

乙醇对硫酸盐还原-甲烷发酵效率影响的研究

汪琦, 刘波, 闫懂懂, 李松, 陈泽智*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 水处理与水环境修复教育部工程研究中心, 南京 210093)

摘要: 针对硫酸盐还原菌(SRB)、产酸菌(AB)和产甲烷菌(MPB)的生态位特征, 采用两级厌氧与循环气提吹脱工艺, 以蔗糖和乙醇为有机底物(COD为6 000 mg·L⁻¹), 在不同 COD/SO₄²⁻ 时分别研究了底物中乙醇浓度对硫酸盐还原、有机物去除和甲烷发酵效率的影响, 以及系统的硫化物吹脱效果和最佳回流率. 结果表明, 乙醇的添加可以促进 SO₄²⁻ 还原, 并使 COD/SO₄²⁻ 降低产生的竞争性抑制作用减弱, SRB、AB 和 MPB 菌群处于良好的协同代谢状态. 乙醇/SO₄²⁻ 从 0 提升至 2 后系统的处理效率明显改善, COD/SO₄²⁻ 为 12、6 和 4 时的 SO₄²⁻ 还原率分别由 7.7%、8.1%、14.1% 提高为 84.7%、87.6%、82.5%, COD 去除率由 83.3%、76.5%、69.6% 提高为 92.8%、93.5%、89.7%, CH₄/COD 由 225.7、204.6、178.6 mL·g⁻¹ 提高至 278.5、253.7、236.1 mL·g⁻¹. 系统经 10 倍回流水稀释及气提吹脱 30%~55% 的硫化物后, 硫化物浓度分别低于 27.8、38.4、52.4 mg·L⁻¹, 有效地抑制了 H₂S 的毒性作用. 但回流率偏大(20 倍)使底物浓度梯度过低, SO₄²⁻ 还原率下降; 回流率偏低(5 倍)使污泥床无法充分膨胀, COD 去除率降低.

关键词: 硫酸盐还原菌; 产酸菌; 产甲烷菌; 乙醇; 协同作用; 吹脱

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0924-06

Effect of Ethanol on Sulfate Reduction and Methanogenesis

WANG Qi, LIU Bo, YAN Dong-dong, LI Song, CHEN Ze-zhi

(Engineering Center of Water Treatment and Environment Remediation, Ministry of Education, National Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Base on the different niche characteristics of sulfate-reducing bacteria (SRB), acidogenic bacteria (AB) and methane-producing bacteria (MPB), this experiment used two-stage anaerobic treatment and circular gas stripping. Sucrose and ethanol were used as organic substrate (COD = 6 000 mg·L⁻¹). The effect of ethanol concentration on sulfate reduction, COD removal and methanogenesis, the effect of sulfide stripping and the best recycle ratio were investigated respectively at different COD/SO₄²⁻ ratios. The results indicate that the addition of ethanol promotes SO₄²⁻ reduction, reduces inhibition of competition resulted from COD/SO₄²⁻ decreasing, and makes SRB, AB and MPB in good synergetic metabolism. The efficiency of the system was improved obviously after ethanol/SO₄²⁻ ratio enhanced from 0 to 2. When the ratios of COD/SO₄²⁻ were 12, 6 and 4, SO₄²⁻ reduction efficiencies increased from 7.7%, 8.1%, 14.1% to 84.7%, 87.6%, 82.5%, COD removal efficiencies increased from 83.3%, 76.5%, 69.6% to 92.8%, 93.5%, 89.7%, and CH₄/COD increased from 225.7, 204.6, 178.6 mL·g⁻¹ to 278.5, 253.7, 236.1 mL·g⁻¹, respectively. Dilution at a recycle ratio of 10 and stripping 30%-55% sulfide controlled sulfide concentrations less than 27.8, 38.4, 52.4 mg·L⁻¹, which inhibited effectively the toxicity of H₂S. But higher recycle ratio (r = 20) made substrate gradient too little and SO₄²⁻ reduction efficiency reduced, while lower recycle ratio (r = 5) made sludge bed shrunken and COD removal efficiency reduced.

Key words: sulfate-reducing bacteria (SRB); acidogenic bacteria (AB); methane-producing bacteria (MPB); ethanol; cooperation; stripping

纸浆/造纸、发酵及部分化工行业排放大量富含硫酸盐的高浓度有机废水^[1,2], 通常使用厌氧法处理^[3], 但硫酸盐还原菌(SRB)、产酸菌(AB)和产甲烷菌(MPB)间的竞争性抑制, 及 SO₄²⁻ 还原产生 H₂S 的毒性抑制, 往往使厌氧系统的处理效率不高甚至不能正常运行^[4].

国内外研究多采用两相厌氧工艺使菌种代谢分离以避免底物竞争性抑制^[5,6], 结果表明在酸相中降低 pH 和 COD/SO₄²⁻^[7,8], 使用高温(55℃)^[9,10], 及利用 H₂/CO₂、含 H₂ 气体(煤气)或 H₂ 的前体(甲醇、乙醇、乳酸等)作为电子供体^[11~14]可提高 SRB 对底物

的竞争优势, 促进 SO₄²⁻ 还原, 减少 SO₄²⁻ 对甲烷相的影响. 由于酸相中产气很少, 控制 H₂S 的毒性抑制还需用惰性气体(N₂ 等)或少量空气吹脱降低硫化物浓度^[15,16]. 目前对两相菌群协同代谢的电子供体研究还很少. 为了使厌氧系统同时具有高效的硫酸盐和有机物处理能力, 本试验采用两级厌氧与循环气提吹脱工艺, 定量化研究了底物中乙醇浓度对硫酸

收稿日期: 2008-03-19; 修订日期: 2008-05-16

基金项目: 水处理与水环境修复教育部工程研究中心开放课题基金项目(WTWER0719)

作者简介: 汪琦(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: qw_127@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chenzzg@nju.edu.cn

盐还原-甲烷发酵效率的影响,以及系统的硫化物吹脱效果和最佳回流率.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验所采用的反应器及其工艺流程如图 1 所示,主要由厌氧膨胀床反应器和组合式沉淀器构成.厌氧膨胀床反应器为有机玻璃制成,总高度为1 400 mm,直径 150 mm,有效容积为 20 L.组合式沉淀器也为有机玻璃制成,总高度为 700 mm,直径 200 mm,有效容积为 17.3 L;其中心降流室高度为 310 mm,直径 100 mm,有效容积为 2.1 L;其上流室中设置 200 mm 高的悬浮填料层.反应器采用夹套式水浴加热,保持反应器内部温度为 35℃.

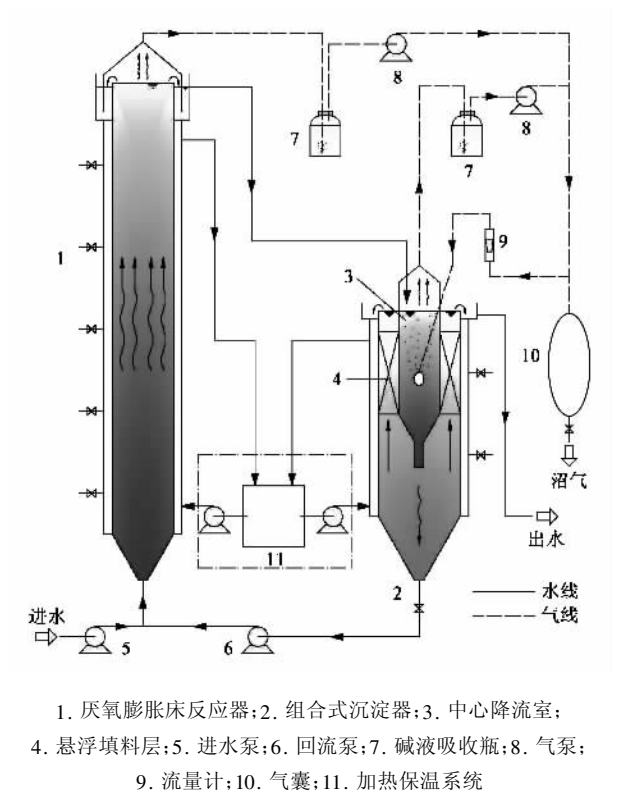


图 1 试验装置流程示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

试验配水首先进入厌氧膨胀床反应器(一级厌氧)被降解,其出水(泥水混合物)流入降流室进行吹脱后沉淀,吹脱气体为厌氧产生的沼气;经沉淀后的泥水回流到厌氧膨胀床反应器,以稀释原水底物浓度并保持生物量和上升流速;沉淀后的清液经过悬浮填料层(二级厌氧)污泥再次降解后出水.

1.2 接种污泥、底物和试验启动

接种污泥采用河南焦作瑞丰纸业 IC 反应器的

颗粒污泥以及南京扬子石化 UASB 反应器的厌氧污泥,接种后污泥的 TSS 为 36.2 g•L⁻¹, VSS 为 28.8 g•L⁻¹.试验用水采用人工配水,以蔗糖和乙醇为有机底物(COD 为6 000 mg•L⁻¹),SO₄²⁻ 根据需要添加,底物浓度如表 1 所示.反应器启动时使用稀释后的试验用水作为进水(COD 为2 000 mg•L⁻¹, SO₄²⁻ 为 200 mg•L⁻¹, HRT 为 1 d),COD 去除率为 88%, SO₄²⁻ 去除率为 6%, pH = 7.1.经过 30 d 的驯化,反应器进水浓度及流量已达到试验要求,流量为 40 L•d⁻¹.

表 1 人工配水的组分及含量

Table 1 Components of synthetic wastewater			
成分	浓度/mg•L ⁻¹	成分	浓度/μg•L ⁻¹
COD(蔗糖 + 乙醇)	6 000	FeCl ₃ •4H ₂ O	500
NH ₄ Cl	120	CoCl ₂ •6H ₂ O	200
(NH ₄) ₂ CO ₃	360	MnCl ₂ •4H ₂ O	50
KH ₂ PO ₄	120	ZnCl ₂	50
NaHCO ₃	1 800	NiCl ₂ •6H ₂ O	100
CaCl ₂	60	CuCl ₂ •2H ₂ O	30
MgCl ₂ •6H ₂ O	120	EDTA	100
SO ₄ ²⁻	500 ~ 1 500	H ₃ BO ₃	5

1.3 试验内容与方法

为了研究底物中乙醇浓度对系统运行效果的影响,乙醇浓度如表 2 中所示每 10 d 提高 1 次,并对 COD/SO₄²⁻ 为 12、6 和 4(即 SO₄²⁻ 为 500、1 000和1 500 mg•L⁻¹)分别进行试验.其间选择特定的乙醇和 SO₄²⁻ 浓度,试验回流比例 *r* 与系统运行效果的关系.为了减少硫化物的毒性作用,使用沼气吹脱(约 3 L•min⁻¹)以降低硫化物浓度.试验操作参数如表 2.

表 2 系统操作参数

Table 2 Operational parameters applied to the system			
<i>t</i> /d	SO ₄ ²⁻ /mg•L ⁻¹	乙醇/mg•L ⁻¹	<i>r</i>
1 ~ 70	500	0, 100, 300, 500, 700, 900, 1 100	10
71 ~ 110	500	500, 1 100	5, 20
111 ~ 160	1 000	0, 500, 1 000, 1 500, 2 000	10
161 ~ 200	1 000	1 500, 2 000	5, 20
201 ~ 250	1 500	0, 1 500, 2 000, 2 500, 3 000	10
251 ~ 270	1 500	3 000	5, 20

1.4 分析项目与方法

分析指标 COD: 重铬酸钾法; pH: 玻璃电极法; 硫酸盐: 铬酸钡光度法; 硫化物: 碘量法; MLSS 和 MLVSS: 重量法; VFA、乙醇: 气相色谱法; CH₄: 液体置换法; 产气量: 湿式气体流量计^[17,18].

2 结果与分析

2.1 乙醇对硫酸盐还原效率的影响

试验结果表明, SO_4^{2-} 还原基本在厌氧膨胀床反应器中完成, 其出水中只含少量乙醇, 悬浮填料层对 SO_4^{2-} 几乎没有去除效果. 从图 2 中可以看出, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 12 时, 未加入乙醇的 SO_4^{2-} 还原率仅 7.7% 左右; 当乙醇含量约为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 (11 ~ 20 d), SO_4^{2-} 还原率没有明显变化, 说明 SRB 对少量乙醇的竞争并不占据优势; 但随着乙醇浓度增加至 $1\ 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 还原率提高至 84.7% 左右, SO_4^{2-} 处理效果比较理想. 当乙醇添加到 SO_4^{2-} 浓度的 2 倍后, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 6 和 4 的硫酸盐还原率分别由 8.1% 和 14.1% 提升至 87.6% 和 82.5%.

底物中不含乙醇时, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增大, SO_4^{2-} 还原率有所上升, 这是因为 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的降低有利于 SRB 对底物的竞争, 但是由于 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 仍较高, SRB 无法占据竞争优势, 系统受到底物竞争性抑制, 因此 SO_4^{2-} 还原率难以有效提高^[19].

使用乙醇后, 如图 3 所示, SO_4^{2-} 的还原率在乙醇/ SO_4^{2-} 为 1 时达到 50% 左右. 理论上, 1 g 的乙醇完全氧化可还原 3.13 g 的 SO_4^{2-} , 1 g 的乙醇所产生的 H_2 可还原 1.04 g 的 SO_4^{2-} . 可见 SRB 对乙醇的氧化并不彻底, 部分 H_2 及乙醇不完全氧化产生的乙酸经由其他途径代谢.

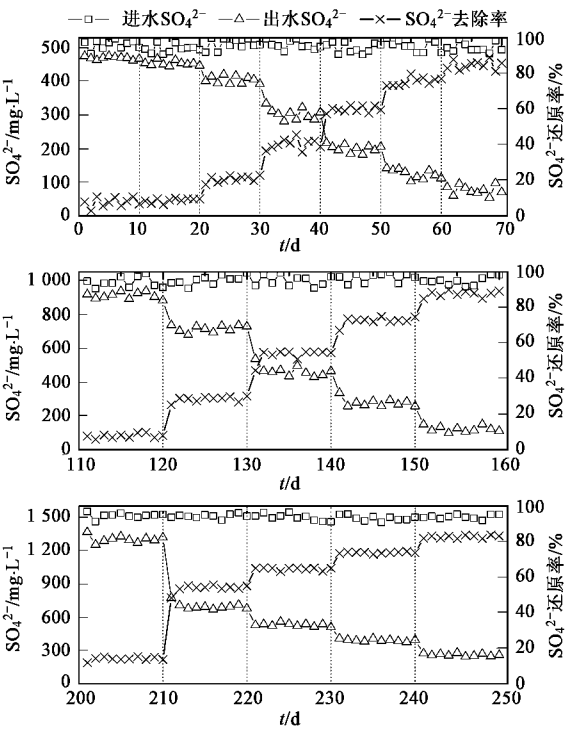


图 2 SO_4^{2-} 处理效率

Fig.2 Sulfate reduction efficiencies

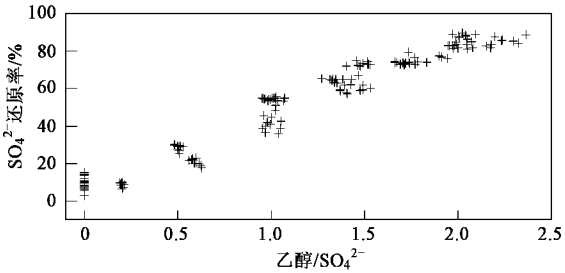


图 3 乙醇/ SO_4^{2-} 对 SO_4^{2-} 还原率的影响

Fig.3 Effect of ethanol/ SO_4^{2-} ratio on sulfate reduction

2.2 有机物去除及甲烷发酵效率

如图 4 所示, 随着乙醇浓度增大至 SO_4^{2-} 浓度的 2 倍, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 12、6 和 4 时的 COD 去除率分别由 83.3%、76.5%、69.6% 提升至 92.8%、93.5%、89.7%. 一级厌氧 COD 去除率在 57% ~ 80% 之间, 反应器容积负荷为 $12\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 二级厌氧 COD 去除率约在 29% ~ 69% 之间, 系统 pH 值稳定在 6.8 ~ 7.5. 一级厌氧出水较浑浊, 含有细小的黑褐色厌氧污泥, 但经过悬浮填料层后出水较清澈透明, 沉淀器下部沉积了少量污泥. 由此说明, 有机物消化反应主要发生在一级厌氧过程中, 二级厌氧通过去除悬浮物和消化部分有机物降低出水 COD, 整套系统对有机物的去除效果良好.

随着乙醇浓度增大, 一级厌氧出水 VFA_{con} 总量分别由 779、1 033、1 205 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 511、570、579 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 可见 VFA 随 SO_4^{2-} 浓度增大而提高, 随乙醇浓度增大而降低. VFA 各组分中, 乙酸含量最高, 其浓度的波动也最为明显, 丙酸和丁酸的含量都较低.

对一级厌氧产气的分析如图 5 所示, 随着乙醇浓度增大, 总产气量分别由 86.1、84.2、74.8 $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$ 提高至 109.8、106.8、101.9 $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, CH_4/COD 分别由 225.7、204.6、178.6 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 278.5、253.7、236.1 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$. CH_4 的产率体现了 MPB 的活性, 因此, 甲烷发酵效率的变化说明了 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 降低使 MPB 受到抑制, 其活性降低, 造成大量乙酸累积, 从而使 COD 去除率明显下降; 但乙醇的添加可以使抑制作用减弱, MPB 活性得到恢复, VFA 降至正常范围, COD 去除率提升至较高水平.

2.3 硫化物的去除效果

不考虑厌氧产气扰动作用的前提下, 根据试验监测得到原水的 SO_4^{2-} 浓度 $[\text{SO}_4^{2-}]_i$, 一级厌氧出水的 SO_4^{2-} 浓度 $[\text{SO}_4^{2-}]_e$ 及硫化物浓度 S_e , 回流水硫化

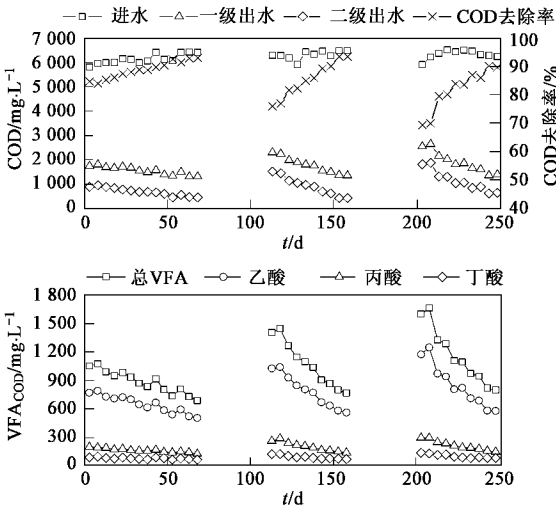


图 4 COD 去除效率和一级厌氧出水 VFA

Fig.4 COD reduction efficiencies and VFA effluent concentrations of the first stage anaerobic reactor

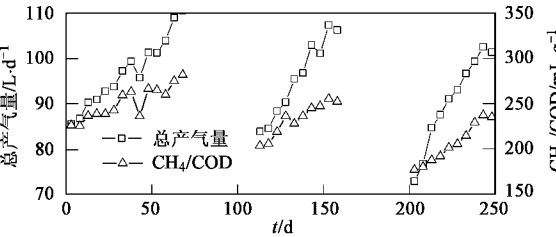


图 5 一级厌氧产气量及 CH₄/COD

Fig.5 Biogas production and CH₄/COD of the first stage anaerobic reactor

物浓度 S_r ,再由回流比例 r 经式(1)可计算出一级厌氧出水理论上的最高硫化物浓度 S_0 .

$$S_0 = \frac{S_r \cdot r}{r + 1} + \frac{[SO_4^{2-}]_i - [SO_4^{2-}]_e}{3 \cdot (r + 1)} \quad (1)$$

如图 6 所示, S_0 、 S_e 和 S_r 皆随乙醇的添加而增大.乙醇浓度增大至 SO_4^{2-} 浓度的 2 倍、 SO_4^{2-} 还原率达到最高时,各硫化物浓度也达到最大值, S_0 分别为 33.7、58.5、80.9 $mg \cdot L^{-1}$, S_e 为 27.8、38.4、52.4 $mg \cdot L^{-1}$, S_r 为 19.6、29.4、39.5 $mg \cdot L^{-1}$,最终出水的硫化物浓度 S'_e 为 18.8、27.5、36.1 $mg \cdot L^{-1}$.由于回流水的稀释作用, S_0 远低于硫化物产量 $[(SO_4^{2-}]_i - [SO_4^{2-}]_e)/3]$,同时厌氧产气与外加气提吹脱使 S_e 、 S_r 和 S'_e 均未明显超过产生毒性抑制作用的最低硫化物浓度(50 $mg \cdot L^{-1}$)^[12]. S_0 和 S_e 的差值显示了厌氧产气扰动对硫化物的吹脱作用, S_e 和 S_r 的差值即为外加气提吹脱对硫化物去除的效果.厌氧产气过程去除了 S_0 中 15% ~ 35% 的硫化物,外加

气提吹脱去除了 S_0 中 15% ~ 20% 的硫化物,吹脱效果明显.

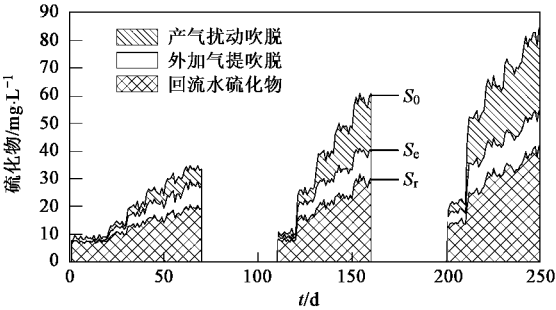


图 6 硫化物去除效果

Fig.6 Effect of sulfide reduction

2.4 回流率对系统运行效果的影响

从表 3 中可以看出,5 倍回流量比 10 倍时 SO_4^{2-} 还原率提高约 6%,10 倍回流量比 20 倍时 SO_4^{2-} 还原率提高约 19%.这是因为较低的回流比例使系统进水的底物浓度被稀释的倍数减小,较大的浓度梯度有利于微生物对底物的吸收,尤其在 SO_4^{2-} 浓度较低时.10 倍与 20 倍回流量时,上升流速为 1.28 $m \cdot h^{-1}$ 和 2.45 $m \cdot h^{-1}$,污泥床充满整个厌氧膨胀床反应器,膨胀效果良好,COD 去除率都较高,但过高的上升流速可能造成污泥流失严重,生物量减少,处理效率降低;5 倍回流量时,由于上升流速仅 0.69 $m \cdot h^{-1}$,污泥床膨胀效果较差,仅占反应器的 40% 左右,出水 VFA 和硫化物浓度大幅上升,COD 去除率明显降低.因此,需要根据底物浓度梯度和上升流速,选择适当的回流量,才能同时达到较好的硫酸盐和有机物处理效果.

表 3 回流比例对系统运行效果的影响¹⁾

Table 3 Effect of the recycle ratios

SO_4^{2-} / $mg \cdot L^{-1}$	乙醇 / $mg \cdot L^{-1}$	SO_4^{2-} 还原率/%			COD 去除率/%		
		5	10	20	5	10	20
500	500	45.8	40.3	28.1	81.0	88.5	90.1
500	1100	89.5	84.7	69.9	80.3	92.8	93.0
1 000	1 500	77.5	72.6	60.1	78.1	90.1	91.7
1 000	2 000	90.4	87.6	73.4	83.9	93.5	91.2
1 500	3 000	86.8	82.6	71.9	81.2	89.7	92.9

1) 5、10、20 为回流量与进水量之比值

3 讨论

厌氧微生物生态系统的底物竞争中,MPB 主要利用乙酸、 H_2/CO_2 ,SRB 对乙醇和乳酸的竞争更具优势,大分子有机物通过 AB 降解得到的中间产物如丙酸盐、丁酸盐可由 AB 和 SRB 进行代谢.但是当系

统中含有大量 SO_4^{2-} 而缺乏 SRB 的优势底物时, SRB 将与 MPB 竞争乙酸和 H_2 , SRB 相比 MPB 对乙酸、 H_2/CO_2 的利用效率较低, 且部分 SRB 菌种对有机物的降解不彻底, 产生竞争性抑制作用导致系统效率降低甚至不能正常运行^[20, 21]. 因此, 通过控制底物组分可以改善各菌种的竞争关系.

试验结果表明, 乙醇作为 SRB 的优势底物及 H_2 的前体, 对 SO_4^{2-} 还原起到了十分重要的作用, 促使 SO_4^{2-} 还原率明显提高; 且甲烷发酵效率的提高说明乙醇的添加使 MPB 受到的抑制作用减弱, COD 的总去除率也随乙醇浓度增大而提高. 这是因为, 当 SRB 得到充分的优势底物即乙醇用于 SO_4^{2-} 还原, 则 SRB 无需竞争其它底物, 避免了与 MPB 竞争所产生的矛盾, 促进了 SO_4^{2-} 还原, 同时使系统中 MPB 可以高效的利用乙酸、 H_2/CO_2 进行甲烷发酵, 部分 SRB 不完全代谢产生的乙酸还可被 MPB 继续利用, SRB、AB 与 MPB 之间形成了协同代谢的基质链, 因此系统的硫酸盐还原-甲烷发酵效率得到有效提高. 处理含高浓度硫酸盐的有机废水时, 控制有机物发酵类型为乙醇型, 或者加入 SRB 具有竞争优势的电子供体作为底物, 将有利于硫酸盐还原.

影响系统运行效果的另一个关键因素是对 H_2S 毒性抑制作用的控制. 试验结果显示, 回流水稀释了系统中产生的硫化物, 使硫化物浓度大幅降低; 反应器自身厌氧产气过程中, 硫酸盐还原产生的硫化物一部分已随沼气溢出, 同时通过调节外加气提吹脱的气量, 使反应器中硫化物浓度的得到稳定的控制. 因此整套处理系统能够长期稳定运行.

对反应器出水回流的研究发现, 回流比例影响反应器内的水力上升流速及底物的稀释倍数, 从而使系统处理效果有所改变^[22, 23]. 适当的水力上升流速可以使厌氧污泥床充分膨胀并保持较高的生物量, 强化底物的传质过程, 减少硫化物、VFA 在反应器中的累积. 较小的底物稀释倍数可使反应器中的底物浓度梯度变大, 从而促进底物的扩散传质及微生物对底物的吸收.

4 结论

(1) 乙醇的添加可以促进 SO_4^{2-} 还原, 乙醇/ SO_4^{2-} 为 2 时 SO_4^{2-} 还原率达到 85% 左右, 并且乙醇使 COD/ SO_4^{2-} 降低产生的竞争性抑制作用减弱, COD 去除率上升至 90% 左右, CH_4/COD 提升至 250 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, SRB、AB 和 MPB 菌群处于良好的协同

代谢状态.

(2) 回流水稀释结合厌氧产气与外加气提吹脱作用, 使系统的硫化物浓度未明显超过 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 从而有效控制了 H_2S 的毒性作用, 确保了反应器的正常运行.

(3) 回流率偏大(20 倍)使稀释后底物浓度梯度过低, SO_4^{2-} 还原率显著下降; 回流率偏小(5 倍)使上升流速仅 0.69 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, 污泥床无法充分膨胀, COD 去除率有所降低.

参考文献:

- [1] 周伟丽, 秦霄鹏, 于军, 等. 硫酸盐木浆厂蒸发冷凝水的厌氧处理试验研究[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 681-685.
- [2] Lopes S I C, Sulistyawati I, Capela M I, *et al.* Low pH (6.5 and 4) sulfate reduction during the acidification of sucrose under thermophilic (55°C) conditions [J]. Process Biochem, 2007, 42: 580-591.
- [3] Vallero M V G, Treviño R H M, Paulo P L, *et al.* Effect of sulfate on methanol degradation in thermophilic (55°C) methanogenic UASB reactors [J]. Enzyme Microb Technol, 2003, 32(6): 676-687.
- [4] Anderson G K. Fate of COD in an anaerobic system treating high sulfate bearing wastewater [A]. In: Int Conf on Toxic Waste Treatment [C]. Washington DC: 1986.
- [5] Demirel B, Yenigün O. Two-phase anaerobic digestion processes: a review [J]. Chem Technol Biotechnol, 2002, 77: 743-755.
- [6] 王爱杰, 任南琪, 杜大仲, 等. 硫酸盐还原过程中乙酸型代谢方式的形成及其稳定性[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 73-76.
- [7] Oh S E, van Ginkel S, Logan B E. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 5186-5190.
- [8] Weijma J, Bots E A A, Tandlering G, *et al.* Optimisation of sulphate reduction in a methanol-fed thermophilic bioreactor [J]. Water Res, 2002, 36: 1825-1833.
- [9] Pender S, Toomey M, Carton M, *et al.* Long-term effects of operating temperature and sulphate addition on the methanogenic community structure of anaerobic hybrid reactors [J]. Water Res, 2004, 38: 619-360.
- [10] Weijma J, Chi T M, Pol L W H, *et al.* The effect of sulphate on methanol conversion in mesophilic upflow anaerobic sludge bed reactors [J]. Process Biochem, 2003, 38: 1259-1266.
- [11] Esposito G, Weijma J, Pirozzi F, *et al.* Effect of the sludge retention time on H_2 utilization in a sulphate reducing gas-lift reactor [J]. Process Biochem, 2003, 39: 491-498.
- [12] Sipma J, Osuna M B, Lettinga G, *et al.* Effect of hydraulic retention time on sulfate reduction in a carbon monoxide fed thermophilic gas lift reactor [J]. Water Res, 2007, 41: 1995-2003.
- [13] Paulo P L, Vallero M V G, Treviño R H M, *et al.* Thermophilic (55°C) conversion of methanol in methanogenic-UASB reactors: influence of sulphate on methanol degradation and competition [J]. J Biotechnol, 2004, 111: 79-88.
- [14] Lopes S I C, Wang X, Capela M I, *et al.* Effect of COD/ SO_4^{2-} ratio and sulfide on thermophilic (55°C) sulfate reduction during the

acidification of sucrose at pH 6 [J]. *Water Res*, 2007, **41**: 2379-2392.

[15] Lens P N L, Klijn R, van Lier J B, *et al*. Effect of specific gas loading rate on thermophilic (55℃) acidifying (pH 6) and sulfate reducing granular sludge reactors [J]. *Water Res*, 2003, **37**: 1033-1047.

[16] 周伟丽,王妍春,今井刚,等.高硫酸盐难降解废水高温厌氧处理中限量曝气的应用及影响[J].*环境科学*,2006,**27**(7):1339-1344.

[17] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.

[18] 贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].中国轻工业出版社,1998.

[19] O'Reilly C, Collieran E. Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on mesophilic anaerobic reactor biomass populations: physico-chemical and microbiological properties [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 2006, **56** (1): 141-153.

[20] 赵阳国,任南琪,王爱杰,等.SSCP 技术解析硫酸盐还原反应器中微生物群落结构[J].*环境科学*,2005,**26**(4):171-176.

[21] Paulo P L, Kleerebezem R, Lettinga G, *et al*. Cultivation of high-rate sulfate reducing sludge by pH-based electron donor dosage [J]. *J Biotechnol*, 2005, **118**: 107-116.

[22] Lens P N L, Korthout D, van Lier J B, *et al*. Effect of the liquid upflow velocity on thermophilic sulphate reduction in acidifying granular sludge reactors [J]. *Environ Technol*, 2001, **22**(2): 183-193.

[23] Shayegan J, Ghavipanjeh F, Mirjafari P. The effect of influent COD and upward flow velocity on the behaviour of sulphate-reducing bacteria [J]. *Process Biochem*, 2005, **40**: 2305-2310.