

# 厌氧消化工艺的硫抑制现象

黄冠男, 马春, 阳广凤, 金仁村

(杭州师范大学环境科学系, 浙江 杭州 310036)

**摘要:** 厌氧消化是一种非常有效的废物处理方式,既能实现污染控制,又可回收能源。在一些废物中常含有大量的含硫物质,这些物质是导致厌氧消化不稳定和运行失败的重要原因。总结了厌氧消化工艺硫抑制的研究进展,探讨了硫抑制的机制和控制因子,并在此基础上提出了硫抑制调控对策。

**关键词:** 厌氧消化; 硫抑制; 废水处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0035-06

## Sulfate inhibition from anaerobic digestion

HUANG Guan-nan, MA Chun, YANG Guang-feng, JIN Ren-cun

(Department of Environmental Science, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, China)

**Abstract:** Anaerobic digestion is an attractive waste treatment practice in which both pollution control and energy recovery can be achieved. A wide variety of inhibitory substances, including sulfide are the primary cause of anaerobic digester upset or failure since they are present in substantial concentration in wastes. The research progress in the sulfate inhibition from anaerobic processes is summarized, the mechanism and the controlling factors of sulfate inhibition are discussed. Accordingly, the methods to moderate the sulfate inhibition are introduced.

**Key words:** anaerobic digestion; sulfate inhibition; wastewater treatment

随着工农业的发展,大量有机废水随之产生,而这些废水的厌氧消化也得到了广泛关注。厌氧消化过程包括厌氧微生物作用下有机废物的降解和稳定化,同时伴随着沼气的产生和生物量的增大<sup>[1]</sup>。厌氧消化具有众多优点,如低剩余污泥产量、低能源消耗、可回收能源等<sup>[2-3]</sup>。同时,厌氧消化工艺也有运行不稳定之弊端。水质是运行不稳定的重要根源。硫酸盐是许多工业废水的常见组分,高浓度的硫酸盐会对厌氧消化过程产生抑制,严重时甚至会导致工艺运行失败。本文拟对厌氧消化工艺的硫抑制现象做一总结,以期对含硫高浓度有机废水的高效低耗处理提供参考。

## 1 含硫化合物的抑制现象

许多工业废水含有硫,如硫酸盐和亚硫酸盐,在厌氧处理工艺中,这些含硫化合物会被微生物还原为硫化物。硫化物的毒性由其非离子形式(游离硫化氢)引起。一般认为,其他含硫化合物如硫酸盐和亚硫酸盐等对厌氧污泥的直接毒害作用较小,如Khan<sup>[4]</sup>发现几种含硫化合物对产甲烷细菌的毒性

强度为:硫化物 > 亚硫酸盐 > 硫代硫酸盐 > 硫酸盐。但通常情况下,仍然应十分重视这些含硫化合物的含量,其主要原因是氧化态硫化合物在厌氧条件下很容易被还原为硫化氢,而硫化氢对厌氧消化细菌特别是产甲烷细菌具有很强的毒性。

关于硫酸盐抑制现象的报道较多。O'Flaherty等<sup>[5]</sup>报道了中温条件下(35 ± 2)℃,硫酸盐的添加对处理含丙酸、丁酸和乙醇混合废水(摩尔比1:1:1,总化学需氧量即COD为10 g/L)的抑制现象。结果显示,硫酸盐的添加(质量浓度4 g/L)导致了厌氧工艺的严重失稳,污泥的丙酸降解能力得到了完全抑制,且乙酸去除也同样受到严重抑制,而反应器出水中丙酸和乙酸的质量浓度分别为4 000、1 000 mg/L。

## 2 抑制机理

在厌氧消化器内,硫酸盐在硫酸盐还原细菌(SRB)的作用下被还原成硫化物<sup>[6]</sup>。硫酸盐还原反应主要由SRB中2种细菌催化,包括不完全氧化细菌和完全氧化细菌,前者能将诸如乳酸的化合物

收稿日期:2010-02-01

基金项目:国家自然科学基金项目(50808060);浙江省自然科学基金项目(Y5090072);杭州市科技发展计划项目(20091133B06)

作者简介:黄冠男(1987-),女,硕士生;金仁村(1979-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为环境生物技术和水污染控制工程,jrc-zju@yahoo.com.cn。

降解为乙酸和  $\text{CO}_2$ , 而后者能将乙酸继续转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{HCO}_3^-$ 。作为硫酸盐还原作用的结果, 硫对厌氧处理过程的抑制有初级抑制和次级抑制 2 种。初级抑制取决于产甲烷菌与 SRB 之间对常见有机与无机基质的竞争, 而这种竞争阻碍了甲烷的产生<sup>[7]</sup>。次级抑制是由硫化物对各种菌群的毒性导致的<sup>[8]</sup>。

## 2.1 SRB 与厌氧消化主要菌群的竞争

SRB 具有代谢途径多样性。能够全部或部分被 SRB 降解的化合物包括支链或长链脂肪酸、乙醇和其他醇类、有机酸和芳香族化合物<sup>[9]</sup>。Laanbroek 等<sup>[10]</sup>研究表明, SRB 对基质的亲和性顺序为: 氢气 > 丙酸 > 其他有机电子供体。由于 SRB 展现了基质多样性, 它们与几种参与厌氧消化的微生物竞争。在厌氧体系中, 它们能与产甲烷菌、产酸菌甚至发酵微生物竞争乙酸、氢气、丙酸和丁酸<sup>[11]</sup>。

SRB 与其他厌氧微生物竞争的结果取决于反应系统中硫化物的浓度。硫化物不仅对产甲烷菌有毒性, 对 SRB 本身也具有毒性<sup>[12]</sup>。这样, 硫化物的浓度及厌氧菌对硫化物的敏感性也可以对 SRB 与其他厌氧菌的竞争进行反馈调控。

### 2.1.1 SRB 与水解和酸化菌的竞争

SRB 不能降解天然的生物大分子物质, 如淀粉、糖原、蛋白质和脂肪等, 因此必须依赖其他生物为其提供降解产物<sup>[13]</sup>。所以, 竞争并不发生在水解阶段。虽然 SRB 的个别菌株可以将蔗糖和氨基酸作为基质<sup>[14]</sup>, 但是利用典型的产乙酸基质时, SRB 的迅速生长并不常见<sup>[13]</sup>。一般认为, SRB 并不能与单体降解中快速生长的发酵微生物进行有效竞争<sup>[15]</sup>。O'Flaherty 等<sup>[16]</sup>设计实验并检测了以葡萄糖和乳酸为基质的厌氧反应器中的 SRB。加入硫酸盐后, 葡萄糖和乳酸的降解速率并未改变, 说明 SRB 在葡萄糖和乳酸降解过程中并未起到实质性作用。

### 2.1.2 SRB 与产乙酸菌的竞争

从热力学和动力学的角度看, SRB 应能在基质的竞争中胜出<sup>[17]</sup>。但是实际上, 诸如  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比、SRB 与其他厌氧菌的相对数量以及 SRB 与其他厌氧菌对硫化物毒性的敏感性都会影响竞争。因此, 关于含硫酸盐废水厌氧消化的文献是高度复杂甚至相互矛盾的。

丙酸是厌氧消化的关键中间产物, 也可作为所有 SRB 的基质。SRB 将丙酸不完全降解为乙酸<sup>[17]</sup>。SRB 对丙酸有很强的亲和性, 并且相对于同样利用丙酸的产氢产乙酸细菌, 它们具有更高的生

长速率<sup>[18]</sup>。在生产性厌氧反应器中, SRB 的  $K_s$  和  $\mu_{\max}$  值分别为 23 mg/L 和  $0.15 \text{ d}^{-1}$ , 而产氢产乙酸细菌的  $K_s$  和  $\mu_{\max}$  值分别为 34 mg/L 和  $0.05 \text{ d}^{-1}$ <sup>[19-20]</sup>。因此, 丙酸氧化产硫过程比产氢产乙酸途径更易发生<sup>[8]</sup>。一些对不同的厌氧系统和污泥进行的研究证实了 SRB 对丙酸降解的重要性<sup>[17,19,21]</sup>。

丁酸和乙醇也是厌氧消化中重要的发酵中间产物。在以挥发性脂肪酸和蔗糖混合物为基质 ( $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 0.5$ ) 的上流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器中, 丁酸仅被 SRB 利用<sup>[22]</sup>。在另一复合反应器中, SRB 和产甲烷菌都能在  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比为 3.0 和 5.6 的进水条件下存活, 说明 SRB 和其他厌氧微生物对丁酸和乙醇展开基质竞争<sup>[17]</sup>。其他厌氧菌的有效竞争能力可归因于 SRB 对丁酸和乙醇的低亲和性<sup>[10]</sup>。

### 2.1.3 SRB 与氢营养型产甲烷菌间的竞争

从热力学和基质亲和性的角度看, 在一般的反应器条件下, 氢-氧化 SRB 应能与与氢营养型产甲烷菌的竞争中胜出<sup>[23]</sup>, 这个观点为诸多报道所证明。实验表明, 在处理含硫酸盐废水的反应器中, 氢气的氧化几乎只被 SRB 催化<sup>[7,16,22,24]</sup>。产甲烷与硫酸盐还原过程可同时出现, 但产甲烷菌不能与 SRB 竞争氢气<sup>[25]</sup>。SRB 对氢气利用的主导地位与它更有利的动力学特性有关。氢营养型 SRB 比产甲烷菌有更低的氢阈值浓度<sup>[8]</sup>。据报道, 温度能影响 SRB 与氢营养型产甲烷菌之间的竞争。SRB 在中温条件 ( $37^\circ\text{C}$ ) 下占主导地位, 而产甲烷菌在高温条件 ( $55^\circ\text{C}$ ) 下具有优势, 其内在机理尚需探明<sup>[26]</sup>。

### 2.1.4 SRB 与乙酸营养型产甲烷菌之间的竞争

关于 SRB 和 MPB (产甲烷菌) 竞争乙酸的文献数据存在矛盾, 一些报道称 SRB 在竞争中胜出<sup>[24,27]</sup>。而另一些报道表明 MPB 占据优势<sup>[7,17,22,26,28-31]</sup>。

人们已经提出多种机制来解释观察到的差异。Choi 和 Rim<sup>[32]</sup>将竞争的结果归因于  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比。当  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比大于 2.7 时, MPB 占主导地位; 而当该比值小于 1.7 时, SRB 占主导地位。而  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比在这 2 个比值之间时, 微生物间会发生白热化的竞争。O'Flaherty 等<sup>[20]</sup>将 MPB 和 SRB 的竞争状况归因于它们在不同 pH 下的生长特性。Oude Elferink 等<sup>[33]</sup>观察到初始数量在 SRB 和 MPB 的竞争中起重要作用。他们计算出, 当实验之初乙酸营养型产甲烷菌与 SRB 的比例为  $10^4:1$ 、且污泥停留时间为 50 d 时, 需要 1 年时间反应器内 SRB 与 MPB

数量才能持平。

Isa 等<sup>[29-30]</sup>认为 MPB 在竞争中胜出的原因是它们具有更强的附着能力。在生物膜反应器内,微生物更好的附着能力可以有效防止生物流失。Colleran 和 Pender<sup>[26]</sup>总结出乙酸营养型产甲烷菌具竞争优势是因为:相比于其他基质,SRB 对乙酸的亲和性较差。当硫酸盐为限制性基质时,乙酸被认为是硫酸盐还原的最差基质<sup>[34]</sup>。但是,SRB 在乙酸降解中的主导作用归结于 SRB 比 MPB 更优越的动力学特性<sup>[27]</sup>。Alphenaar 等<sup>[24]</sup>将 SRB 在有机物降解中的优势归结于 UASB 反应器作为完全混合反应器(CSTR)的构型,这种构型会导致悬浮生长的 MPB 易流失。

## 2.2 硫化物对不同生理群微生物的抑制作用

对于硫化物的致毒机理以及硫化物的形态对微生物的影响,以往的文献存在相当大的差异。据 Tursman 和 Cork<sup>[35]</sup>报道,由于硫化氢可以扩散进入细胞膜,它是硫化物的致毒形态。一旦进入细胞质,硫化氢可通过在多肽键之间插入硫键和二硫键使原来的蛋白质变性<sup>[36]</sup>,干扰多种辅酶中硫的桥连和硫的同化作用<sup>[37]</sup>。这个理论被 Speece<sup>[38]</sup>的研究所支持。因而根据该理论,硫化物的毒性随 pH 的升高而降低。与之相反,McCartney 和 Oleszkiewicz<sup>[39]</sup>观察到,硫化物的毒性随 pH 的升高而升高。其他关于硫抑制的研究指出,在不同条件下存在多个抑制阈值。Koster 等<sup>[6]</sup>观察到,在 pH 为 6.4~7.2 时,非离子态的硫化物浓度与最大比乙酸营养型产甲烷活性相关性很高;而当 pH 为 7.8~8.0 时,总硫化物浓度与抑制程度相关。O'Flaherty 等<sup>[20]</sup>发现,在 pH 为 6.8~7.2 时,硫化物抑制作用与非离子态硫化物浓度相关;而当 pH 大于 7.2 时抑制作用与总硫化物浓度相关。Hilton 和 Oleszkiewicz<sup>[40]</sup>的研究揭示,硫化物对 SRB 与 MPB 的抑制作用分别与总硫化物和非离子态硫化物浓度相关。

关于不同生理群微生物的抑制阈值,以及厌氧转化过程中哪一步受抑制程度最大,不同文献得出的结果迥异。文献中的多数数据是通过将硫化物而不是硫酸盐加到系统中的方式来进行实验获得的。这样,SRB 和其他微生物的相互作用未被考虑<sup>[41]</sup>。文献报道的抑制质量浓度为 100~800 mg/L(溶解硫化物)或 50~400 mg/L(非溶解的 H<sub>2</sub>S)<sup>[41]</sup>。较之 SRB 和 MPB,负责将单体转化为小分子物质的发酵微生物受硫化物毒性影响较小<sup>[39,42]</sup>。就抵抗硫化物抑制的能力而言,产乙酸菌比 MPB 强,与 SRB

接近<sup>[20]</sup>。而对于 pH 对厌氧工艺关键菌群的生长速率和硫毒性阈值的影响,当 pH 为 7.0~7.5 时,MPB 和 SRB 的生长速率相近,而 pH 处在该范围以上或以下时,该 2 种菌群均具有更理想的生长特性。当 pH 为 7.2~8.5 时,总硫对所有菌群均存在抑制作用,而利用丙酸的 SRB 对其敏感性最强。当 pH 较低(6.8~7.2)时,所有菌群的硫化物半抑制浓度(IC<sub>50</sub>)相似,而污泥样中获得的值大于纯培养基中获得的值<sup>[43]</sup>。O'Flaherty<sup>[16]</sup>得出,对于未经驯化的污泥,加入硫酸盐(质量浓度 4 000 mg/L)时同营养群的丙酸降解完全停止,而乙酸营养型产甲烷菌的活性也得到严重抑制。

硫是产甲烷菌所需的营养物质<sup>[16]</sup>。在厌氧系统中,已发现产甲烷菌中硫含量多于其他微生物<sup>[38]</sup>。文献中报道的最佳硫质量浓度为 1~25 mg/L<sup>[44]</sup>。硫化物对 MPB 抑制作用的水平也不同。对于悬浮污泥而言,pH 为 7~8、6.4~7.2、7.8~8.0 时的 IC<sub>50</sub> 分别为 50~125、250、90 mg/L<sup>[6,11,17,42,45-46]</sup>。

## 3 硫抑制的调控策略

### 3.1 抑制硫化物的生成

可采用微氧法抑制硫化物的形成。研究表明,与氧连续接触,会导致 SRB 的生长受严重抑制,以致失活死亡<sup>[47]</sup>。Andera 等<sup>[48]</sup>发现,在与氧接触 2 d 后,存活的 SRB 减少了 3~5 个数量级。溶解氧及其所引起的高氧化还原电位(ORP)是导致 SRB 毒害抑制的主导原因。

Samir 等<sup>[49]</sup>将纯氧直接从 UASB 三相分离器处引入液相,有效地将硫酸盐还原产物——硫化物氧化生成了单质硫。然而由于仅控制 ORP 在 -230 mV 左右,只是实现了硫化物的继续氧化,并没有对硫酸盐还原反应产生抑制作用。在此基础上,丁雷等<sup>[50]</sup>考察了微氧条件对硫酸盐还原反应的抑制作用。结果表明,系统 ORP 为 -100 mV 是影响硫酸盐还原反应的转折点,微氧环境及其引起的高 ORP(-50~50 mV)能够导致 SRB 失活死亡,抑制硫酸盐还原反应的发生,致使出水硫酸盐浓度大幅升高。出水中硫化物和气相中 H<sub>2</sub>S 浓度均降低至未检出水平,较好地消除了硫化物的毒害作用。

有学者提出,采用钼酸盐和硝酸盐(或亚硝酸盐)也可抑制硫化物的形成<sup>[51]</sup>,但这些物质是否具有选择抑制作用(仅抑制硫酸盐还原,对厌氧消化影响不大)仍值得怀疑<sup>[52]</sup>,其经济性也有待评估。

### 3.2 去除硫化物

可以采用多种方法促进溶解性硫化物的去除。一种有效的方法是在工艺流程中加入一个除去硫化物的阶段,进而降低厌氧处理系统中硫化物的浓度。硫化物的去除方法包括物理化学方法(吹脱)、化学法(混凝、氧化、沉淀)或生物法(硫化物部分氧化为单质硫)<sup>[53]</sup>。

#### 3.2.1 吹脱法

O'Flaherty<sup>[5]</sup>曾报道吹脱去除硫化物的效果。在中温条件下对处理含丙酸、丁酸和乙醇的混合式厌氧反应器应用了氮气吹脱系统,结果硫化物质量浓度从峰值(>1 000 mg/L)下降至<500 mg/L,但是实验人员未观察到COD去除率的改进。Olesak-jewicz<sup>[54]</sup>采用UASB反应器,设内部吹脱装置处理乳清废水,发现系统的COD去除率和产甲烷率提高30%以上,但内部吹脱的单相厌氧工艺的最大缺点是吹脱气量不易控制,维持吹脱装置正常工作有一定困难。而外部吹脱装置操作较简单,只对出水进行吹脱,去除H<sub>2</sub>S后将部分处理水回流,对进水进行稀释。

#### 3.2.2 沉淀法

由于硫化物与某些金属离子易生成沉淀,在反应器中投加Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>等,可以降低溶解性硫化物浓度,减小硫化物对MPB的毒害作用<sup>[55]</sup>。而投加铁盐以沉淀形式去除硫化物的方法,虽然能够有效沉淀去除溶解性硫化物和游离态H<sub>2</sub>S,降低硫化物毒性,但长时间的应用往往导致沉淀物大量积累于反应器内,引起管路堵塞,减小反应器容积,降低污泥活性<sup>[56]</sup>。同时甲烷产量和含量降低,而CO<sub>2</sub>含量升高,且在经济上也是不可行的。

#### 3.2.3 生物法

利用微生物将水中硫化物氧化为单质硫是近年来才发展起来的一项新工艺,与物化法相比,生物法具有无需外加化学品、不产生化学污泥、可回收单质硫等优点<sup>[57]</sup>。

根据终产物不同,生物脱硫工艺可分为2类:一类将硫化物最终氧化为硫酸盐;另一类仅将硫化物氧化为单质硫。由于后者可将废水中硫化物以单质硫的形式回收利用,不仅消除了污染,还可回收资源,因此已越来越引起研究者的兴趣。

Gommers等<sup>[58]</sup>利用脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)进行实验。结果表明,该细菌能以废水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>为电子受体,将硫化物氧化为单质硫,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>则被还原为氮气;反应器对废水中的硫化物、

乙酸和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除效果都较好,负荷分别达到:硫化物2~3 kg/(m<sup>3</sup>·d),乙酸4~6 kg/(m<sup>3</sup>·d),NO<sub>3</sub><sup>-</sup>5 kg/(m<sup>3</sup>·d);氧化生成的单质硫被进一步氧化为硫酸盐的情况很少发生。

### 3.3 驯化

此外,经驯化,可提高MPB对游离态H<sub>2</sub>S的适应能力,强化MPB的硫化物抗性,该方法尤其适合生物膜反应器。据Isa等<sup>[29]</sup>报道,在游离态H<sub>2</sub>S质量浓度大于1 000 mg/L时,经驯化的乙酸营养型和氢营养型MPB仅受轻微抑制。王伟等<sup>[59]</sup>研究了在COD负荷为20 kg/(m<sup>3</sup>·d)时,在正常运行的EGSB反应器中处理高浓度硫酸盐废水。经过1个月左右的驯化,在进水COD质量浓度为4 000 mg/L的条件下,进水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>质量浓度可提升至约1 800 mg/L,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的运行能力为9 kg/(m<sup>3</sup>·d)。

### 3.4 两相消化工艺

采用两相消化工艺(图1),有可能会缓解硫抑制现象。Reise等<sup>[60]</sup>的实验证明,两相厌氧工艺的酸化单元中微生物的产酸作用和硫酸盐还原作用可同时进行,并指出在酸性发酵阶段利用SRB去除硫酸盐具有以下优点:①SRB可以代谢酸化段的中间产物如乳酸、丙酮酸、丙酸等,故在一定程度上可以促进有机物的产酸分解过程;②发酵性细菌比MPB所能承受的硫化物浓度高,所以硫化物对发酵性细菌的毒性小,不致影响产酸过程;③由于硫酸盐还原作用主要在产酸相反应器中进行,可避免SRB和MPB之间的基质竞争问题,可以保证产甲烷相有较高的甲烷产率,而且沼气中H<sub>2</sub>S的含量较小,便于利用;④由于产酸相反应器处于弱酸状态,所产硫化物大部分以H<sub>2</sub>S的形式存在,便于吹脱去除。

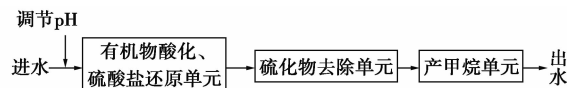


图1 处理含硫酸盐酸性有机废水的两相厌氧工艺

两相厌氧工艺的关键在于:使硫酸盐在产酸阶段得到充分还原。否则,仍会有大量的硫酸盐进入产甲烷反应。但大量实验表明,在产酸段硫酸盐的还原并不完全,同时两相厌氧工艺也存在设备复杂、投资及运行费用高、维护困难等缺点,从而阻碍了该方法的普及<sup>[61]</sup>。

## 4 总结

厌氧消化是一种有效的废水处理技术。废水中

可能含有一些含硫物质,这些物质的积累会导致反应器的运行失稳。由于厌氧微生物、废物成分、实验方法和条件的不同,关于厌氧工艺硫抑制的研究结果也各不相同。研究已证实,抑制硫酸盐还原、脱硫、驯化以及采用两相消化工艺,均为缓解乃至消除硫抑制现象的有效手段。

### 参考文献

- [1] 金仁村,郑平,黄可谈,等. 环境和水质条件冲击下厌氧生物反应器的稳定性研究进展[J]. 现代化工,2006,26(6):13-17.
- [2] 郑平,冯孝善. 废物生物处理[M]. 北京:高等教育出版社,2006:281.
- [3] 金仁村,郑平,蔡靖,等. 负荷冲击下厌氧生物处理系统的稳定性[J]. 化工进展,2006,25(7):770-774.
- [4] 胡纪萃,周孟津,左剑恶,等. 废水厌氧生物处理理论与技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2003.
- [5] O'Flaherty V, Colohan S, Mulkerrens D, *et al.* Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor: II. Microbial interactions and toxic effects [J]. *Bioresour Technol*, 1999, 68: 109-120.
- [6] Koster I W, Rinzema A, De Vegt A L, *et al.* Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH levels [J]. *Water Res*, 1986, 20: 1561-1567.
- [7] Harada H, Uemura S, Monomoi K. Interactions between sulphate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulphate [J]. *Water Res*, 1994, 35: 355-367.
- [8] Colleran E, Finnegan S, Lens P. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams [J]. *Anton van Leeuw*, 1995, 67: 29-46.
- [9] Oude Elferink S J W H, Visser A, Hulshoff Pol L W, *et al.* Sulphate reduction in methanogenic bioreactors [J]. *FEMS Microbiol Rev*, 1994, 15: 119-136.
- [10] Laanbroek J H, Geerlings H, Sitjtsma L, *et al.* Competition for sulphate and ethanol among desulfobacter desulfobulbus and desulfobrevibacter species isolated from intertidal sediments [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1984, 48: 329-334.
- [11] McCartney D M, Oleszkiewicz J A. Competition between methanogens and sulphate reducers; Effect of COD; Sulphate ratio and acclimatization [J]. *Water Environ Res*, 1993, 65: 655-664.
- [12] Okabe S, Nielsen P H, Jones W L, *et al.* Sulfide product inhibition of desulfobrevibacter desulfuricans in batch and continuous cultures [J]. *Water Res*, 1995, 29(2): 571-578.
- [13] Hansen T A. Carbon metabolism of sulfate-reducing bacteria [M] // Odom J M, Rivers-Singleton J R. The Sulfate-reducing bacteria: Contemporary Perspectives. New York: Springer-Verlag, 1993: 21-40.
- [14] Min H, Zinder S H. Isolation and characterization of a thermophilic sulfate-reducing bacterium desulfotomaculum thermoacetoxidans sp. nov. [J]. *Arch Microbiol*, 1990, 153: 399-404.
- [15] Postgate J R. The sulfate-reducing bacteria [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
- [16] O'Flaherty V, Colohan S, Mulkerrens D, *et al.* Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor: II. Microbial interactions and toxic effects [J]. *Bioresour Technol*, 1999, 68: 109-120.
- [17] O'Flaherty V, Mahony T, O'Kennedy R, *et al.* Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria [J]. *Process Biochem*, 1998, 33(5): 555-569.
- [18] Omil F, Lens P, Hulshoff Pol L W, *et al.* Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor I [J]. *Process Biochem*, 1996, 31: 699-710.
- [19] O'Flaherty V, Lens P, de Beer D, *et al.* Effect of feed composition and upflow velocity aggregate characteristics in anaerobic upflow reactors [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1997, 47: 102-107.
- [20] O'Flaherty V, Lens P, Leaky B, *et al.* Long term competition between sulphate reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater [J]. *Water Res*, 1998, 32(3): 815-825.
- [21] Colleran E, Finnegan S, O'Keefe R B. Anaerobic digestion of high sulphate containing wastewater from the industrial production of citric acid [J]. *Water Sci Technol*, 1994, 30(12): 263-273.
- [22] Visser A, Nozhevnikova A N, Lettinga G. Sulphide inhibition of methanogenic activity at various pH levels at 55°C [J]. *Chem Tech Biotechnol*, 1993, 57: 9-14.
- [23] Zinder S H. Physiological ecology of methanogens [M] // Ferry J G. Methanogens: Ecology, physiology, biochemistry and genetics. London/New York: Chapman and Hall, 1993: 128-206.
- [24] Alphenaar P A, Visser A, Lettinga G. The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high sulphate content [J]. *Bioresour Technol*, 1993, 43: 249-258.
- [25] Oremland R S, Taylor B F. Sulfate reduction and methanogenesis in marine sediments [J]. *Geochim Cosmochim*, 1978, 42: 209-214.
- [26] Colleran E, Pender S. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sulphate-containing wastewaters [J]. *Water Sci Technol*, 2002, 45(10): 231-235.
- [27] Gupta A, Flora J R V, Gupta M, *et al.* Methanogenesis and sulphate reduction in chemostats-I: Kinetic studies and experiments [J]. *Water Res*, 1994, 28: 781-793.
- [28] Rinzema A, van Lier J, Lettinga G. Sodium inhibition of aceticlastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor [J]. *Enzyme Microbiol Technol*, 1988, 10: 24-32.
- [29] Isa Z, Grusenmeyer S, Verstraete W. Sulphate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Technical aspects [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1986, 51: 572-579.
- [30] Isa Z, Grusenmeyer S, Verstraete W. Sulphate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Microbiological aspects [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1986, 51: 580-587.
- [31] De Smul A, Goethals L, Verstraete W. Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded-granular-sludge-blanket reactors for sulphate reduction [J]. *Process Biochem*, 1999, 34: 407-416.

- [32] Choi E, Rim J M. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment[J]. *Water Sci Technol*, 1991, 23: 1259 - 1264.
- [33] Oude Elferink S J W H, Visser A, Hulshoff Pol L W, *et al.* Sulphate reduction in methanogenic bioreactors[J]. *FEMS Microbiol Rev*, 1994, 15: 119 - 136.
- [34] Uberoi V, Bhattacharya S K. Interactions among sulfate reducers, acetogens, and methanogens in anaerobic propionate systems[J]. *Water Environ Res*, 1995, 67: 330 - 339.
- [35] Tursman J F, Cork D J. Influence of sulfate and sulfate-reducing bacteria on anaerobic digestion technology[J]. *Advances in Biotechnological Processes*, 1989, 12: 273 - 285.
- [36] Conn E E, Stumpf P K, Bruening G, *et al.* *Outlines of Biochemistry* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1987.
- [37] Vogels G D, Keijts J T, van der Drift C. *Biochemistry of methane production* [M]//Zehnder A J B. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: John Wiley and Sons, 1988: 988.
- [38] Speece R E. *Anaerobic biotechnology for industrial waste treatment* [J]. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: A416 - A427.
- [39] McCartney D M, Oleszkiewicz J A. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate[J]. *Water Res*, 1991, 25 (2): 203 - 209.
- [40] Hilton B L, Oleszkiewicz J A. Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion-closure[J]. *J Environ Eng*, 1990, 116: 1007 - 1008.
- [41] Parkin G F, Lynch N A, Kuo W, *et al.* Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate[J]. *J Water Pollut Control Fed*, 1990, 62: 780 - 788.
- [42] Maillacheruvu K Y, Parkin G F, Peng W C, *et al.* Sulfide toxicity in anaerobic systems fed sulfate and various organics[J]. *Water Environ Res*, 1993, 65: 100 - 109.
- [43] O'Flaherty V, Mahony T. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria[J]. *Process Biochem*, 1998, 33: 555 - 569.
- [44] Scherer P, Sahn H. Influence of sulfur-containing-compounds on the growth of *Methanosarcina barkeri* in a defined medium[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1981, 12: 28 - 35.
- [45] Parkin G F, Speece R E, Yang C H J, *et al.* Response of methane fermentation systems to industrial toxicants[J]. *J Water Pollut Control Fed*, 1983, 55: 44 - 53.
- [46] Oleszkiewicz J A, Marstaller T, McCartney D M. Effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes[J]. *Environ Technol Lett*, 1989, 10: 815 - 822.
- [47] Dan I K, Andreas T, Her Ibert C. Strategies of sulfate-reducing bacteria to escape oxygen stress in a cyanobacterial mat[J]. *FEMS Microbiol Ecology*, 1998, 25: 89 - 96.
- [48] Andera M S, Adnrea, Michael K, *et al.* Growth and chemosensory behavior of sulfate-reducing bacteria in oxygen-sulfide gradients[J]. *FEMS Microbiol Ecology*, 2002, 40: 47 - 54.
- [49] Samir I R K K. Single-stage anaerobic treatment of high sulfate wastewater with oxygenation to control sulfide toxicity[D]. Hong Kong: Hong Kong University of Science and Technology, 2002.
- [50] 丁雷, 祁佩时, 黄华山, 等. 微氧环境抑制硫酸盐还原反应作用研究[J]. *哈尔滨商业大学学报: 自然科学版*, 2007, 23 (2): 153 - 157.
- [51] Moreno L, Predicala B, Nemat M. Laboratory, semi-pilot and room scale study of nitrite and molybdate mediated control of H<sub>2</sub>S emission from swine manure[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101 (7): 2141 - 2151.
- [52] Isa M H, Anderson G. K. Molybdate inhibition of sulphate reduction in two-phase anaerobic digestion[J]. *Process Biochem*, 2005, 40 (6): 2079 - 2089.
- [53] Song Z, Williams C J, Edyvean R G J. Coagulation and anaerobic digestion of tannery wastewater[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2001, 79: 23 - 28.
- [54] Oleszkiewicz J A. Anaerobic treatment of high sulfate wastewater[J]. *Water Res*, 1986, 13: 423 - 428.
- [55] Speece R E. *工业废水的厌氧生物技术* [M]. 李亚新, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.
- [56] van Hullebusch E D, Gieteling J, Van Daele W, *et al.* Effect of sulfate and iron on physico-chemical characteristics of anaerobic granular sludge[J]. *Biochem Eng J*, 2007, 33: 168 - 177.
- [57] Lohwacharina J, Annachatre A P. Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101 (7): 2114 - 2120.
- [58] Gommers P J, Buleveld W, Zuiderwijk F J, *et al.* Simultaneous sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. *Water Res*, 1988, 22: 1075 - 1083.
- [59] 王伟, 阮文权, 邹华, 等. EGSB 反应器处理高浓度硫酸盐废水[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, 25 (6): 23 - 28.
- [60] Reise M A M, Goncalves L M D, Carrondo M J T. Sulfate reduction in acidogenic phase of anaerobic digestion[J]. *Water Sci Technol*, 1988, 20(11/12): 345 - 351.
- [61] 冯俊丽, 马鲁铭. 高浓度硫酸盐废水的厌氧生物处理[J]. *环境保护科学*, 2005, 127(31): 23 - 26. ■

### 《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向, 或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨, 以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者, 请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系, 以确定合适的主题和格式。联系电话: 010 - 64444105 - 839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)