(m²·d)⁻¹。DENIZ等^[22]用自养-异养组合工艺去除ClO₄⁻和NO₃⁻-N时发现: NO₃⁻-N在被完全还原之后ClO₄⁻才能被完全还原。在本研究中, 混合营养工艺条件下, 反应器实现了对2种污染物的高效去除, 加入60 mg·L⁻¹ CH₃COO⁻首先促进了NO₃⁻的还原效率, 而后提高了ClO₄⁻的去除率, 使得混合营养生物反应器在0.5 h时对ClO₄⁻的去除效果优于硫自养生物反应器。

反应器运行期间始终保持对NO₃⁻较高的去除效率, 几乎不受HRT的影响, 出水NO₃⁻-N质量浓度小于0.62 mg·L⁻¹, 去除率大于96.9%, 实验期间不存在NO₂⁻-N的积累, 出水NO₂⁻-N度低于检出限。停止添加碳源, 反应器对NO₃⁻-N的去除几乎没有受到影响。

围绕2种污染物异养和硫自养过程, 本课题组已经开展了部分研究。2017年, 本课题组^[23]在硫自养固定床生物反应器还原ClO₄⁻和NO₃⁻复合污染过程的研究中发现, 2种污染物的还原同时发

生, 且硝酸盐的还原速率快于高氯酸盐, 硫歧化反应伴随着高氯酸盐的还原, 共存的 NO_3^- 对硫歧化反应有抑制作用。2018年, 本课题组^[24]采用乙酸钠为碳源还原水中的高氯酸盐, 发现以高氯酸盐为电子受体, 长期驯化得到的混合菌群, 对水中的硝酸盐依然有着较好的反硝化效果, 在碳源有限的条件下, 2种污染物的还原同时发生, 且硝酸盐的还原率高于高氯酸盐。一般来说, 生物过程对硝酸盐的去除优先于高氯酸盐。在本研究中, 在混合营养条件下(HRT为4、2、1和0.5 h), 反应器稳态运行时对硝酸盐的去除率高于对高氯酸盐的去除率。当停止碳源投加时, 对高氯酸盐的去除受到一定程度的影响, 去除率降低了2%, 而对硝酸盐的去除没有受到影响, 与DENIZ等报道的硝酸盐的去除优先于高氯酸盐的结果相一致^[22]。

需要指出的是, 第IV阶段, HRT仅为0.5 h, 本反应器对 NO_3^- -N去除负荷达到 $930.24 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 对 ClO_4^- 的去除负荷达到了 $943.20 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。WAN等^[25]建立了硫自养填充床生物反应器, 其对 ClO_4^- 和 NO_3^- 的最大去除负荷分别为 $705.92 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $721.60 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 去除负荷低于本实验。ZHU等^[26]用生物活性炭填充床生物反应器, 发现实验期间反应器出水高氯酸盐质量浓度为 $1.82 \sim 2.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水高氯酸盐质量浓度远高于混合营养生物反应器。因此, 本研究建立的混合营养生物反应器对 ClO_4^- 和 NO_3^- 具有较好的去除效果。

2.3 反应器进出水 SO_4^{2-} 质量浓度的变化

反应器进出水 SO_4^{2-} 质量浓度变化如图4所示。在第I~IV阶段, 混合营养工艺条件下, 出水 SO_4^{2-} 质量浓度随着HRT的缩短而减少。当HRT为4 h时, 出水 SO_4^{2-} 质量浓度增加量为 $(273 \pm 10) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着HRT降低到2、1和0.5 h, 出水 SO_4^{2-} 质量浓度增加量分别为 (217 ± 11) 、 (147 ± 20) 和 $(129 \pm 3) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。第V阶段, 单独硫自养工艺条件下, 出水 SO_4^{2-} 质量浓度增加量为 $(192 \pm 4) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 同有混合营养工艺相比, SO_4^{2-} 的产量增加 $63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

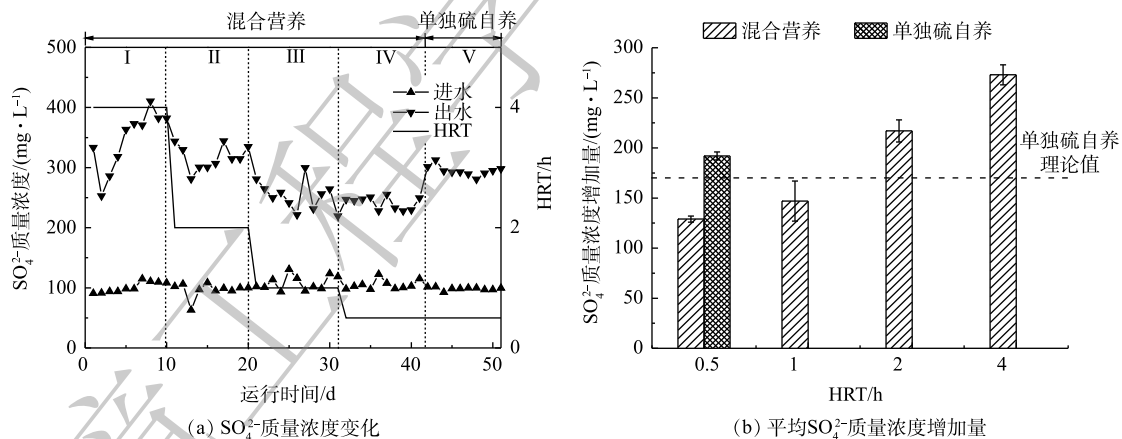


图 4 不同操作条件下进出水 SO_4^{2-} 浓度变化和 SO_4^{2-} 浓度增加量

Fig. 4 Variations of SO_4^{2-} concentration in influent and effluent and its increase amount under different operate conditions

WAN等^[27]利用氢自养还原水中高氯酸盐, 探究了共存的硝酸盐和硫酸盐对高氯酸盐去除的影响。实验结果表明, 还原菌群对3种电子受体的还原速率顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。此外, 有研究^[28]表明, 无论从热力学或动力学方面分析, 硝酸盐还原均优先于硫酸盐。理论上, 还原 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N, 需要 $156 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COO^- 。在本研究中, 进水投加 CH_3COO^- 的质量浓度仅为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 投加碳源不足, 硝酸盐将优先于硫酸盐还原, 故可推测, 硫酸盐直接被有机碳源还原的可能性较低。

根据式(3)和式(4), 硫自养还原 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N和 ClO_4^- 共计产生 $169 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 。因此, 当HRT为1 h和0.5 h时, 投加 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COO^- 能够有效地减少 SO_4^{2-} 产生, SO_4^{2-} 的产量分别减少了 $22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT越短, SO_4^{2-} 的生成受到的抑制越显著。当HRT为4 h和2 h时, 虽

然投加了 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COO}^-$, 但 SO_4^{2-} 产生量依然大于硫自养的理论值, 由此可推测, 在较长的 HRT 下, 发生了硫歧化反应。

JU 等^[29] 报道, 在硫自养还原 ClO_4^- 过程中, 出水 SO_4^{2-} 质量浓度远大于理论值, 据此推测出有硫歧化反应发生。WAN 等^[30] 发现, 在硫自养还原 ClO_4^- 和 NO_3^- 复合污染过程中, 硝酸盐的还原速率快于高氯酸盐, 硫歧化反应伴随着高氯酸盐的还原, 共存的 NO_3^- 对该反应有抑制作用, HRT 越长, 该反应进行越剧烈, 反应如式 (5) 所示。



在混合营养条件下, 当 HRT 为 4 h 和 2 h 时, SO_4^{2-} 质量浓度增加量高于硫自养理论值 ($104 \pm 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(48 \pm 10) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 证实有硫歧化反应发生。因此, 为削弱副产物 SO_4^{2-} 的产生, 在保证 NO_3^- 和 ClO_4^- 去除率的同时, 工程上应当尽可能地采用较短的 HRT。

2.4 反应器进出水 pH 和碱度的变化

反应器进出水 pH 和碱度的变化如图 5 所示。在运行期间, 进水 pH 为 8.51~8.72, 出水 pH 稳定在 7.18~7.68。实验结果表明, 出水碱度消耗量随着 HRT 的降低呈现降低的趋势。在混合营养工艺下, 当 HRT 为 4 h 时, 碱度消耗量为 $(213 \pm 13) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计); 当 HRT 缩短至 0.5 h 时, 碱度消耗量降为 $(105 \pm 7) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 碱度消耗削减了 49%。结合式 (3) 和式 (4), 理论上硫自养还原 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 和 NO_3^- -N 的碱度消耗为 $105 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计)。对比第 IV 和第 V 阶段, 单独硫自养出水 pH 低于混合营养工艺, 碱度消耗量为 $(150 \pm 2) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 比混合营养工艺的碱度消耗量增加了 $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这是因为硫自养承担所有负荷, 导致碱度消耗增加。在混合营养条件下, 异养还原硝酸盐和高氯酸过程产生碱度, 硫自养还原硝酸盐和高氯酸盐过程消耗碱度, 此外, 硫歧化反应也消耗碱度。整个实验运行期间, 异养产生的碱度能够抵消一部分自养消耗的碱度, 自养-异养在加快去除效率的同时, 还能够降低反应物的碱度消耗和硫酸根浓度的产生。在 HRT 为 4 h 的条件下, 混合营养工艺碱度消耗高于硫自养理论值 $(108 \pm 6) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明即使在混合营养条件下, 较长的 HRT 也会发生较为剧烈的硫歧化反应, 导致碱度消耗较高。

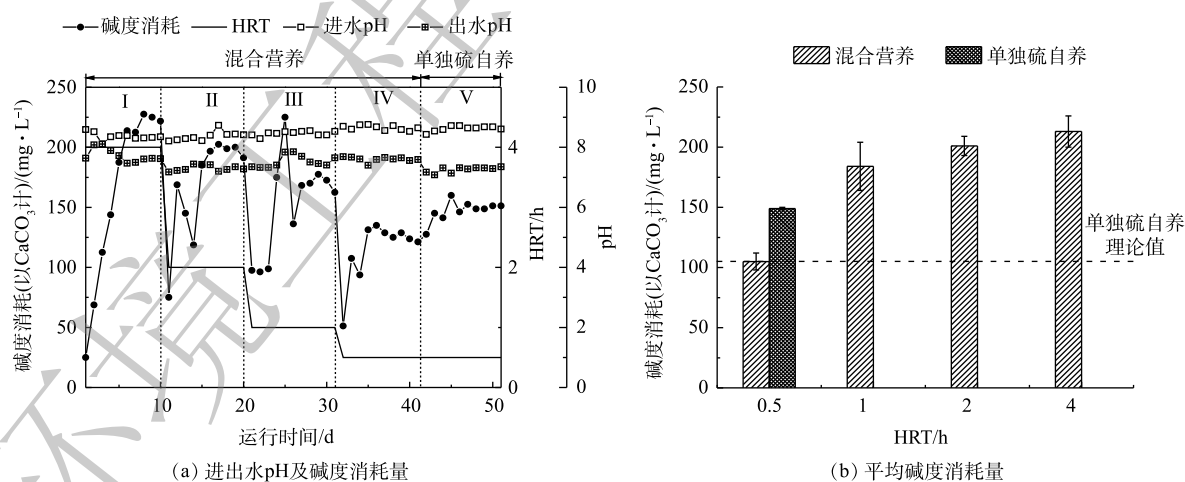


图 5 不同操作条件下进出水 pH 和碱度消耗

Fig. 5 pH and alkalinity consumption under different operate conditions

2.5 反应器中进出水 NPOC 和 COD 的变化

有机碳源是否有残余是影响反应器出水水质的关键所在。本反应器在运行期间, 进出水 NPOC 质量浓度变化如图 6 所示。在混合营养条件下, 反应器出水的 NPOC 始终维持在较低的水平, 出水 NPOC 小于 $(2.68 \pm 0.13) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且不受 HRT 的影响。完全去除 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N 和 ClO_4^- 需要

164 mg·L⁻¹ 的 CH₃COO⁻。本研究中, 进水仅加入 60 mg·L⁻¹CH₃COO⁻, 有机碳源的投加远低于理论值, 因此, 反应器出水中无有机碳源残余。整个实验运行期间, 进水 COD 为 (60.56±0.23) mg·L⁻¹, 出水 COD 小于 5.68 mg·L⁻¹。

3 结论

1) 混合营养一体式生物反应器能够同步高效的去除 ClO₄⁻ 和 NO₃⁻-N。对于 20 mg·L⁻¹ 的进水 ClO₄⁻ 和 NO₃⁻-N, 在 HRT 分别为 4 h 和 2 h 时, 出水 ClO₄⁻ 质量浓度均低于检出限, 当 HRT 为 1 h 和 0.5 h 时, 出水 ClO₄⁻ < 0.34 mg·L⁻¹; HRT 对 NO₃⁻-N 的去除影响较小, 出水 NO₃⁻-N < 0.62 mg·L⁻¹。

2) 在混合营养条件下, 当 HRT 为 0.5 h、温度为 (30±2) °C 时, 反应器中 ClO₄⁻ 和 NO₃⁻ 的去除负荷达到最大, 分别为 943.20 g·(m³·d)⁻¹ 和 930.24 g·(m³·d)⁻¹。

3) 混合营养工艺能够有效降低 SO₄²⁻ 的产生量和碱度消耗量。当 HRT 为 0.5 h 时, 与单独硫自养相比, SO₄²⁻ 的产生减少了 63 mg·L⁻¹, 碱度消耗减少了 45 mg·L⁻¹。

4) 由于异养施加不足量碳源, 混合营养工艺能有效避免有机碳源残余水中造成二次污染的问题, 出水 NPOC 低于 (2.68±0.13) mg·L⁻¹。

参考文献

- [1] LUMIA D S, LINSEY K S, BARBER N L. Estimated use of water in the United States in 2000[M]. US Department of the Interior & US Geological Survey, 2005.
- [2] WARD M H, DEKOK T M, LEVALLOIS P, et al. Workgroup report: Drinking-water nitrate and health-recent findings and research needs[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(11): 1607-1614.
- [3] United Nations. Economic Commission for Europe. Europe's Environment: The Third Assessment: Summary[M]. Office for Official Publications of the European Communities, 2003.
- [4] LI P Y, TIAN R, XUE C Y, et al. Progress, opportunities, and key fields for groundwater quality research under the impacts of human activities in China with a special focus on western China[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 24(15): 13224-13234.
- [5] CLARK J J J. Toxicology of Perchlorate[M]. Perchlorate in the Environment. Boston, MA; Springer US, 2000: 15-29.
- [6] HE L, YANG Q, ZHONG Y, et al. Electro-assisted autohydrogenotrophic reduction of perchlorate and microbial community in a dual-chamber biofilm-electrode reactor[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128548.
- [7] MOTZER W E. Perchlorate: Problems, detection, and solutions[J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2(4): 301-311.
- [8] CALDERÓN R, PALMA P, PARKER D, et al. Perchlorate levels in soil and waters from the Atacama desert[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2014, 66(2): 155-161.
- [9] 张可佳, 高乃云, 隋铭皓, 等. 饮用水中高氯酸盐污染现状与去除技术的综述[J]. *四川环境*, 2008, 27(1): 91-95.
- [10] KOSAKA K, ASAMI M, MATSUOKA Y, et al. Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan[J]. *Water Research*, 2007, 41(15): 3474-3482.
- [11] WU Q, TAO Z, SUN H, et al. Perchlorate in tap water, groundwater, surface waters, and bottled water from China and its

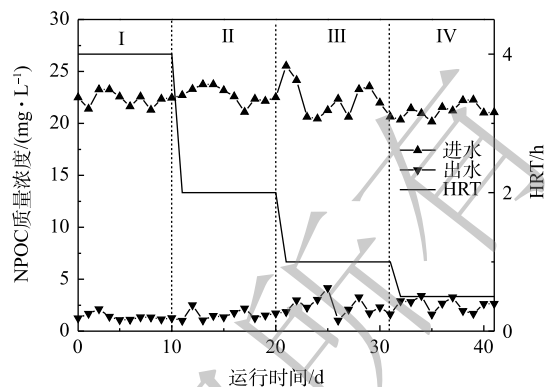


图 6 不同操作条件下进出水 NPOC 质量浓度变化
Fig. 6 Variations of NPOC in influent and effluent under different operate conditions

- association with other inorganic anions and with disinfection byproducts[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(3): 543-550.
- [12] QIAN W B, KAI C A, SH A, et al. Spontaneous assembly of microbial extracellular polymeric substances into microcapsules involved in trapping and immobilizing degradation-resistant oxoanions: ScienceDirect[J]. *Science of the Total Environment*, 2020.
- [13] EGGERS E, TERLOUW T. Biological denitrification in a fluidized bed with sand as carrier material[J]. *Water Research*, 1979, 13(11): 1077-1090.
- [14] WOLFF J. Perchlorate and the thyroid gland[J]. *Pharmacological Reviews*, 1998, 50(1): 89-105.
- [15] 谢婷. 基于厌氧甲烷氧化的生物反硝化和高氯酸盐还原机制及微生物群落研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [16] BREYTUS A, HASSON D, SEMIAT R, et al. Removal of nitrate in semi and fully continuous-flow Donnan dialysis systems[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117249.
- [17] 吴芳磊. 基于硫自养反硝化的深度除磷脱氮研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [18] LI K, GUO J B, LI H B, et al. A combined heterotrophic and sulfur-based autotrophic process to reduce high concentration perchlorate via anaerobic baffled reactors: Performance advantages of a step-feeding strategy[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 279: 297-306.
- [19] 杨垒. 高效异养硝化细菌的脱氮特性及其处理高氨氮废水研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- [20] SAHINKAYA E, KILIC A, CALIMLIOGLU B, et al. Simultaneous bioreduction of nitrate and chromate using sulfur-based mixotrophic denitrification process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262(15): 234-239.
- [21] LV P L, SHI L D, DONG Q Y, et al. How nitrate affects perchlorate reduction in a methane-based biofilm batch reactor[J]. *Water Research*, 2020, 171(15): 115397.
- [22] UCAR D, COKGOR E U, SAHINKAYA E, et al. Simultaneous nitrate and perchlorate removal from groundwater by heterotrophic-autotrophic sequential system[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 116: 83-90.
- [23] WAN D J, LI Q, LIU Y D, et al. Simultaneous reduction of perchlorate and nitrate in a combined heterotrophic-sulfur-autotrophic system: Secondary pollution control, pH balance and microbial community analysis[J]. *Water Research*, 2019, 165(15): 115004.
- [24] WAN D J, NIU Z H, ZHOU J, et al. Influence of electron donors on perchlorate reduction and microbial community structure[J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, 35(11): 1255-1262.
- [25] WAN D J, LIU Y D, WANG Y 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.
- [26] ZHU Y, WU M, GAO N, et al. Impacts of nitrate and electron donor on perchlorate reduction and microbial community composition in a biologically activated carbon reactor[J]. *Chemosphere*, 2016, 165: 134-143.
- [27] WAN D J, LIU Y D, NIU Z H, et al. Perchlorate reduction by hydrogen autotrophic bacteria and microbial community analysis using high-throughput sequencing[J]. *Biodegradation*, 2016, 27(1): 47-57.
- [28] 宋振赫. 一体式硫酸盐和亚硝酸盐同步去除工艺研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2020.
- [29] JU X, FIELD J A, SIERRA-ALVAREZ R, et al. Chemolithotrophic perchlorate reduction linked to the oxidation of elemental sulfur[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2010, 96(6): 1073-1082.
- [30] WAN D J, LIU Y D, WANG Y Y, et al. Sulfur disproportionation tendencies in a sulfur packed bed reactor for perchlorate bio-autotrophic reduction at different temperatures and spatial distribution of microbial communities[J]. *Chemosphere*, 2018, 215:

40-49.

(责任编辑: 曲娜)

Combined heterotrophic and sulfur-autotrophic bioreactor for synchronous removal of perchlorate and nitrate from aqueous solution

SHI Naiyuan¹, ZHAO Jihong¹, WAN Dongjin^{1*}, HE Qiaochong¹, WEI Zhenge², LIU Yongde¹

1. School of Environmental Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China

2. Zhengzhou Environmental Monitoring Center, Henan Province, Zhengzhou 450007, China

*Corresponding author, E-mail: djwan@haut.edu.cn

Abstract A combined heterotrophic and sulfur -autotrophic bioreactor was established to treat nitrate and perchlorate in water. The dosage of organic carbon source for heterotrophic was insufficient. Sulfur-autotrophic process was combined with heterotrophic process to avoid secondary pollution of organic matter and diminish excessive sulfate generation by Sulfur-autotrophic reaction. The effects of hydraulic retention time (HRT) and carbon source dosage on the treatment efficiency of perchlorate were investigated. The results shows that when the influent mass concentrations of nitrate and perchlorate were $(20.21 \pm 0.23) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $(20.12 \pm 0.12) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, nitrate ($> 96.2\%$) and perchlorate ($> 96.9\%$) can be efficiently removed when HRT was ranged from 4 h to 2 h, 1 h and 0.5 h. Under the combined heterotrophic and sulfur-autotrophic condition, the effluent mass concentrations of sulfate were $(273 \pm 10) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $(129 \pm 3) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for HRT 4 h and 0.5 h, respectively. Long HRT could lead to the occurrence of sulfur disproportionation reaction and the increase of the sulfate concentrations in effluent. When HRT was 0.5 h, the sulfate mass concentrations in effluent for combined trophic process decreased by $63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ when compared with sulfur-autotrophic process, indicates that the combined process could effectively reduce the generation of sulfate. The NPOC (nonpurgeable organic carbon) of the reactor effluent was less than $2.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, indicating that the addition of low carbon sources could effectively avoid secondary pollution of organic matter.

Keywords nitrate; perchlorate; heterotrophic process; sulfur autotrophic process; sulfur disproportionation