

微氧水解酸化工艺处理高浓度抗生素废水

祁佩时, 丁雷, 刘云芝

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 试验研究了高浓度难生物降解抗生素废水微氧水解酸化效果. 结果表明, 微氧环境提高了兼性水解酸化菌的生理代谢功能, 曝气搅拌改善了水力条件, 在最短 HRT 为 10h, 最大 OLR 为 $20\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 条件下, 酸化率为 58.64%, 出水 VFA 为 $4\,825\text{mg}/\text{L}$, 极大地改善了废水的生物降解性能, BOD_5/COD 升高了 17% 左右, 为后续好氧生物处理提供了良好的基质准备. 在进水水质波动较大的情况下, 出水水质相对稳定, 出水 COD 和 SS 浓度分别为 $7\,000 \sim 8\,000\text{mg}/\text{L}$ 和 $150 \sim 300\text{mg}/\text{L}$, COD 和 SS 去除率分别为 15% ~ 30% 和 90% ~ 95%. 出水 VFA 的变化滞后于酸化率的变化, 酸化率能更好地表征水解酸化系统的效果. 反应器底部的污泥床层是 VFA 生成的主要反应区, 随着 OLR 的升高, 达到稳定 VFA 浓度的反应器高度逐渐增加. 填料区功能主要在于截留出水中的 SS, 污泥以粒径为 $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ 之间的小颗粒污泥和絮状污泥为主.

关键词: 微氧水解酸化; 抗生素废水; VFA; 酸化率; 生物降解性能

中图分类号: X787 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0106-06

Treating High Strength Antibiotic Wastewater by Micro Aerobic Hydrolysis and Acidification Process

QI Pei-shi, DING Lei, LIU Yun-zhi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effect of micro-aerobic hydrolysis and acidification to high strength antibiotic wastewater treatment is studied. The results demonstrate that micro oxygen enhanced the physiological metabolizability of facultative hydrolytic and acidogenic bacteria, and aerating stirring improved the hydraulic condition. Degree of acidification (AD) and volatile fatty acid (VFA) in the effluent reached 58.64% and $4\,825\text{mg}/\text{L}$ with the shortest HRT 10h and the maximal OLR $20\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, respectively. Wastewater biodegradability was improved greatly and rising BOD_5/COD was about 17%, which offered good substrate for post aerobic treatment. The effluent quality was relative stable with the fluctuant influent, and COD and SS were $7\,000 \sim 8\,000\text{mg}/\text{L}$ and $150 \sim 300\text{mg}/\text{L}$, respectively, while the removal efficiencies of COD and SS were 15% ~ 30% and 90% ~ 95%. The change ment of VFA lagged behind that of AD in the effluent, and AD would represent the effect of hydrolysis and acidification process more properly. The sludge bed in the bottom of the reactor was the main reaction field for VFA production, and the height of the reactor for stable VFA production increased with the increase of OLR. The filling field mainly aimed to entrap SS in the effluent and benefited little to VFA production. Sludge in the reactor was mainly little sludge particles with the size of $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ and flocculent sludge.

Key words: micro-aerobic hydrolysis and acidification; antibiotic wastewater; volatile fatty acids; degree of acidification; biodegradability

抗生素生产过程排放的发酵液中含有大量的残留抗生素类物质及其副产物, 以及高浓度的硫酸盐等, 这些物质的生物降解性能差、毒性大, 对处理系统运行产生强烈的抑制性作用, 从而进一步增大了该种废水的处理难度. 高浓度抗生素废水采用好氧生物处理时, 不仅运行费用高, 而且其耐受毒性物质的性能较差; 而采用厌氧生物处理时, 硫酸盐还原菌不仅要同产甲烷菌间发生争夺乙酸和 H_2 的基质竞争性初级抑制, 其还原产物——高浓度的硫化物还会产生对产甲烷菌毒害作用的次级抑制^[1], 往往导致挥发酸积累, 影响系统的运行稳定性, 甚至失败^[2].

水解酸化是污水厌氧生物消化的第一阶段, 由兼性水解酸化菌完成, 主要作用是为产甲烷菌提供

基质, 其生理生态及代谢特性完全不同于严格厌氧菌. 目前, 针对水解酸化的研究主要是将其作为厌氧消化的第一阶段, 为产甲烷菌提供基质. 一般而言, 有利于水解酸化菌生长的短 HRT 和低 pH 值条件会抑制产甲烷菌的活性, 当 pH 值低于 5.5 时, 产甲烷菌活性受到强烈抑制^[3,4,14]. 兼性微生物可以在较短的 HRT, 较宽的 pH 范围和较低的温度条件下, 有效地转化和降解某些毒性物质和难生物降解物质, 能够实现芳香烃及杂环化合物的开环裂解等^[5], 进而成为其他生物处理工艺的有效预处理阶

收稿日期: 2004-05-30; 修订日期: 2004-10-08

基金项目: 黑龙江省科委重大科技攻关项目 (Z99A11-4)

作者简介: 祁佩时 (1955-), 男, 博士, 博士生导师, 主要从事环境工程方面的教学和科研工作.

段.本研究以水解酸化后续好氧生物处理为目的,将水解酸化作为一种工艺进行单独研究,探求高浓度难生物降解抗生素废水水解酸化最大 VFA 转化率,以实现抗生素废水生物降解性能的最大改善,为后续好氧生物处理提供良好基质.

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验所用水解酸化反应器(见图 1)为不设三相分离器的改进型 UASB 钢制反应器,尺寸为 1300 mm × 1300 mm × 2500 mm.为减少小气泡对污泥的吸附作用,控制反应器内的 DO 值和强化混合效果,采用底部产生较大气泡的曝气方式.沿反应器高度方向设置取样口,在反应器上部出水堰处设置填料层,采用平流式堰流出水.水解酸化工艺不进入产甲烷阶段,且由于 DO 等因素对严格厌氧的产甲烷菌的抑制性作用,即使有甲烷产生,其产生量也较小,因而不设甲烷集气装置.

1.2 试验水质

由表 1 可见,抗生素废水水质波动较大,硫酸盐含量较高,废水中残留的生物抑制性物质较多,悬浮物中 VSS/SS 均在 90 %左右.从表 1 还可看出,其 BOD₅/COD 值在 0.35 左右,直接影响到废水生物处理的有效性.试验测定废水 BOD₅/COD 值并不低,主要是由于测定时废水的大倍数稀释而产生的其毒性生物抑制性作用明显降低而带来的误差结果,实际上废水的可生化性会更差.

1.3 试验方法

采用实际生产废水,在一定的 HRT 条件下,当系统运行达到相对稳定状态后,分别测定各分析项目.COD 测定采用重铬酸钾法,BOD₅ 采用碘量法,pH 值采用 pH S-25 型 pH 计,SS、VSS 采用重量法,DO 值采用 YSI5300 型溶解氧测定仪.SO₄²⁻ 浓度采用 EDTA 滴定法,TN、NH₃-N 浓度用紫外分光光度法进行测定^[6].试验过程中采用滴定法测定总 VFA 含量^[7].为方便研究,分析过程中将 VFA 全部折算成 COD 来考查,折算系数如表 2 所示.

1.4 接种污泥

水解酸化反应器接种污泥来自某抗生素废水处

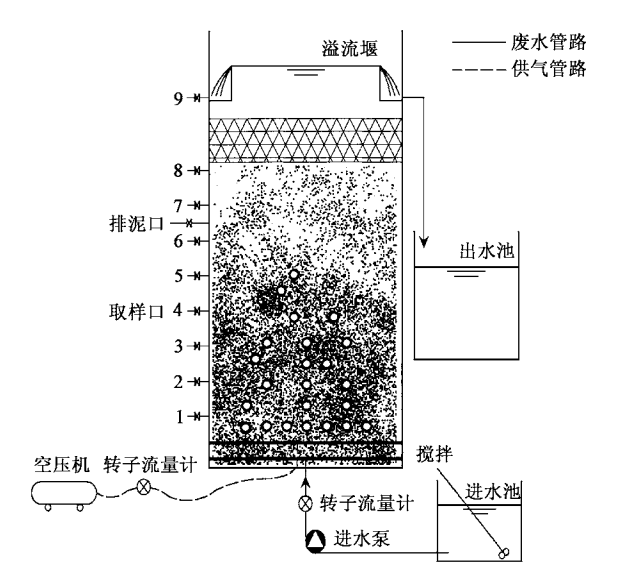


图 1 试验装置
Fig.1 Hydrolysis and acidification reactor system apparatus

试验用水直接取自某抗生素废水处理工程的格栅间,水质特征如表 1 所示.

表 1 试验废水水质
Table 1 Characteristics of feed wastewater

COD/ mg·L ⁻¹	SCOD/ COD	BOD ₅ / COD	SS/ mg·L ⁻¹	VSS/ SS	SO ₄ ²⁻ / mg·L ⁻¹	总含盐量/ mg·L ⁻¹	有机溶媒 COD/ %
6500 ~ 22000	0.85 ~ 0.90	0.33 ~ 0.40	2500 ~ 13200	0.87 ~ 0.95	790 ~ 5250	1920 ~ 11580	10 ~ 28

理工程的污泥浓缩池.接种污泥浓度为 25 680 mg/ L, VSS/ SS 为 76 %,按 100 %污泥量接种.

表 2 VFA 折合系数
Table 2 Conversion factors for volatile fatty acids

VFA	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	己酸
折算系数	1.066	1.512	1.816	2.036	2.204

1.5 试验方案

由于工业生产方面的原因,该试验用水水温均在 30 ℃左右,pH 在 4.5 以上,试验过程中不进行温度及 pH 调控.在稀释进水一周之后,开始进入高浓度抗生素废水.试验采用连续流运行方式,逐渐加大 OLR,并以逐渐缩短 HRT 的方式实现,HRT 变化范围为 24 ~ 8 h.通过转子流量计,调整曝气气体流量和进水流量.每次提高 OLR 前,系统都应以达到相对稳定运行状态为前提(在一定的 HRT 条件下,出水 COD、SS 浓度和 VFA 含量相对稳定).污泥床下层污泥的活性及其沉淀性能均要好于上层悬浮性小颗粒污泥及絮状污泥^[8,9],定期从反应器中上部的排泥口处排出剩余污泥,以保证系统内污泥活性及

其稳定的生物量。

2 试验结果与讨论

2.1 水解酸化过程影响因素分析

一般而言,水解酸化类型和酸化产物主要取决于基质类型和操作条件,温度对其影响较小,而 pH 值和有机负荷对其影响较大^[10]。Han 等在水解酸化动物胶废水时,发现温度从 20℃ 升至 55℃ 时,其酸化率仅提高了 16.2%,且对终产物 VFA 和醇的种类和产量影响较小;而当 pH 从 4.0 提高到 6.5 时,酸化率从 32% 提高到 71.6%,pH 值在 4.0~5.0 之间时,丙酸产量最大,而 pH 在 6.0~7.0 之间时,乙酸、丁酸和正丁酸转变为主产物,因而对水解酸化反应器进行温控是没有必要的,而为了获得稳定出水 VFA 组分及保证系统稳定性,必须控制其 pH 值^[3]。水解酸化系统具有自身 pH 值缓冲功能,其 pH 可在 5~7 之间波动^[11]。Lettinga 指出完全的酸化不利于厌氧颗粒污泥的形成,并推荐了 20%~40% 的酸化度和 6~24 h 的 HRT^[12]。为此,本试验重点对 HRT、VFA 产量、水解酸化率、废水生物降解性能的改善和污染物的去除、转化等因素进行研究。

2.2 VFA 产量及出水酸化率随 HRT 时段的变化

VFA 是各种基质水解酸化后的终产物,当 HRT 较长时,产物以乙酸等短链脂肪酸为主,而当 HRT 较短时,生成的长链脂肪酸来不及继续分解为短链脂肪酸而存在于出水中,如丁酸和醇类等^[13]。Han 等在酸化中高浓度乳制品废水时发现,在 HRT 为 12 h 的条件下,随着进水浓度的增大,虽然其酸化速率(即 VFA/VSS 形成速率)有所增长,但增加不大,只从进水浓度为 12 000 mg/L 时的 0.259 g/g 增大到进水浓度为 20 000 mg/L 时的 0.261 g/g,而酸化率却从 44.5% 降低到 33.1%^[14]。

由图 2 可见,在本试验条件下,随着 HRT 缩短,OLR 的不断增大,系统出水挥发酸浓度和酸化率变化趋势基本相同,大致为增加趋势。特别是 HRT 从 18 h 缩短为 14 h 期间,其增加趋势比较明显,表现出了较好的水解酸化效果。当 HRT 从 14 h 继续缩短到 10 h 期间,酸化率增长的幅度趋于降低;在 HRT 为 10 h 时,酸化率达到 58.64% 的最大值,出水 VFA 浓度也达到了 4825 mg/L 的最大值;而当 HRT 继续缩短到 8 h 时,出水 VFA 和酸化率都开始出现负增长,表明系统在 HRT 为 10 h 时酸化率最高,其负荷率为 20 kg/(m³·d)。

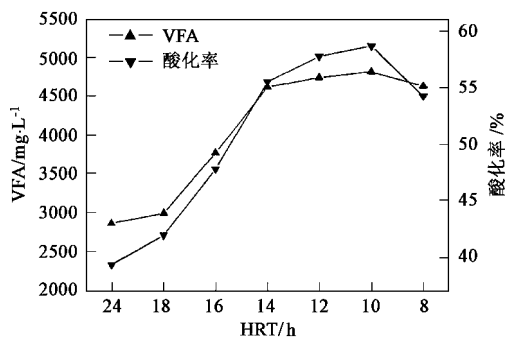


图 2 出水 VFA 浓度与酸化率随 HRT 时段的变化

Fig. 2 VFA production and effluent AD at different HRT periods

当 HRT 从 24 h 缩短到 18 h 期间,酸化率增加的速率要高于出水中 VFA 的增长速率,这主要是因为酸化生成的 VFA 中有一部分被异化合成了生物体;而当 HRT 从 10 h 缩短到 8 h 期间,酸化率降低的速率要高于出水中 VFA 的降低速率,这时虽然已超出系统 OLR 负荷,致使系统酸化率降低,但由于被网捕截留在污泥床中的有机颗粒物的继续水解酸化作用,释放出 VFA,使得出水 VFA 的降低要滞后于酸化率的降低,从而表明用酸化率来表征水解酸化系统的效果更为恰当。根据本试验结果,抗生素废水在最大 OLR 为 20 kg/(m³·d) 的条件下,所取得的酸化率已接近于易于水解的奶制品废水在最大 OLR 为 23 kg/(m³·d),HRT 为 12 h 条件下,CSTR 反应器 61% 的酸化率^[15]。这一方面得益于微氧环境对兼性水解酸化菌生理代谢作用的促进作用,另一方面在 0.22 m/h 的升流速度搅拌作用和不产甲烷气体的条件下,得益于曝气对系统的搅拌作用。高浓度 UASB 系统的搅拌作用主要是通过生成的大量生物气来完成的,有时尚需进行生成生物气的回流来强化搅拌作用,以降低其有机底物降解饱和常数 K_s 。曝气系统改善了水力条件,增加了系统内微生物与有机基质间的接触机会,强化了水解污泥与有机底物之间的传质作用,提高了系统酸化效率。试验过程中曾在 HRT 为 24 h 条件下,停止过一段时间曝气,结果发现系统中出现了明显的短流现象,且有大量厌氧污泥上浮到反应器表面,并伴有恶臭气体产生,出水 VFA 和酸化率同时降低,经人工搅拌后,上浮污泥下沉,同时恢复曝气操作后,系统运行逐渐恢复。

水解酸化是一种酶促反应,保证系统良好的运行环境,有利于酶的合成是系统良好运行的关键。OLR 的增加虽然增大了其酸化速率,但其酸化率增

加的速率却开始降低,直至最大负荷.当系统 HRT 缩短到 8h 时,其胞外水解酶的生成速率明显小于进水稀释速率,已不能满足高负荷水解酸化的需求,导致系统酸化率的降低.试验中还发现,在一定的 HRT 条件下,随着进水浓度的升高,虽然酸化速率升高,而酸化率却是降低的,这同 Han 等的研究成果是一致的.

2.3 VFA 随反应器高度的变化

在 HRT 为 24h、16h、10h、8h 这 4 个时段相对稳定运行状态下,VFA 浓度随反应器高度变化情况如图 3 所示.

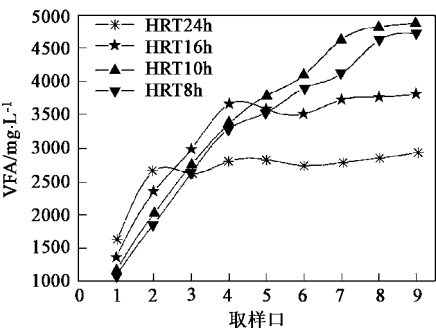


图 3 VFA 浓度随取样口的变化

Fig. 3 Variations of VFA concentration at different sampling ports

由图 3 可见,随着 OLR 的增大,达到稳定 VFA 浓度的反应器高度也在逐渐增加. HRT 为 24h 时,在取样口 2 处即达到了最大出水 VFA 浓度,然后 VFA 基本保持不再变化,而当 HRT 缩短到 10h,即系统达到最大 OLR 时,在取样口 8 处 VFA 浓度才达到最大值,表明水解反应已完全占用整个反应器容积.取样口 4 以下的污泥床的污泥浓度较高,在 40 000 mg/L 以上,是反应器生成 VFA 的主要反应区,取样口 4 以下区域生成 VFA 的速率明显要高于取样口 4 以上区域.比较取样口 4 以下区域内的 VFA 曲线可见,其 VFA 浓度随着 OLR 的升高而降低,说明 VFA 浓度负相关于 OLR 值,这主要是由于抗生素废水的生物毒性抑制性作用造成的,另一方面随 HRT 的缩短,系统水解酸化酶的生成速率小于进水稀释速率.试验过程中还发现,上层填料区对 VFA 生成影响较小,填料前后 VFA 只有稍微提高,这主要是因为一方面已生成的 VFA 转化成了生物膜,另一方面易于水解酸化的物质已经在填料区以下区域内得到了充分水解酸化.

2.4 废水生物降解性能的改善

废水中可生物降解物质是生物处理的物质基

础,是决定系统运行效果及处理水质好坏的关键因素.表 1 的试验废水水质表明,其可生化性并不好,仅在 35 %左右,因而其生物降解性能有较大的提升空间.水解酸化工艺将大分子难降解物质开环裂解生成的小分子 VFA 是其生物降解性能改善的物质基础.图 4 为 HRT 为 10h 条件下的试验数据,结果表明经水解酸化后,该抗生素废水的生物降解性能得到了较大改善,其 BOD₅/COD 提高了 17 %左右.此外,从图 4 还可看出,生物降解性能的改善情况与进水生物降解性能相关性较大,即进水生物降解性能越好,经水解酸化后其 BOD₅/COD 提升越多,这主要归因于抗生素废水中残留物质的生物毒性抑制性作用,也显示了系统较好的毒性和负荷缓冲性能.废水经水解酸化后 BOD₅ 未降反升的现象,充分表明了水解酸化系统功能的发挥,废水毒性得到了降低或消除,生物降解性能得到了改善.

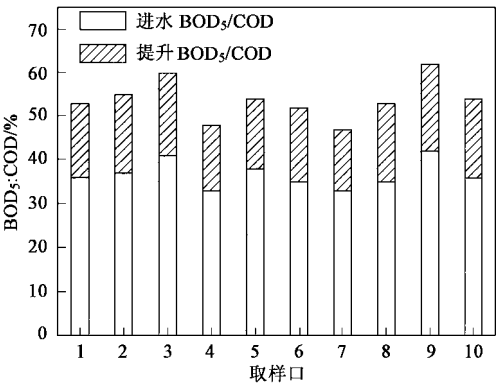


图 4 废水生物降解性能的改善

Fig. 4 Improve ment of biodegradability of antibiotic wastewater

2.5 COD 和 SS 去除效果

水解酸化工艺重点在于污染物质化学结构和性质上的改变,而不在于其量的去除^[5,8,10],且 COD 的去除主要是依靠污泥层的截留作用和大颗粒有机物质的沉淀作用而完成,去除的主要是悬浮性和污泥吸附的胶体性 COD, HRT 对 COD 的去除率影响不大.而微氧水解酸化工艺在去除部分易降解有机物质的同时,主要强化了兼性水解酸化菌的生理代谢功能,且曝气搅拌作用改善了水力条件,促进了高浓度抗生素废水中难生物降解物质的水解酸化效果.出水中的溶解性 COD 已不再是进水中的固体性 COD, VFA 浓度大幅上升,改善了废水的生物降解性能.处理含高浓度有机悬浮物废水的厌氧反应器,往往由于 VSS 在污泥床中的大量积累,缩短了 SRT,降低了其产甲烷活性,这样不但会降低其处理

负荷,增大反应器容积,有时甚至会导致系统运行的失败^[16]. Zee man 等采用 UASR (Upflow Anaerobic Solid Removal Reactor) 反应器分别取得了生活污水 65 % 和剩余活性污泥 98 % COD_{ss} 的去除效果^[16].

图 5 为 HRT 为 10h 条件下出水 COD、SS 情况,结果表明在进水水质波动较大的情况下,出水水质相对稳定,出水 COD 和 SS 浓度分别在 7 000 ~ 8 000 mg/L 和 150 ~ 300 mg/L 之间波动,COD 和 SS 去除率分别为 15 % ~ 30 % 和 90 % ~ 95 %,接近于食品废水 10 % ~ 40 % 的 COD 去除率^[10]. 当进水 COD 浓度较低时,往往出现 COD 负去除率的情况,这充分表明了截留在污泥床中的 VSS 被水解生成 VFA 而释放到出水中. 填料区强化了系统内 SS 的截留作用,降低了出水中的 SS 值,而对 VFA 生成的贡献较小.

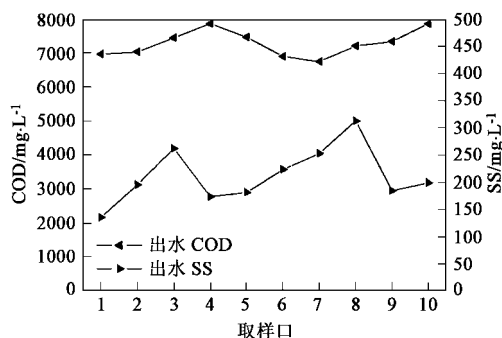


图 5 出水中 COD 和 SS 的变化

Fig. 5 Effluent COD and SS concentration

2.6 污泥 VSS/SS 变化

污泥中兼性水解酸化菌的存在是系统稳定高效运行的生物学基础. 在系统运行的前几天内,由于进水的原因,大量细小的絮状污泥溢出系统,系统内污泥的 VSS/SS 从 76 % 降低到 48 % 左右,这些污泥主要是沉淀性能和生物活性较差的部分,不必将其再回流入系统中去. 该时间段内,生物相从厌氧微生物转变为兼性水解酸化菌群. 随着系统运行,系统内 VSS/SS 的变化如图 6 所示. 水解酸化反应器内的污泥以粒径为 0.5 ~ 1.0 mm 之间的小颗粒污泥和絮状污泥为主^[17]. 虽然基质传质阻力和浓度梯度都随污泥颗粒粒径的增大而增大^[8],但浓度梯度增大所产生的对系统效率的促进作用远小于颗粒粒径增大而产生的传质阻力对其效率的抑制作用,从而小颗粒污泥的活性要高于大颗粒污泥的活性.

由图 6 可见,当 HRT 从 24h 缩短到 18h 期间,其 VSS/SS 以及 SS 值都有一较大的提高,且增长速

率较快,大量水解酸化生成的 VFA 被异化合成成为活性生物体,这是与图 2 所示的该时间段内酸化率较高,而出水 VFA 较低相吻合的. 污泥 VSS/SS 值随

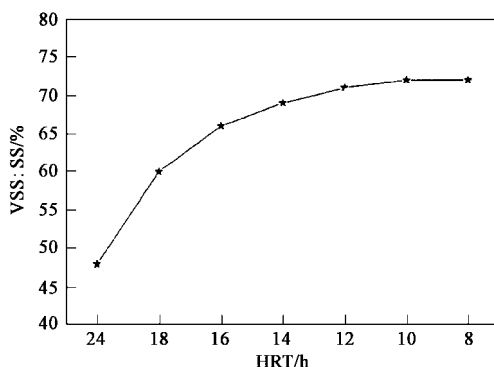


图 6 污泥中 VSS/SS 随 HRT 时段的变化

Fig. 6 Variation of VSS/SS in sludge bed at different HRT period

运行时段逐渐升高而最终趋于稳定,表明污泥活性逐渐增强,且没有导致有机颗粒物质的大量积累. 系统稳定运行在最大负荷即 HRT 10h 时的 VSS/SS 为 72 %,低于污泥浓缩池内的 (VSS/SS) 76 %,外排酸化污泥已得到较好地稳定. UASR 反应器截留的颗粒物质只发生了部分水解,需要进行后续的消化稳定处理^[16],而本试验排泥已相当稳定,脱水后即可进行安全填埋处置.

3 结论

(1) 微氧环境提高了兼性水解酸化菌的生理代谢功能,其物理搅拌作用改善了水力条件,强化了水解污泥与有机底物间的传质作用,促进了高浓度难生物降解抗生素废水的水解酸化作用.

(2) 在 HRT 为 10h,最大 OLR 为 20 kg/(m³·d) 条件下,试验取得了酸化率 58.64 %,出水 VFA 为 4 825 mg/L 的效果. 研究表明,出水 VFA 的变化要滞后于酸化率的变化,用水解酸化率来表征水解酸化系统的效果更为恰当.

(3) 反应器底部的污泥床层是 VFA 生成的主要反应区,随着 OLR 的升高,达到稳定 VFA 浓度的反应器高度逐渐增加. 污泥床区 VFA 浓度负相关于 OLR 值.

(4) 水解酸化作用降低了高浓度难生物降解抗生素废水中的生物毒性物质浓度,减少了抑制性作用,极大地改善了其生物降解性能,其 BOD₅/COD 升高了 17 % 左右,为后续好氧生物处理提供了良好的基质准备.

(5) 水解酸化工艺重点在于污染物质化学结构

和性质上的改变,而不在于其量的去除.在进水水质波动较大的情况下,出水水质相对稳定.在本试验条件下,出水 COD 和 SS 浓度分别在7 000 ~ 8 000 mg/L 和 150 ~ 300 mg/L 之间波动,COD 和 SS 去除率分别为 15 % ~ 30 %和 90 % ~ 95 %.填料区功能主要在于截留出水中的 SS,而对 VFA 的生成贡献不大.

(6)系统污泥浓度在 25 000 mg/L 左右,是取得良好水解酸化效果的生物学基础,其污泥以粒径为 0.5 ~ 1.0 mm 之间的小颗粒污泥和絮状污泥为主.污泥 VSS/SS 为 72 %左右,有机颗粒物质在污泥床中发生了较好地水解,外排酸化污泥得到了较好地稳定,脱水后即可进行安全填埋处置.

参考文献:

[1] Anderson G K, *et al.* Fate of COD in an Anaerobic System Treating High Sulfate Bearing Wastewater[A]. Int. Conf. On Toxic Waste Treatment[C]. Washington D. C.:1986.

[2] R E 斯皮思.工业废水的厌氧生物技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2001.

[3] Han Qingyu, *et al.* Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature [J]. Wat. Res., 2003, **37**:55 ~ 66.

[4] Liu Wen-Tso, *et al.* Microbial community dynamics during start-up of acidogenic anaerobic reactors[J]. Wat. Res., 2002, **36**:3203 ~ 3210.

[5] 钱易,汤鸿霄,文湘华.水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理——难降解有机物(下卷)[M].北京:中国环境科学出版社,2000.

[6] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法(第三版)[M].北京:中国环境科学出版社,1989.

[7] 贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998.

[8] Tarek A Elmitwalli, *et al.* Low temperature treatment of domestic sewage in upflow anaerobic sludge blanket and anaerobic hybrid reactors[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, **39**(5): 177 ~ 185.

[9] Tarek A Elmitwalli, *et al.* Treatment of domestic sewage in a two-step anaerobic filter/anaerobic hybrid system at low temperature[J]. Wat. Res., 2002, **36**:2225 ~ 2232.

[10] L guerrero, *et al.* Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewater from food industries with high content of organic solids and protein[J]. Wat. Res., 1999, **33**(15):3281 ~ 3290.

[11] Dinopoulou G, *et al.* Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater. I. The influence of operation parameters on reactor performance[J]. Biotechnol. Bioeng., 1988, **31**(9): 958 ~ 968.

[12] Lettinga G, Hulshoff Pol L W. UASB process design for various types of waste waters[J]. Wat. Sci. Tech., 1991, **24**(8):87 ~ 107.

[13] Peter F, *et al.* Anaerobic treatment applications and fundamentals: substrate specificity during phase separation[J]. Water Environ. Res., 1994, **66**(5):716 ~ 721.

[14] Han Qingyu, *et al.* Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters[J]. Wat. Res., 2001, **35**(15):3697 ~ 3705.

[15] Oince, *et al.* Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater[J]. Wat. Res., 1998, **32**(9):2707 ~ 2713.

[16] Grietje Zee man, *et al.* Anaerobic treatment of complex wastewater and waste activated sludge——application of an upflow anaerobic solid removal (UASR) reactor for the removal and pre-hydrolysis of suspended COD[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, **35**(10):121 ~ 128.

[17] Ahn Young-ho, *et al.* Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater[J]. Wat. Res., 2001, **35**(18):4267 ~ 4276.