

硫酸盐对厌氧降解糖蜜酒精废水的影响机理及处理工艺研究进展*

任守军^{1,2}, 孙永明^{1†}, 王瑶¹, 孔晓英¹, 袁振宏¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

2. 兰州理工大学 西部能源与环境研究中心, 兰州 730050)

摘要: 高浓度硫酸根是影响糖蜜酒精废水厌氧降解的重要因素。本文阐述了硫酸盐还原菌对厌氧发酵过程中产甲烷的影响及硫酸盐还原产物对厌氧发酵的作用机制, 综合评述了糖蜜酒精废水厌氧过程中硫酸盐处理技术的特点及应用范围, 结合工程案例, 建议糖蜜废水厌氧转化过程中进行高效率、低成本除去硫酸根对厌氧发酵抑制性的技术深入研究, 并进行制备生物燃气的产业化应用。

关键词: 糖蜜酒精废水; 硫酸根; 厌氧工艺

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.05.005

Research Progress on Mechanism and Treatment of Sulfate on the Anaerobic Degradation of Molasses Alcohol Wastewater

REN Shou-jun^{1,2}, SUN Yong-ming¹, WANG Yao¹, KONG Xiao-ying¹, YUAN Zhen-hong¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. China Western Energy and Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: High concentration of sulfate is an important factor affecting the degradation of molasses alcohol wastewater. This paper described the sulfate-reducing bacteria effect of anaerobic fermentation process and sulfate reduction products of the anaerobic methane fermentation mechanism. The characteristics of molasses alcohol sulfate anaerobic wastewater treatment process technology and applications were comprehensively reviewed. Combined with engineering cases, this article suggested the molasses wastewater anaerobic conversion process of high efficiency and low-cost to remove sulfate on the anaerobic fermentation inhibition technology in-depth study. Moreover, the industrial applications of biogas were also suggested.

Key words: molasses wastewater; Sulfuric acid root ion; anaerobic treatment process

0 引言

糖蜜酒精废水是一种高浓度高色度的有机废水, 是以糖蜜为原料生产酒精的副产物。据统计, 2014年我国糖蜜酒精产量约为1 000万t^[1], 糖蜜每生产1t酒精约产生12~18t废水, 其化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)高达(8~12)万mg/L, 若进行厌氧处理, 每吨可产生生物燃气28~42m³, 年产气潜力约为2.8亿m³, 该处理不仅可以解决污染问题还可以获得可观的经济效益, 同时, 糖蜜酒精废水经处理可生产500万t以上中水, 可

以部分缓解我国水资源短缺的现状, 故糖蜜酒精废水的处理和资源化回收利用一直都是工业废水处理研究的重点之一^[2]。

目前, 国内外研究了多种糖蜜酒精废水处理或资源化利用的工艺及技术, 如厌氧法、厌氧好氧法、农灌法、制作饲料法等。厌氧法是目前应用最广泛的方法之一^[3], 但是减少和去除SO₄²⁻对厌氧发酵抑制作用的影响, 一直是厌氧处理的难点和热点。本文根据糖蜜废水中存在高浓度硫酸根离子的特点, 综合评述了其厌氧降解糖蜜废水的影响及处理工艺, 为糖蜜废水厌氧发酵高效转化生物燃气提供理论指导。

* 收稿日期: 2015-07-02 修订日期: 2015-07-28

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863计划)(2012AA101802); 中国科学院重点部署(KGZD-EW-304-1)

† 通信作者: 孙永明, E-mail: sunym@ms.giec.ac.cn

1 糖蜜酒精废水的特点

我国制糖工艺多为亚硫酸法（95%以上的糖厂采用此工艺），产生的糖蜜酒精废水含有高浓度的硫酸盐与亚硫酸盐^[6]，废水的 pH 值通常为 3.5~4.5，故其腐蚀性强；除含有大量糖份外，还含有蛋白质、氨基酸、维生素等，故其可生化潜力大；含有类黑色素，难以物化生化去除，各组分具体含量见表 1^[7]。

表 1 糖蜜酒精废水各组分含量

Table 1 Components of molasses alcohol wastewater

| 项目 | 数值 |
|--------------------------------------|----------------|
| pH | 4.2~4.3 |
| NH ₃ -N (mg/L) | 686~728 |
| 挥发酸 (mg/L) | 3 000~4 000 |
| BOD ₅ (mg/L) | 39 200~47 300 |
| COD (mg/L) | 80 000~120 000 |
| TN (mg/L) | 450~1 600 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/L) | 5 600~6 584 |
| P (mg/L) | 86~102 |

2 硫酸根 (SO₄²⁻) 对厌氧发酵的影响

影响厌氧降解效率的关键在于产甲烷菌，国内外学者的研究证明了多种组分^[8]及一些营养元素如 N、P、K、Fe、Co、Ni 等^[9]均对产甲烷菌有影响。基于糖蜜酒精废水的特点，硫酸盐对废水厌氧生物处理的影响主要有硫酸盐还原菌（Sulfate reducing bacteria, SRB）及其还原产物两个方面。

2.1 SRB 对厌氧发酵的影响

废水存在少量 SRB 时，SRB 可作为非产甲烷菌（Methane Producing Bacteria, MPB）降解有机物，并为 MPB 提供基质，少量的 SRB 可以以挥发性有机酸（如乙酸 HAC、丙酸、丁酸和长链脂肪酸及苯甲酸等）为碳源和氮源，防止厌氧发酵“酸化”现象的出现。将硫酸盐还原为硫化物，能维持较低的氧化还原电位，作为产甲烷菌生长所需的重要硫源，保证了系统的稳定性，因此少量 SRB 存在是有益的^[13]。

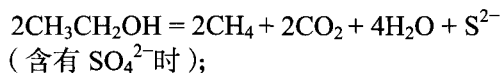
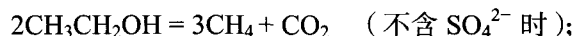
表 3 SRB 和 MPB 利用 H₂、乙酸进行反应的自由能^[11]

Table 3 Free energy of SRB and MPB when digesting H₂ and acetic acid

| 细菌 | 反应方程式 | G° (kJ) |
|-----|---|--------------|
| SRB | 4H ₂ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ → HS ⁻ + 4H ₂ O CH ₃ COO ⁻ + SO ₄ ²⁻ → HS ⁻ + 2HCO ₃ ⁻ | -152.6、-71.7 |
| MPB | 4H ₂ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ → CH ₄ + 3H ₂ O CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O → CH ₄ + HCO ₃ ⁻ | -135.9、-31.0 |

由于在厌氧消化过程中会生成乙酸和氢气，MPB 利用乙酸和氢气形成甲烷^[10]。当废水中含有高浓度硫酸盐时，SRB 也利用乙酸和氢气，以 SO₄²⁻ 为电子受体，形成硫化氢，与 MPB 产生竞争机制。

从电子分流角度分析，由于在厌氧消化过程中形成 HAC 和 H₂，当存在 SO₄²⁻ 时，SRB 通过氧化 HAC 和 H₂ 释放电子，以 SO₄²⁻ 为电子受体形成 H₂S。MPB 也利用 HAC 和 H₂ 形成 CH₄。因而 SO₄²⁻ 的存在会发生基质电子的分流，进而影响产甲烷的数量。现以乙醇发酵为例：



以上方程式说明，由于废水中 SO₄²⁻ 的存在，乙醇发酵产甲烷产量减少 1/3。

从动力学角度分析，Yan 等^[11]研究发现 SRB 的特征性常数 K_m 值与底物的亲和力之间的关系（特征性常数，其值越小，与底物的亲和力越大）。SRB 的 K_m 值见表 2，可知 SRB 对氢气和有机酸亲和力比 MPB 高，在基质浓度较低时，MPB 不能利用的情况下，SRB 的生长不受影响。SRB 利用乙酸的速率也较 MPB 快。因此 SO₄²⁻ 的还原作用比 CO₂ 还原成甲烷较有利进行^[12]，由于 SRB 与 MPB 争夺乙酸和氢气导致初级抑制。

从热力学角度分析也能得到同样的结论。表 3 提供了硫酸盐还原和产甲烷反应的反应自由能数据 SRB 为 -152.6 kJ、-71.7 kJ，而 MPB 为 -135.9 kJ、-31.0 kJ，说明硫酸盐还原反应更易进行。

表 2 SRB 和 MPB 对于基质的 K_m 值^[11]

Table 2 K_m of SRB and MPB toward different matrix

| 细菌 | 基质 | K _m (mmol/L) |
|-----|----------------|-------------------------|
| SRB | H ₂ | 0.001 |
| | 乙酸 | 0.2 |
| MPB | H ₂ | 0.006 |
| | 乙酸 | 3.0 |

2.2 硫酸盐还原产物对厌氧发酵的影响

在厌氧条件下,硫酸盐最终被还原为 H_2S ,废水中存在少量的 H_2S 可以与废水中的重金属形成金属硫化物沉淀,有助于产甲烷菌的正常生长。但不同含硫化合物具有不同程度的毒性,没有离子化的 H_2S 中性分子毒性最强^[14],在厌氧降解纤维素产生甲烷的过程中,不同含硫化合物的毒性程度大小顺序为^[15]:硫酸盐 < 硫代硫酸盐 < 亚硫酸盐 < 硫离子 (S^{2-}) < 游离 H_2S 。

Cappenberg 也发现高浓度的 H_2S 对产甲烷菌有很强的毒性^[13],同时会抑制 SRB 和 MPB 的活性,Anderson 也通过试验证明硫化氢属于产甲烷菌最重要的抑制物之一^[13],硫酸盐还原产物主要为 H_2S ,它是一种对细菌生长有抑制作用的物质,其毒性是由其非离子形式即游离 H_2S 引起的,因为只有中性分子才能穿透细菌细胞的细胞壁,进而进入细胞并破坏细胞内部功能,它还可使溶液中非碱性金属沉淀,影响微生物对该金属的可利用性,从而影响微生物的生长,产生次级抑制^[12]。

此外,硫酸盐的还原产物 H_2S 妨碍沼气的有效利用,具体表现为: H_2S 累计浓度超过 400 mg/m^3 时,可造成工业危害。 H_2S 可直接腐蚀金属,又可在氧气存在的条件下氧化成硫酸,间接造成金属和混凝土的腐蚀, H_2S 对建造消化器的混凝土壁、排污管道和输送沼气的钢管的损害最为明显。

利用沼气发电时, H_2S 对燃烧沼气的发电机,如汽轮机,有严重的腐蚀性。作为家庭使用的能源,沼气在燃烧时, H_2S 氧化生成的 SO_4^{2-} 也会腐蚀灶具,污染室内空气,危害人体健康。

综上,SRB 与 MPB 的竞争可以概括为:尽管 SRB 在使用 H_2 及挥发性脂肪酸 (Volatile Fatty Acid, VFA) 上要占优势,但是它们所能利用的电子供体的比例很小。所以在很多硫酸盐还原系统中,就 MPB 整体而言,在使用电子供体上仍体现出一些优势,除了有些报道曾指出在一定的条件下 (pH、基质) SRB 比 MPB 对 H_2S 更为敏感外,还有报道指出 SRB 更易受到系统中的总硫化物量的影响,而 MPB 更易受到分子态 H_2S 的抑制,当然也不能忽视硫酸盐还原产物对沼气利用的影响。但无论如何,能及时将系统中的硫化物去除对系统的稳定运行将是有益的。

3 解除硫酸盐对厌氧抑制的处理工艺

糖蜜酒精废水中的高浓度硫酸盐,使该废水区别于其他有机废水的厌氧处理,因为高浓度的硫酸盐对厌氧甲烷菌有抑制作用,影响机理已在上文进行探讨,可知使用厌氧处理技术难度比较大,因此,有必要对含高浓度硫酸盐的糖蜜酒精废水厌氧处理工艺进行分析。

3.1 铁盐原位脱硫处理方式

铁盐原位脱硫法是用铁屑或铁盐与硫酸盐还原产物 H_2S 作用生成不溶性沉淀 FeS ,从而削弱高浓度硫酸根对厌氧发酵产生抑制作用的方法^[8]。符征鸽等^[6]通过铁法预处理糖蜜酒精废水使其 COD 去除率可以达到 64.1%~78.3%。该方法投资小,操作简单,也是一种较早被采用的方法,但生成的细小沉淀物沉淀性较差,泥水分离困难,若硫化物较高时沉淀剂投料量比较大,处理费用增加^[16]。

3.2 两段(相)厌氧消化工艺

该方法是先经过预发酵产生 H_2S ,通过射流曝气或生物脱硫去除,再进行厌氧发酵的处理工艺。预发酵不仅使挥发酸浓度升高,有利于下一步产甲烷菌的利用,而且使废水中硫酸盐还原为 H_2S ,通过射流曝气,去除一部分 H_2S 从而减轻了对甲烷菌的抑制作用。其工艺流程图见图 1。该方法可使废水的 COD 去除率达 67.5%以上, H_2S 去除率达 36.1%以上^[17-18]。

由于其厌氧作用处理本身耗能少,装置较简单,运行费用低,吹脱气体可以循环使用,废水中的硫可以回收,具有显著的社会、经济、环境效益。

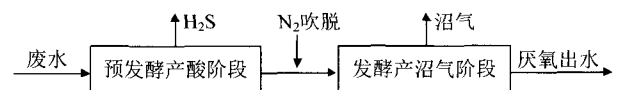


图 1 两段厌氧消化工艺流程

Fig. 1 Two pieces of anaerobic digestion process

H_2S - CH_4 两相工艺是在两段厌氧消化工艺基础上进一步强化了酸相硫酸盐的还原和去除功能^[19],由于 SRB 将会与 MPB 竞争底物而对 MPB 产生抑制作用,同时 SRB 还原硫酸盐产生的硫化物也对 MPB 和其他厌氧菌产生毒害作用,影响厌氧反应器的处理效果^[20],为此研究人员采用将硫酸盐还原过程与产甲烷过程分开在两个反应器中进行的两相处理工艺来消除 SPB 对 MPB 的影响, COD 去除率在 75%

以上^[21-22]。张仁江等^[23]用两相上流式厌氧污泥床反应器 (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) 处理工艺处理糖蜜酒精废水, 当酸化段的容积负荷达到 30 kg COD/m³ 时, 系统仍能正常运行, TOC 去除率在 35% 以上, 酸化段的 SO₄²⁻ 去除率在 70%。但工艺变得复杂, 成本较高。

3.3 添加 SRB 抑制剂工艺

该方法是在发酵液中加入 SRB 抑制剂从而抑制 SRB 活性的一种处理方式。高浓度的硫酸根 (SO₄²⁻) 能引起 SRB 的大量繁殖, SRB 利用硫酸盐为电子受体产生硫化物而引起腐蚀^[24], SRB 还将与 MPB 竞争底物而对 MPB 产生抑制作用, 同时 SRB 还原硫酸盐产生的硫化物也对 MPB 和其他厌氧菌产生毒害作用, 影响厌氧反应器的处理效果^[25]。添加 SRB 抑制剂构思合理, 但其实用性依赖于对产甲烷菌无毒副作用的 SRB 抑制剂的发现。左剑恶等^[2]研究了 20 mmol/L 的 Na₂MoO₄ 可以完全抑制 SRBs 的活性, 同时可以提高 MPBs 的活性。COD 去除率在 60% 以上。

3.4 微氧厌氧技术

该方法是用微量的氧使好氧微生物存活, 把硫化物氧化成单质硫的一种新型工艺。该技术不仅可以有效去除糖蜜酒精废水中的有机质和硫酸盐, 还为实

现单质硫和沼气资源的回收利用创造了条件, 且对处理富含硫酸盐的糖蜜酒精废水具有明显优势^[25]。

李亚伟等^[26]提出利用微氧厌氧技术处理糖蜜酒精废水的方法, 该方法将好氧微生物无色硫细菌 (Colourless Sulfur Bacteria, CSB) 与厌氧微生物 (SRB 与 MPB) 加入膨胀颗粒污泥床反应器中, 通入少量的氧使好氧微生物可以存活, 能把硫化物氧化成单质硫, 消除硫化物的抑制。在适量氧存在的情况下, 产甲烷菌不但能够存活, 而且还表现出较高的产甲烷活性。张全等^[27]向污水生化处理设施的剩余污泥中通入少量氧气, 在 20℃ 下反应 35~40 h, 污泥量由 80% 减小为 15%~20%。胡颖华等^[28]也采用微氧活性污泥消化法对污水厂剩余污泥进行了研究, 结果表明, 污泥经过 20 d 的微氧消化后, SS 的去除率达到 37.0%, VSS 的去除率达到 52.0%, 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 中有机物降解大于 40% 的要求。

俞汉青等^[13]认为单纯以 SO₄²⁻ 浓度作为控制指标存在缺陷, 废水的 COD/SO₄²⁻ 才是决定硫酸盐对厌氧处理程度的主要因素, 因此单纯地分析 SO₄²⁻ 去除率对厌氧发酵没有太大指导意义, 但从废水的 COD 去除率、产气的 H₂S 含量中得知硫酸盐对厌氧发酵的抑制作用是否已经消除, 各处理工艺的优缺点见表 4。

表 4 各种去除工艺的优缺点

Table 4 The advantages and disadvantages of various removal process

| 处理工艺 | 优点 | 缺点 | 文献 |
|------------|--|---------------------------------------|----------------------|
| 加铁屑、铁盐、高铁盐 | 投资小; 操作简单 | 泥水分离困难 若硫化物含量较高时处理费用增大, 在实际工程中应用不多 | [8] [13] |
| 投加 SRB 抑制剂 | 能够有效抑制 SRB 活性; 能促进 MPB 活性 | 必须连续投加抑制剂 硫酸根并没有去除 | [9] |
| 两段厌氧工艺 | 投资较小; 减轻 H ₂ S 对 MPB 的抑制; 减缓 SRB 对 MPB 之间对基质的竞争; 沼气中 H ₂ S 含量低; COD 去除率 67.5% 以上; H ₂ S 去除率 36.1% 以上 | 硫化物去除率没有两相的高 | [19] [17] |
| 两相厌氧工艺 | 减轻 H ₂ S 对 MPB 的抑制; 减缓 SRB 对 MPB 之间对基质的竞争; 沼气中 H ₂ S 含量低; COD 去除率在 75% 以上; SO ₄ ²⁻ 去除率在 85% 以上; 出水水质较好 | 工艺复杂 成本较高 | [16] [20] [21] |
| 微氧处理 | 硫酸盐还原菌、硫化物氧化、产甲烷 3 位一体 大部分硫酸盐和有机质被同时去除, 并形成单质硫 | 受水力停留时间 HRT 的限制 | [24] [25] |

4 结论与发展建议

由于糖蜜酒精废水产量之多, 危害之大, 糖蜜酒精废水必须进行处理。在该废水的众多处理方法当中, 厌氧法是处理高浓度有机废水行之有效的工艺技术, 但根据糖蜜酒精废水自身的特点, 其厌氧处理又异于其他废水的厌氧处理, 厌氧处理技术难度非常大, 主要体现在含有高浓度的硫酸根对厌氧发酵的影响。本文从硫酸根对厌氧降解糖蜜酒精废水的影响及处理工艺两方面入手进行了阐述。

目前工程上去除高浓度的硫酸盐对糖蜜酒精废水厌氧发酵的抑制作用的方式主要有微氧处理和两相曝气处理。SRB 抑制剂构思合理, 但还没有应用于糖蜜酒精废水工程的实例, 其实用性依赖于对产甲烷菌无毒副作用的 SRB 抑制剂的发现。处理体系中添加铁屑使泥水分离困难, 且若硫化物含量过高会增加处理成本, 因而在实际工程中应用不多, 厌氧工艺与其他工艺(如 A/O 工艺)之间的结合可以解决厌氧出水难达标的问题。新型的厌氧反应器可以提高厌氧反应的效率, 去除硫酸根离子对厌氧发酵影响的处理工艺各有利弊, 在工程实际中, 各种处理方法均有其局限性, 建设投资费用及运行费用由工程使用要求决定。选用何种处理方法取决于工程实际情况、已有处理设施以及当地的环境排放标准等。在实际含硫废水处理中, 多种方法联合使用以及寻找更有效的抑制硫酸根离子对厌氧发酵影响的处理工艺以达到所需要的处理效果, 是未来糖蜜酒精废水生化研究的重点。

参考文献:

- [1] SYUTSUBO K, ONODERA T, CHOESAI P, et al. Development of appropriate technology for treatment of molasses-based waste water[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2013, 48(9): 1114-1121.
- [2] 左剑恶, 胡纪萃. 含硫酸盐有机废水的厌氧生物处理[J]. *环境科学*, 1991, 12(3): 67-71; 49.
- [3] BASU S, MUKHERJEE S, KAUSHIK A, et al. Integrated treatment of molasses distillery wastewater using microfiltration(MF)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 158: 55-60.
- [4] 阳小松, 李必文. 糖蜜酒精废水处理方案[J]. *广西蔗糖*, 2002(1): 31-32.
- [5] 何文金, 陈茂汉, 叶贤华. 三级氧化塘处理甘蔗糖厂中等浓度有机废水的研究[J]. *环境污染与防治*, 1998, 10(3): 11-14.
- [6] 符征鸽, 赵跃新, 黄志龙. 铁法预处理糖蜜酒精废水沼气发酵工艺的研究[J]. *中国沼气*, 1995, 13(3): 10-13.
- [7] 黄和, 李海英, 方日明. 厌氧发酵法处理糖蜜酒精废水的研究[J]. *热带作物学报*, 1998, 19(2): 70-73.
- [8] 李亚新, 杨建刚. 微量金属对甲烷菌激活作用的动力学研究[J]. *中国沼气*, 2000, 18(2): 8-11, 16.
- [9] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(10): 1-11.
- [10] TAIT S, CLARKE W P, KELLER J, et al. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallisation[J]. *Water Research*, 2009, 43(3): 762-772.
- [11] YAN G. Anaerobic Digestion of High Strength Waste Waters Containing High Levels of Sulphate[A]. *Doctoral Thesis, Unit of Newcastle upon tyne, U.K*, 1989.
- [12] 夏涛. 硫酸盐还原菌对厌氧消化促进作用的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [13] 俞汉青. 含硫酸盐有机废水处理问题的探讨[J]. *环境科学*, 1991, 12(5): 68-73, 97.
- [14] CAREY N. Biotechnology and Genetic-Engineering Reviews, Vol 1-2-Russell, Ge[J]. *Nature*, 1985, 315(6016): 256-256.
- [15] REIS M A M, GONCALVES L M D, CARRONDO M J T. Sulfate Reduction in Acidogenic Phase Anaerobic Digestion[J]. *Water Science and Technology*, 1988, 20(11/12): 345-351.
- [16] 陶寅. 废水中硫化物的去除技术[J]. *环境污染与防治*, 2005, 27(4): 263-265.
- [17] MASPOLIM Y, ZHOU Y, GUO C H, et al. Comparison of single-stage and two-phase anaerobic sludge digestion systems-Performance and microbial community dynamics[J]. *Chemosphere*, 2015, 140: 54-62.
- [18] LI Y Y, JIN Y Y. Effects of thermal pretreatment on acidification phase during two-phase batch anaerobic digestion of kitchen waste[J]. *Renewable Energy*, 2015, 77: 550-557.
- [19] LAWS E. 水污染导论[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [20] LENS P N L, KUENEN J G. The Biological Sulfur Cycle: Novel Opportunities for Environmental Biotechnology[J]. *Water Science And Technology*, 2011, 44(8): 57-66.
- [21] WEI C H, WANG W X, DENG Z Y, et al. Characteristics of high-sulfate wastewater treatment by two-phase anaerobic digestion process with Jet-loop anaerobic fluidized bed[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(3): 264-270.
- [22] LINDNER J, ZIELOKA S, OECHSNER H, et al. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(2): 198-207, 331-333.
- [23] 张仁江, 张振家, 谷成, 等. 糖蜜酒精废水两相 UASB 处理工艺的酸化段特征[J]. *城市环境与城市生态*, 2000, 13(2): 60-62.
- [24] 向廷生, 张飞龙, 王红波, 等. 生物竞争技术防治油田采出水中 SRB 引起的腐蚀[J]. *油田化学*, 2009, 26(3): 331-333.
- [25] CERRILLO M, PALATSI J, COMAS J, et al. Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant-removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment[J].

- Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(6): 1135-1143.
- [26] 李亚伟, 解庆林, 张萍. 糖蜜酒精废水治理新技术[J]. 广州环境科学, 2006, 21(3): 9-12.
- [27] 张全, 陆鲁, 许德俊. 剩余污泥微氧消解工艺研究[J]. 上海环境科学, 1995, 14(11): 15-16; 22.
- [28] 胡颖华, 孙丰霞, 高廷耀, 等. 活性污泥法污水厂剩余污泥微氧消化的试验研究[J]. 中国沼气, 2005, 23(1): 3-6.

作者简介:

任守军(1990-)男, 硕士研究生, 主要从事生物质厌氧发酵制生物燃气研究。

孙永明(1977-)男, 博士, 研究员, 主要从事生物质生化转化研究。