

大孔微生物载体固定硫酸盐还原菌 用于硫酸盐废水处理的研究

冯新慧, 李 昀, 张 婷, 周晓龙*

(华东理工大学化工学院绿色能源化工国际联合研究中心, 上海 200237)

摘要:为解决硫酸盐废水微生物降解过程中厌氧微生物生长缓慢、生物质易流失的问题,研究了一种大孔聚苯乙烯/有机硅树脂[Poly(St/MTQ)HIPE,简称PSMH]球型载体的制备方法,并将其作为填料应用于升流式固定床生物膜反应器,固定硫酸盐还原菌后进行废水处理。对反应器在不同进水 SO_4^{2-} 质量浓度、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度比条件下的脱硫效能进行评价,并通过扫描电镜考察微生物在PSMH载体上的生长情况。结果表明,反应器在进水 SO_4^{2-} 质量浓度为3 681.6 mg/L、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度比为2.40时,平均 SO_4^{2-} 脱除速率达1.87 kg/(d·m³),平均 SO_4^{2-} 脱除率达94.6%。PSMH适宜的孔道结构有利于硫酸盐还原菌在其表面及内部粘附生长。

关键词:硫酸盐废水;生物反应器;微生物固定化;硫酸盐还原菌

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0178-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.037

Application of macroporous microbial support immobilized SRB in treatment of sulfates-containing wastewater

FENG Xin-hui, LI Yun, ZHANG Ting, ZHOU Xiao-long*

(International Joint Research Center of Green Energy Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:To solve the problem that anaerobic microorganisms grows slowly and biomass is easy to lose during microbial degradation process of sulfates-laden wastewater, a preparation method for high hydrophobic poly(St-MTQ) HIPE (PSMH) support beads is developed. The prepared PSMH beads are used as fillings in an up-flow fixed-bed biofilm reactor, to immobilize sulfate reducing bacteria (SRB), which is used to treat with sulfate-laden wastewater. The sulfates removal efficiency over PSMH immobilized SRB is evaluated under different influent sulfates concentrations, carbon source concentrations and $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ ratios in the biofilm reactor. The growth of SRB adhering on PSMH beads is characterized by scanning electron microscope (SEM). Study results show that the average removal speed and efficiency of sulfates in the biofilm reactor is 1.87 mg·d⁻¹·m⁻³ and 94.6%, respectively when the sulfate concentration is 3 681.56 mg·L⁻¹ and $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio is 2.40. The appropriate pore structure of PSMH is suitable for SRB to grow on its surface and inside.

Key words: sulfate-laden wastewater; bioreactor; microbial immobilization; sulfate reducing bacteria

近年来,微生物脱硫工艺在处理烟气脱硫废水及其他水质相似的工业废水方面积累了丰富的经验,在工艺设计^[1-3]、新型生物膜反应器设计^[4-5]和高效菌种选育^[6]方面进行了大量尝试。其中,硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)厌氧生物法因具有能耗低、流程简单、操作条件温和等优点,被广泛应用于硫化物污染降解^[7],然而实际应用中常规的悬浮细胞系统存在生化过程时间长、易受环境影响且菌体易流失等问题。研究表明,微生物固定化技术可有效提高微生物浓度,强化微生物对极端环境和冲击负荷条件的抵抗力,维持稳定的高脱硫速率。Welander等将几种天然材料和人工合

成材料作为生物膜载体进行研究^[8-11],结果表明,载体上生物膜负载情况与微生物的生长特性密切相关。对于SRB,1~5倍菌体长度的孔道结构及高疏水性的表面更适宜其附着生长^[12-13],但对于连续化反应装置中微生物载体特性的研究甚少。前期研究中用高内相比乳液(high internal phase emulsions, HIPEs)模板法合成的一种具有多级孔道结构的微生物载体PSMH,其负载SRB间歇生物脱 SO_4^{2-} 速率和 SO_4^{2-} 平均脱除率比其他体系均有提高,12 h后 SO_4^{2-} 脱除率达到84.6%^[14]。

笔者采用自制的PSMH载体构建升流式固定床生物膜反应器,用于硫酸盐废水的连续化处理,研

收稿日期:2020-01-06;修回日期:2020-08-06

作者简介:冯新慧(1994-),女,硕士研究生,研究方向为微生物烟气脱硫,fengxhem@163.com;周晓龙(1964-),男,博士,教授,研究方向为石油化工,通讯联系人,xiaolong@ecust.edu.cn。

究反应器在不同进水 SO_4^{2-} 质量浓度、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 下的脱 SO_4^{2-} 效果及 SRB 在 PSMH 上的粘附效果,探究 PSMH 在微生物脱硫领域的实用性。

1 实验材料和方法

1.1 材料和试剂

苯乙烯 (St, AR)、偶氮二异庚腈 (ABVN, 98%)、失水山梨醇油酸酯 (Span 80, AR)、戊二醛 (25%, BR), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; MTQ 硅树脂, 实验室自制^[15]; 聚二烯基丙二甲基氯化铵 (PDDA, 质量分数为 35%), adamas-beta 试剂有限公司生产。

富集培养基 Postgate C^[16]: KH_2PO_4 0.5 g/L、 NH_4Cl 1.0 g/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g/L、 Na_2SO_4 4.5 g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g/L、乳酸钠 (80% a. q.) 6 mL/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.004 g/L、抗坏血酸 0.1 g/L、pH 为 7~7.5。 SO_4^{2-} 质量浓度改变时, 配方中 Na_2SO_4 添加量作相应调整。

SRB 菌液: 取自江苏油田采出水, 实验室富集驯化后, 悬浮固体质量浓度 (SS) 为 0.35 g/L, 挥发性固体质量浓度 (VSS) 为 0.27 g/L。

1.2 实验方法

1.2.1 PSMH 载体的制备

利用 HIPS 模板法制备 PSMH, 如图 1 所示。乳液体系共 25 g, 向烧杯中加入质量分数为 20% 油相 (MTQ 24.2%、St 56.6%、Span 80 15.4%、ABVN 3.8%), 开启磁力搅拌装置, 缓慢逐滴加入 80% 内分

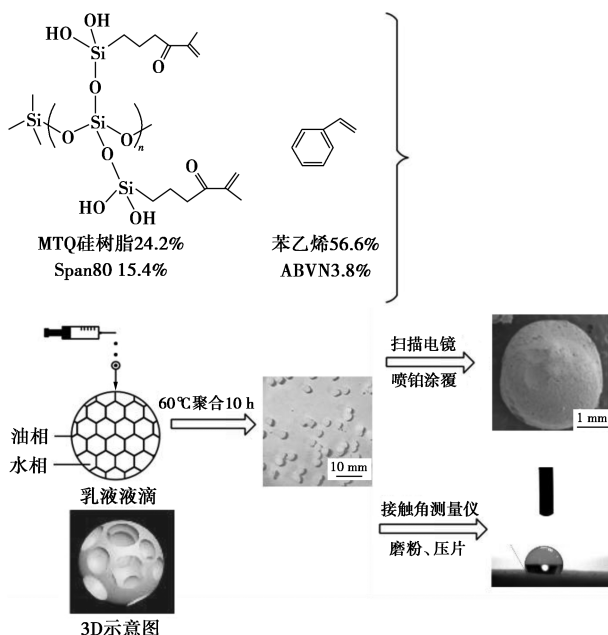


图 1 PSMH 载体制备示意图

散相 (4% CaCl_2 溶液), 继续搅拌 10 min 直至体系变成黏稠均匀的白色乳液。将乳液在 40°C 条件下用直径为 5 mm 的针头逐滴滴入 1 L 质量分数为 1.5% 的 PDDA 溶液中。待乳液全部滴入后, 升温至 60°C, 恒温 10 h 使其聚合。聚合完成后, 将载体在索氏提取器中用蒸馏水和乙醇相继抽提 12 h, 在真空烘箱中于 60°C 干燥至恒重, 得到成型的 PSMH 载体。

1.2.2 实验装置及流程

所用升流式固定床反应器装置如图 2 所示。反应器材质为有机玻璃, 内径为 50 mm, 高为 500 mm, PSMH 载体的填充高度为 300 mm, 有效反应容积为 589 cm^3 。由蠕动泵从底部进水, 顶部出水经由回流泵部分回流后排出。

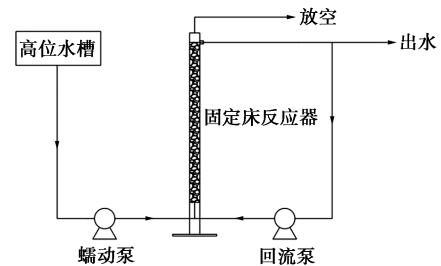


图 2 实验装置

1.2.3 反应器的启动与运行

反应器启动阶段应用快速挂膜法^[17], 将模拟废水 (与 Postgate C 培养基成分一致, 启动阶段 SO_4^{2-} 质量浓度为 1 000 mg/L) 注入装填有 PSMH 载体的反应器中, 无氧状态下接种 117.8 mL SRB 菌液, 静置 48 h 后开启蠕动泵, 温度保持在 $(38 \pm 1)^\circ\text{C}$, 全回流挂膜, SO_4^{2-} 质量浓度降至 10 mg/L 以下时注入新鲜模拟废水。30 d 后, 载体表面形成一层黑褐色生物膜, SO_4^{2-} 脱除率接近 95%, 完成挂膜, 开始进行连续化硫酸盐废水处理实验。连续运行期间保持温度在 $(38 \pm 1)^\circ\text{C}$, 每 24 h 对监测项目进行分析。

1.3 分析方法

MTQ 硅树脂和 PSMH 中的功能基团用傅里叶变换红外线光谱分析仪 (FT-IR, Nicolet 6700) 进行分析。疏水性采用接触角测量仪 (Kruss-DSA25B) 进行测量。形貌结构采用扫描电镜 (SEM, Nova Nano SEM 450) 进行表征, 使用图像处理软件 (Image J) 分析电镜照片中泡孔 (50 个以上) 和窗孔 (100 个以上) 的孔径尺寸大小。

反应器中进出水的 SO_4^{2-} 质量浓度采用配合物

滴定法进行测定^[18], COD 采用重铬酸钾法进行测定(GB/T 11914—1989), 溶液中各有机酸质量浓度用离子色谱仪(ICS-1100, 美国赛默飞公司)进行测定。反应器中 SO_4^{2-} 负荷、 SO_4^{2-} 脱除速率及 SO_4^{2-} 脱除率的计算式分别为:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ 负荷} = (24 \times Q \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{进水}}) / V \quad (1)$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ 脱除速率} =$$

$$[24 \times Q \times ([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{进水}} - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{出水}})] / V \quad (2)$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ 脱除率} =$$

$$[([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{进水}} - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{出水}}] / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{进水}}] \times 100\% \quad (3)$$

式中: V 为反应器有效容积, m^3 ; Q 为进水流量, m^3/h 。

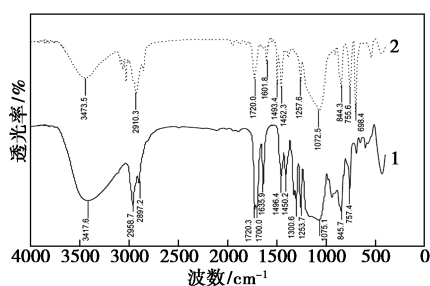
PSMH 上菌体粘附量及分布状况用 5% 戊二醛固定, 且梯度乙醇脱水后用扫描电镜 (SEM, Nova Nano SEM 450) 进行表征^[19]。

2 结果与讨论

2.1 PSMH 微生物载体特性

2.1.1 表面性能

MTQ 硅树脂和 PSMH 的红外谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 3417.6 cm^{-1} 处的峰对应 Si—OH 键; 1253.7 cm^{-1} 处的峰对应 Si—C 键; 1720.3 cm^{-1} 和 1300.6 cm^{-1} 处的峰分别对应 C—O 键和 C=O 键, 表明酯键 (—COOC—) 的存在; 在 1075.1 cm^{-1} 处的最尖峰对应 Si—O—Si 键, 表明聚硅氧烷是 MTQ 的构成成分。上述峰均存在于 2 个光谱中, 说明 Si—O 键通过 C=C 双键连接在聚苯乙烯主体上。



1—MTQ; 2—PSMH

图 3 MTQ 硅树脂及 PSMH 载体的红外谱图

PSMH 的疏水性可以通过表观接触角 (θ) 进行表征, 研究表明, 微生物与支持界面的相互作用与微生物种类密切相关^[20], 高疏水性表面易于 SRB 稳定粘附。硅树脂质量分数增加至 40% 时 PSMH 接触角达到 143.9° , 如表 1 所示。由表 1 中可以看出,

硅树脂可显著提高材料表面疏水性^[21]。此结果与聚合物表面功能化研究中二甲基硅氧烷在空气/聚合物界面的选择性迁移相吻合^[22], 在聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷体系中, 由于硅氧烷段与聚苯乙烯段间存在表面张力差异, 使硅氧烷倾向于迁移到聚合物主体的表面, 其中 Si—O 是增加聚合物疏水性的主要官能团。

表 1 不同 MTQ 硅树脂质量分数下 PSMH 载体的接触角

MTQ 硅树脂质量分数/%	0	20	30	40
接触角 $\theta/(\circ)$	84.3	113.4	118.8	143.9

2.1.2 形貌特征

不同 MTQ 硅树脂质量分数的 PSMH 形貌特征如图 4 所示。不同 MTQ 硅树脂质量分数的 PSMH 均显示出典型的多级孔道结构, 泡孔之间由直径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 的窗孔相互贯通, 这种孔道结构能够降低微反应过程中传质阻力。不同 MTQ 硅树脂质量分数的 PSMH 载体窗孔及泡孔的孔道直径分布如表 2 所示。由表 2 可见, 硅树脂对 PSMH 的孔道直径与分布状态有重要影响。硅树脂质量分数从 20% 增加到 30%, 平均孔道直径 M_z 显著缩小至一半; 继续增加硅树脂质量分数, 平均孔道直径 M_z 仅有轻微的缩小。随着硅树脂质量分数的增加, 窗孔和泡孔的孔道直径标准偏差 σ_1 逐渐减少, 表明其孔道直径的均一性得到改善, 且窗孔的均一性优于泡孔。

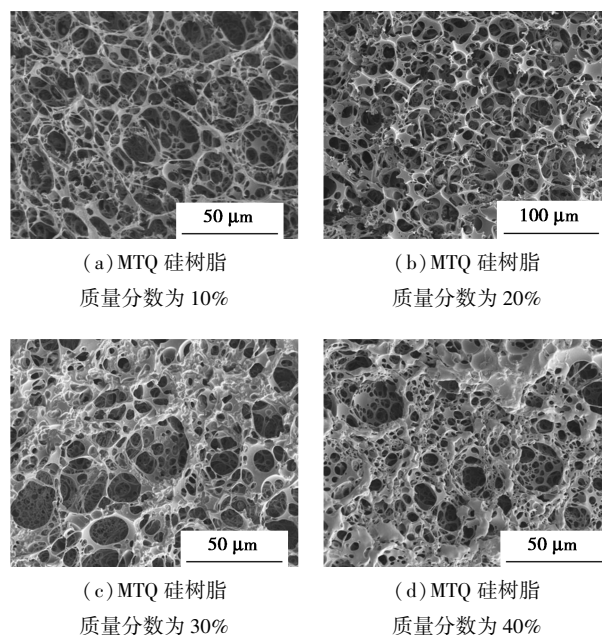


图 4 不同 MTQ 硅树脂质量分数下 PSMH 载体的电镜照片

表2 不同MTQ硅树脂质量分数的PSMH载体窗孔及泡孔的孔道直径分布

MTQ 硅树脂质量分数/%	孔道结构	$M_z^{①}/\mu\text{m}$	$\sigma_1^{②}/\mu\text{m}$
20	泡孔	37.4	5.5
	窗孔	13.4	2.6
30	泡孔	18.5	4.7
	窗孔	6.2	1.6
40	泡孔	17.2	4.5
	窗孔	4.6	1.3

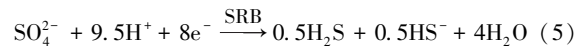
注:① $M_z = (\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84})/3$; ② $\sigma_1 = (\phi_{84} + \phi_{16})/4 + (\phi_{95} + \phi_5)/6.6$ 。

MTQ 硅树脂中的多双键结构可以在聚合过程中起到交联剂的作用,有效加强孔道壁厚,增强载体强度。但是由于硅树脂与苯乙烯单体的表面张力差异,在聚合过程中会出现相分离的现象,这些游离在载体表面的硅树脂聚合物会封闭泡孔,影响载体的孔隙率。综合孔道结构、载体强度以及疏水性的情况,选择硅树脂质量分数为30%的PSMH载体进行后续研究。

2.2 反应器脱硫酸盐性能研究

SRB 为异养型厌氧菌,利用有机碳源作为电子供体进行生命活动并利用氧化态污染物为电子受体,将其还原生成 H_2S 或有机硫,反应方程如式(4)、式(5)所示,可通过乳酸根与甲酸根质量浓度

判断还原过程进行程度。

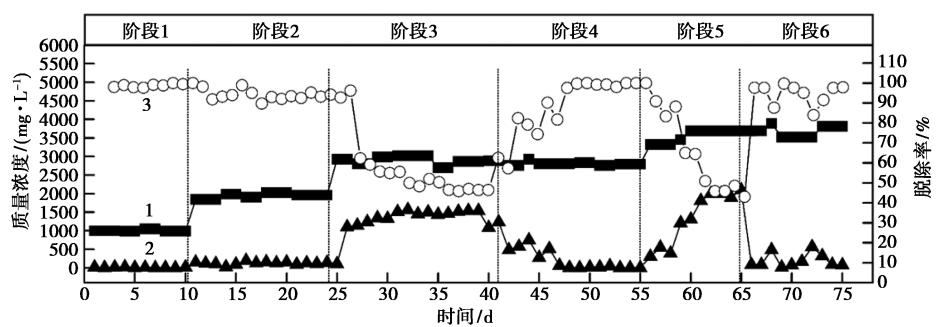


反应器各阶段运行参数如表3所示。实验结果表明,COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比是影响反应器处理效果的一项重要因素^[23]。反应器运行情况如图5所示。由图5中可以看出,前1~3阶段,维持进水COD质量浓度为4500 mg/L左右,逐步提高平均 SO_4^{2-} 质量浓度至1006.1、1943.7 mg/L和2899.1 mg/L,COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比降低至4.63、2.36和1.57。平均 SO_4^{2-} 脱除率分别为98.9%、93.5%和54.5%,平均脱 SO_4^{2-} 速率分别为1.53、1.56 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)和0.99 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),由于低COD/ SO_4^{2-} 的影响,第3阶段的 SO_4^{2-} 脱除率和脱 SO_4^{2-} 速率与前2个阶段相比下降明显。用离子色谱检测出水中有机物种类,乳酸根作为电子供体全部被转化为甲酸根,此时碳源不足抑制SRB生长。第4阶段提高进水COD质量浓度至6730.1 mg/L,COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比由1.57回升至2.40,反应器 SO_4^{2-} 脱除率提高至93.9%;脱 SO_4^{2-} 速率提高至1.75 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。第5、6阶段维持进水 SO_4^{2-} 质量浓度在3500 mg/L左右,提升COD质量浓度,COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比由1.87上升至2.40,脱硫效果有所提升。

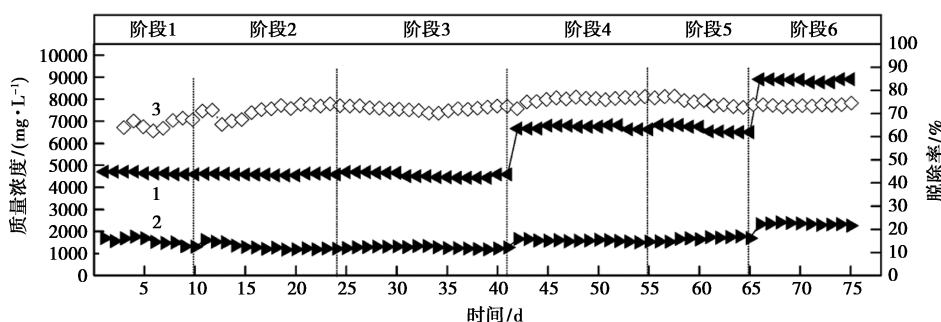
表3 各反应阶段运行参数

反应阶段	阶段1	阶段2	阶段3	阶段4	阶段5	阶段6
天数/d	1-10	11-24	25-41	42-55	56-65	66-75
HRT ^① /h	15.6	27.9	38.5	35.7	43.0	44.6
平均进水 SO_4^{2-} 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1006.1	1943.7	2899.1	2801.2	3554.6	3681.6
平均出水 SO_4^{2-} 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	11.9	126.6	1320.2	197.6	1356.5	198.4
平均 SO_4^{2-} 负荷/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	1.59	1.67	1.81	1.89	1.98	1.98
平均 SO_4^{2-} 脱除速率/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	1.53	1.56	0.99	1.75	1.23	1.87
平均 SO_4^{2-} 脱除率/%	98.9	93.5	54.5	93.9	62.6	94.6
平均出水 S^{2-} 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	16.0	35.9	366.5	330.4	390.6	513.1
平均进水 COD 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	4655.5	4594.1	4554.5	6730.1	6658.9	8854.0
平均出水 COD 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1337.9	1308.0	1277.7	1585.5	1674.5	2338.7
平均 COD 负荷/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	7.17	3.95	2.84	4.53	3.71	4.76
平均 COD 脱除速率/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	4.78	2.83	2.04	3.46	2.78	3.50
平均 COD 脱除率/%	66.6	71.5	71.9	76.4	74.9	73.6
平均 COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比	4.63	2.36	1.57	2.40	1.87	2.40

注:①水力停留时间(Hydraulic Retention Time, HRT) = V/Q 。



1—进水硫酸根质量浓度;2—出水硫酸根质量浓度;3—硫酸根脱除率
(a) 反应器运行中硫酸根质量浓度及硫酸根脱除率变化

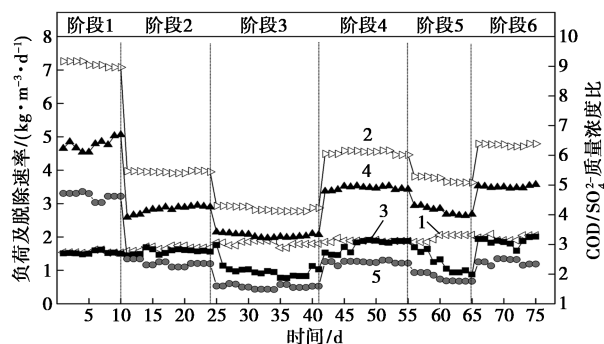


1—进水 COD 质量浓度;2—出水 COD 质量浓度;3—COD 脱除率
(b) 反应器运行中 COD 质量浓度及 COD 脱除率变化

图 5 反应器运行情况

结合 1~6 阶段数据,在不同进水 SO_4^{2-} 质量浓度下,COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比为 2.40 时均有较高的 SO_4^{2-} 脱除率;COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比低于 1.57 时,电子供体不足,系统脱 SO_4^{2-} 效率受到大幅抑制;研究表明,COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比过高会促进其他异养菌种的繁殖^[24-25],导致非优势菌种与 SRB 竞争碳源,不利于长期 SO_4^{2-} 的脱除。

进水 SO_4^{2-} 质量浓度为 3 681.6 mg/L [SO_4^{2-} 负荷 1.98 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]、COD 质量浓度 8 854.0 mg/L [COD 负荷 4.76 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$] 的情况下,反应器 SO_4^{2-} 脱除率和脱 SO_4^{2-} 速率在适宜的 COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比下均能维持较高水平,如图 6 所示。结果表明,此进水质量浓度及系统负荷不会对菌体生长产生不利影响。对比第 4 与第 6 阶段,同步提高进水 SO_4^{2-} 与 COD 质量浓度,系统脱 SO_4^{2-} 效率提高。表明此反应体系在进水 SO_4^{2-} 质量浓度为 1 006.1~3 681.6 mg/L [SO_4^{2-} 负荷为 1.59~1.98 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$],进水 COD 质量浓度为 4 655.5~8 854.0 mg/L (COD 负荷 2.84~7.17 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$) 之间,按适宜 COD/ SO_4^{2-} 等质量浓度比提高系统负荷,有利于 SO_4^{2-} 的脱除。



1—硫酸根负荷;2—COD 负荷;3—硫酸根脱除速率;
4—COD 脱除速率;5—COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比

图 6 反应器内 COD/ SO_4^{2-} 质量浓度、负荷及脱除速率变化

2.3 菌株在反应器中生长方式

反应器中运行 75 d 后的覆盖有生物膜的 PSMH 的电镜照片如图 7 所示。由图 7 中可以看出。外表面及泡孔边缘粘附了大量菌体,以细小弧状和短杆状菌体为主。从图 7(a)中可以看出。部分载体表面及泡孔内部的空间被完全充满,形成一层高密度的生物膜,结合反应器脱硫酸盐效果,表明粘附在 PSMH 上的菌株具有良好的生物活性。从图 7(c)中可以看出,泡孔内壁上可见有菌体负载,其数量相

比于载体外表面较少。

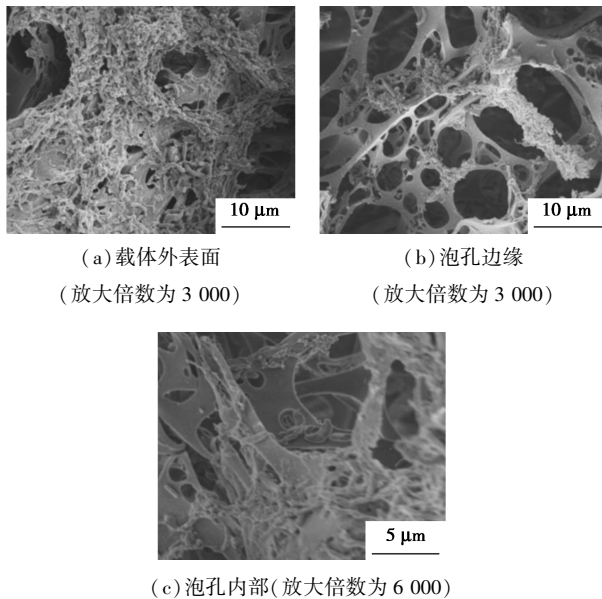


图7 覆盖有生物膜的大孔聚合物载体电镜照片

3 结论

将PSMH大孔载体小球作为微生物载体应用于升流式微生物固定床反应器中,考察在厌氧状态下,进水 SO_4^{2-} 质量浓度为1 006.1~3 681.6 mg/L、进水COD质量浓度为4 608.5~8 854.0 mg/L时,不同COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比下的脱硫酸盐性能。该反应器在进水硫酸盐质量浓度为3 681.6 mg/L、COD/ SO_4^{2-} 质量浓度比为2.40时,平均脱硫酸速率可达1.87 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),平均硫酸盐脱除率达94.6%。SRB在此 SO_4^{2-} 质量浓度水平下生长状况良好,且SRB在PSMH表面及内部均可粘附生长,后续可继续探究更高水平 SO_4^{2-} 质量浓度下系统的脱硫酸盐效果,以期达到工业应用水平。

参考文献

[1] Rao A G, Ravichandra P, Joseph J, *et al.* Microbial conversion of sulfur dioxide in flue gas to sulfide using bulk drug industry wastewater as an organic source by mixed cultures of sulfate reducing bacteria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 147 (3): 718-725.

[2] Thabet O B D, Cayol J, Fardeau M L, *et al.* Anaerobic degradation of landfill leachate using an upflow anaerobic fixed-bed reactor with microbial sulfate reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 1057-1062.

[3] 金正宇, 郝皓, 苑泉, 等. 进水模式对强化脱氮好氧颗粒污泥培养的影响 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 935-942.

[4] Khanal S K, Huang J C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. *Water Research: A Journal of the International Water Association*, 2003, 37

(9): 2053-2062.

[5] Zhang Y P, Zhang L, Li L H, *et al.* A novel elemental sulfur reduction and sulfide oxidation integrated process for wastewater treatment and sulfur recycling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 438-445.

[6] Luo J F, Tian G L, Lin W T. Enrichment, isolation and identification of sulfur-oxidizing bacteria from sulfide removing bioreactor [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(7): 1393-1399.

[7] 朱振兴, 吴少林, 张婷. 硫酸盐还原菌(SRB)处理废水的研究进展与现状 [J]. *江西化工*, 2008, (1): 18-21.

[8] Mattiasson B, Welander U. Denitrification at low temperatures using a suspended carrier biofilm process [J]. *Water Research: A Journal of the International Water Association*, 2003, 37(10): 2394-2398.

[9] 余锦玉, 张丽, 李和平, 等. 一种生物膜载体用于城市污水处理的试验研究 [J]. *水处理技术*, 2009, 35(11): 96-98, 103.

[10] Zhang M, Wang H, Han X. Preparation of metal-resistant immobilized sulfate reducing bacteria beads for acid mine drainage treatment [J]. *Chemosphere*, 2016, 15(4): 215-223.

[11] 许晓卉, 邱晓玲, 穆廷桢, 等. 磁纳米颗粒固定化多能硫碱弧菌(*T.versutus* D301)生物脱硫 [J]. *过程工程学报*, 2015, 15(2): 301-306.

[12] Wickenheisser M, Paul T, Janiak C. Prospects of monolithic MIL-MOF@poly(NIPAM)HIPE composites as water sorption materials [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 220: 258-269.

[13] Brun N, Deleuze H, Garcia A B. Enzyme-based hybrid macroporous foams as highly efficient biocatalysts obtained through integrative chemistry [J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2010, 22(16): 4555-4562.

[14] Li Y, Gong C, Zhang T, Feng X, *et al.* Preparation of PolyHIPE beads and the application in bio-degradation of sulfate containing wastewater [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 131: 142-149.

[15] 官成兰, 孙争光, 张玉红, 等. 聚硅氧烷型交联剂的制备及其在聚合物多孔材料中的应用 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(6): 1807-1813.

[16] Lee W, Characklis W G. Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm [J]. *Corrosion*, 1993, 49(3): 187-199.

[17] 姚传忠, 张克强, 季民, 等. 排硫硫杆菌生物强化处理含硫废水 [J]. *中国给水排水*, 2004, 20(2): 57-59.

[18] 冯瑞. 混合溶液中硫酸根离子浓度测定方法的改进 [J]. *化工技术与开发*, 2014, (8): 44-45, 54.

[19] Kida K, Morimura S, Sonoda Y, *et al.* Support media for microbial adhesion in an anaerobic fluidized-bed reactor [J]. *Journal of Fermentation & Bioengineering*, 1990, 69(6): 354-359.

[20] Sohn E H, Kim J, Kim B G, *et al.* Inhibition of bacterial adhesion on well-ordered comb-like polymer surfaces [J]. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2010, 77(2): 191-199.

[21] 张艳. 生态友好型乙烯基MQ硅树脂的合成及应用研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.

[22] Lee H J, Archer L A. Functionalizing polymer surfaces by field-induced migration of copolymer additives. 1. role of surface energy gradients [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(13): 4572-4579.

[23] Colleran E, Finnegan S, Lens P. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1995, 67(1): 29-46.

[24] Yuan Y, Chen C, Zhao Y K, *et al.* Influence of COD/sulfate ratios on the integrated reactor system for simultaneous removal of carbon, sulfur and nitrogen [J]. *Water Science and Technology*, 2015, 71(5): 709-716.

[25] 王娟. 烟气氢氧化钠循环吸收-微生物还原回收单质硫的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2013. ■