

分类号

密级

博士学位论文

硫酸盐还原—甲烷化两相厌氧法 过程和机理的研究

STUDIES ON PROCESS AND MECHANISM OF TWO—PHASE

SULFATE REDUCTION—METHANE FERMENTATION

研 究 生:康风先

专 业:发酵工程

研究方向:再生资源生物技术

导 师:伦世仪教授

无锡轻工业学院

地址:无锡市青山湾

一九九四年四月

符号表

符号	含义
$\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$	以硫酸盐形式存在的硫
S^{2-}	以硫化物形式存在的硫
SRB	硫酸盐还原细菌
MPB	产甲烷细菌
HPAB	产氢产乙酸细菌
Acid. B.	产酸细菌
ace.SRB	嗜乙酸的硫酸盐还原细菌
prop.SRB	嗜丙酸的硫酸盐还原细菌
butyr.SRB	嗜丁酸的硫酸盐还原细菌
lac.SRB	嗜乳酸的硫酸盐还原细菌
H_2/CO_2 SRB	嗜 H_2/CO_2 的硫酸盐还原细菌
$[\text{SO}_4^{2-}]$	SO_4^{2-} 的浓度
$[\text{H}_2\text{S}-\text{S}]_1$	液相中以游离硫化氢形式存在的硫浓度
$[\text{H}_2\text{S}]_1$	液相中游离硫化氢的浓度
$[\text{H}_2\text{S}]_g$	气相中硫化氢的浓度
$[\text{H}_2\text{S}-\text{S}]_g$	气相中硫化氢-硫的浓度
$[\text{S}^{2-}]_1$	液相中总硫化物-硫的浓度
α	气液平衡常数
R	回流比
S	底物浓度
S_0	底物初始浓度
f	$[\text{H}_2\text{S}]_1$ 占 $[\text{S}_T]$ 的分率
反应器 I	酸化-硫酸盐还原反应器
反应器 II	产甲烷反应器
OLR	有机负荷
SLR	硫酸盐负荷
HRT	水力停留时间
Q	进水流率
v_{app}	液体表面速度,即以空反应器计的流体上流速度
$\text{Se}, [\text{SO}_4^{2-}]_e$	第二相反应器出水中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 测定值
$\text{Sd}, [\text{SO}_4^{2-}]_d$	第一相反应器出水中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 测定值
$\text{Sc}, [\text{SO}_4^{2-}]_c$	由模拟废水的硫酸盐还原动力学模型计算出的第一相反应器出水中 $[\text{SO}_4^{2-}]$
$\text{Sm}, [\text{SO}_4^{2-}]_m$	由修饰过的硫酸盐还原动力学模型计算出的第一相反应器出水中 $[\text{SO}_4^{2-}]$

摘 要

含高浓度硫酸盐有机废水若直接排放,在水体厌氧环境中发生硫酸盐还原时产物硫化氢会造成严重的环境污染。由于SRB和MPB对公共电子供体的竞争及硫酸盐还原产物硫化氢对MPB的毒性,难以在同一反应器中既脱除硫酸盐又有效去除COD,并且生物气中含大量硫化氢,其移除费用昂贵。因而考虑采用两相厌氧消化工艺处理该类废水,第一相中进行硫酸盐的还原,第二相中进行甲烷发酵。热力学和悬浮态生长动力学常数决定了在悬浮态生长时SRB对MPB占压倒优势,但两者在附着生长时的动力学常数可以判定MPB在成膜或颗粒生长时比SRB占显著优势,并且在颗粒污泥等菌体成膜生长的环境中MPB的活性较少受毒物的影响,致使在成膜生长时MPB可以成为优势菌。因而硫酸盐还原和产甲烷反应可以在两个反应器中分别进行,在第一相反应器中进行硫酸盐还原,在第二相反应器中进行甲烷发酵和COD的彻底去除。

本文开发了软性纤维填料反应器与颗粒污泥UASB反应器相结合的硫酸盐还原-产甲烷两相厌氧法处理含高浓度硫酸盐有机废水工艺,以配制葡萄糖+硫酸钠废水为基质进行了相分离、SRB和MPB的长期竞争等方面的细致的研究,并构建了合成废水和以硫酸调等电点味精二次废水($19200\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$, $29400\text{mgCOD}/\text{l}$)的反应器水平的硫酸盐还原动力学模型。主要研究结果为:

1. 在反应器I中能够以分散态富集高浓度的SRB并保持SRB的高活性并成功抑制MPB的产甲烷活性。实现相分离的措施是,在驯化初期,三角瓶中悬浮态生长的污泥与软性纤维填料一起用含适量浓度硫酸盐的合成废水定向培养,填料上可以富集占绝对优势的SRB。移入反应器后,控制条件继续富集过程直至启动结束,主要通过控制反应器中pH和气提塔出水回流比来维持反应器中的一定的 $[\text{H}_2\text{S}]_1$ 以抑制MPB的活性,并使 $[\text{S}^{2-}]_1$ 不显著抑制SRB的活性。废水中硫酸盐在反应器I中得到绝大部分还原,COD则主要在反应器II中去除,实现了相分离。

2. 硫酸盐还原动力学模型

(1) 模拟废水的数学模型及处理效果

以多级全混流模型来描述酸化-硫酸盐还原-气提系统的流体流型，回流比 R 与全混釜数 N 的关系为：

$$\log N = 4.859 \times 10^{-1} - 8.067 \times 10^{-2} R + 4.674 \times 10^{-3} R^2 - 8.863 \times 10^{-5} R^3$$

反应器水平的硫酸盐还原动力学可用非竞争性底物抑制模型来描述。硫酸盐还原速率为

$$-r_s = 9.7884S / [(0.667 + S)(9.306 + S)]$$

于硫酸盐还原最佳工艺条件下在系统上处理 $10000\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$ 、 $20000\text{mgCOD}/\text{l}$ 的模拟废水时，在反应器 I、II 中去除的 COD 分别占总 COD 去除的 41.4% 和 58.6%，在反应器 I、II 中还原的 SO_4^{2-} 分别占 SO_4^{2-} 还原总量的 87.3% 和 2.7%。生物气中甲烷含量为约 69%。

(2) 实际废水的数学模型及处理效果

味精废水的高 $[\text{SO}_4^{2-}]$ ($19200\text{mg}/\text{l}$) 引起高渗透压和硫酸盐还原强烈的底物抑制，因此采用甲烷相出水回流稀释原水。当 $R > 10$ 、 $\beta = 1$ 时，以碱度为指标进行修正的动力学模型为

$$-r_s = 9.7884S / [(0.667 + S)(9.306 + S)] \cdot \delta$$

其中 $\delta = 76.001 / [(A - 1.461)^2 + 76.001]$ ， A 为废水碱度 (gCaCO_3/l)。用该式预测实验结果，误差在 $\pm 4\%$ 以下。

总的处理结果如下表所示。气提塔的气提效率约为 60%。

	SO_4^{2-} 还原量的分配 (%)	COD 去除量的分配 (%)	SLR	OLR
反应器 I	88.1	49.5	19.2	29.4
反应器 II	11.9	50.5	2.12	12.85

采用两相厌氧法处理含高浓度硫酸盐有机废水以及处理含 SO_4^{2-} 高达 $19200\text{mg}/\text{l}$ 的有机废水尚未见报导。

关键词：含高浓硫酸盐有机废水；两相厌氧消化；相分离；硫酸盐还原；味精废水。

ABSTRACT

High strength sulfate in wastewater effluent will pollute the natural environment seriously by sulfate reduction. The competition of common electron donors between SRB and MPB, as well as the toxicity to MPB by hydrogen sulfide produced by sulfate reduction make it impossible to remove both sulfate and COD effectively in a single-stage anaerobic reactor. Moreover, the biogas produced will contain a high level of H_2S whose removal is quite expensive. So that two-phase anaerobic digestion process was considered as an ideal strategy for treating sulfate-rich organic wastewater (SROW). Kinetic parameters show that, SRB will out-compete MPB when growing suspensively. However, the kinetic parameters of them when attached growing proved stronger ability of attached growth for MPB compared with SRB and the stronger resistance capability of MPB to toxicity in biofilm or granules, MPB can effectively predominant over SRB in granular sludge. Therefore sulfate reduction and methane production could proceed separately in two reactors, sulfate reduction occurred in reactor I (acidification-sulfate reduction reactor) followed by reactor II where COD removal and methane fermentation were completed.

A novel technology—two-phase anaerobic sulfate reduction and methane fermentation (TP-ASRMF) system for treating SROW was developed and studied in details on the phase separation, long-term competition between SRB and MPB, and constructing the reactor-level kinetic models for the composed influent as well as the actual influent from a glutamic acid fermentation factory ($[SO_4^{2-}] = 19200\text{mg/l}$, $COD = 29400\text{mg/l}$) with H_2SO_4 to adjust the pH. The main achievements are:

1. In reactor I SRB was enriched to a high concentration and kept high activity with MPB being inhibited. Measure for carrying out phase separation was described as following. In the initial period, suspended sludge together with matrix was cultivated directionally with composed wastewater containing sulfate at an appropriate concentration in flask, SRB could grow rapidly on the matrix surface and out-compete MPB. When the matrix was moved into reactor I, by means of pH and recycle ratio controlling, the necessary range of $[H_2S]_1$ and $[S^{2-}]_1$ were maintained to prohibit MPB activity and to ensure SRB being not influenced respectively. The acclimation process was continued until the start-up was ended. Most amount of sulfate being

reduced in reactor I, the main part of COD was removed in reactor II. The phase separation can be considered as successively realized.

2. Sulfate reduction kinetics

(1) Mathematical model and treating results for composed influent

Multi-stage CSTR model was selected to describe the fluid flow pattern in reactor I—stripper system. N (the Number of equivalent completed mixed reactor) was related to R (the recycle ratio) as following:

$$\log N = 4.859 \times 10^{-1} - 8.067 \times 10^{-2} R + 4.674 \times 10^{-3} R^2 - 8.863 \times 10^{-5} R^3$$

Sulfate reduction kinetics in reactor I followed non-competitive substrate inhibition model. Sulfate reduction rate was as following while $R > 10$:

$$-r_s = 9.7884S / [(0.667+S)(9.306+S)]$$

When composed wastewater containing $10000\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$ and $20000\text{mgCOD}/\text{l}$ was treated in the system at optimum conditions for sulfate reduction, the reactor I and reactor II partitioned the total COD removal by 41.4% & 58.6%, as well as the total SO_4^{2-} reduction by 87.3% & 12.7%. The CH_4 percentage in biogas was about 69%.

(2) Mathematical model and treating results for glutamate wastewater

High osmotic pressure and strong substrate inhibition being caused by high influent $[\text{SO}_4^{2-}]$. The effluent of reactor II had to be partly recycled for deluting. While $R > 10$ and $\beta = 1$, the modified kinetic model was expressed as

$$-r_s = 9.7884S / [(0.667+S)(9.306+S)] \cdot \delta$$

where $\delta = 76.001 / [(A - 1.461)^2 + 76.001]$, A was the alkalinity of the wastewater (gCaCO_3/l). The estimation error was less than $\pm 4\%$.

The main processing results of the whole system was listed in the following table. The stripping efficiency of the stripper was about 60%.

	SO_4^{2-} reduced partition (%)	COD removed partition (%)	SLR	OLR
reactor I	88.1	49.5	19.2	29.4
reactor II	11.9	50.5	2.12	12.85

It was not yet reported either to treat SROW in two-phase anaerobic digestion process or to treat wastewater containing sulfate at such a high concentration.

KEYWORDS: sulfate- rich organic wastewater; two- phase anaerobic digestion; phase separation; sulfate reduction; glutamate wastewater.

目 录

第一章 绪论-----	1
1.1 研究背景-----	1
1.2 国内外的研究情况-----	11
1.3 本研究的构思和主要内容-----	14
第二章 硫酸盐还原—产甲烷两相厌氧处理新工艺-----	16
2.1 工艺思想和路线-----	16
2.2 酸化—硫酸盐还原反应器的启动-----	19
2.3 反应系统最佳工艺条件的研究-----	24
2.4 含高浓度硫酸盐废水的处理过程-----	36
第三章 相分离的证明-----	39
3.1 微生物生态分布-----	39
3.2 气体成分及COD 去除情况-----	43
第四章 厌氧消化器中硫酸盐还原与产甲烷作用过程机理-----	47
4.1 硫酸盐对厌氧消化影响的判据-----	47
4.2 膜生长状态下, MPB与SRB的关系-----	49
4.3 SRB 对颗粒污泥的影响-----	51
小结-----	57

博 士 学 位 论 文

第五章 硫酸盐还原动力学模型-----	63
5.1 以各种有机酸为碳源时污泥的硫酸盐还原动力学-----	63
5.2 酸化—硫酸盐还原—气提系统的流体流态模型-----	69
5.3 反应器中的硫酸盐还原动力学-----	73
第六章 实际废水处理-----	82
6.1 味精废水成份-----	83
6.2 味精废水处理过程-----	83
6.3 改进的工艺及分析-----	85
6.4 第一相与第二相反应器的体积比-----	88
第七章 结论-----	90
参考文献-----	95
致 谢-----	104

第一章 绪 论

1.1 研究背景

近年来,食品、发酵、造纸等工业的迅猛发展带来了大量的含硫酸盐有机废水,如合成脂肪酸废水、淀粉废水、硫酸盐法造纸废水、糖蜜酒精蒸馏废水、酵母废水、柠檬酸废水、制革废水等^[1]。其中造纸工业和食物油生产的废水含 SO_4^{2-} 可达每升几千毫克,而生活污水常含硫酸盐 $50\sim 200\text{mgSO}_4^{2-}\cdot\text{S/l}$ ^[2]。值得一提的是,味精生产中,以盐酸调等电点,其废液中高浓度的 Cl^- 后处理的困难性和用硫酸调等电点所具有的优点(硫酸廉价、易于运输、蒸气毒害少)^[3],以硫酸代替盐酸调等电点的趋势已经出现。因其经济性已得到了证明,并已在一些味精厂实施,因此将会有更大量的富含硫酸盐的等电母液需要处理。目前我国味精工业废水的年排放量约 $4\times 10^6\text{m}^3$ 。

含高浓度硫酸盐有机废水如果不经处理而直接排放,将会直接危害环境及人体健康并严重影响自然界的生态平衡,这是一个不容忽视的问题。硫酸盐的危害性体现在许多方面,如,人服用硫酸盐 $1000\sim 2000\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$ 的水时会引起肠胃功能紊乱^[4];儿童长期服用含硫酸盐 $21\text{mgSO}_4^{2-}/\text{kg}$ 体重,或浓度为 $600\sim 1000\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$ 的水时会中毒^[5]等等。表1-1、表1-2及表1-3分别给出了硫酸盐对人、动物、农作物、水利工程及其它混凝土设施的直接影响情况^[6,7,8]。

表1-1 硫酸盐对人及动物的影响

生物种类	致死剂量
人	40gSO_4^{2-}
牛	$2000\text{ mgSO}_4^{2-}/\text{l}$
水蚤亚目	$630\text{ mg}^{2-}/\text{l}$
鱼类	硫酸钾 869 mg/l 硫酸钠 100 mg/l 硫酸镁 1200 mg/l 硫酸钙 3200 mg/l

表1-2 硫酸盐对农作物的影响

灌溉用水中的硫酸盐浓度 ($\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$)	对农作物的要求
<192	很好
192-336	好
336-576	允许使用
576-960	有害
>960	禁止使用

表1-3 硫酸盐对混凝土结构的影响

硫酸盐浓度 ($\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$)	影响
300	无腐蚀
300-1000	轻度腐蚀
>1000	严重腐蚀

此外，硫酸盐在水体的厌氧环境中进行自然的硫酸盐还原时产物硫化氢对大气的污染更是众所周知的^[9]。

对于造成水污染的主要因素之一废水的污染控制，所采取的最有效措施是控制废水水质^[10]，防患于未然，这早已取得共识，而废水中天然有机污染物去除的生物技术早就在全世界得到重视，并且随着UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)等第二代高效厌氧反应器的诞生而逐渐完善起来^[11]。基于前已阐述的原因，对于含高浓度硫酸盐的有机废水，不但去除有机物是必要的，去除其中高浓度的硫酸盐同样应引起高度重视，这关系到环境生态及人类的长远利益。世界上许多国家对各种水中所允许存在的硫酸盐的最高浓度都有规定^[12,13]，见表1-4。

针对含高浓度硫酸盐的有机废水，过去曾采用物理化学法分离其中的硫酸盐，然后再进行常规的厌氧处理。表1-5给出了两种工艺的例子。显然，由于各自的明显不足之处，推广使用是比较困难的，目前只有荷兰曾用沉淀厌氧法成功处理了硫酸盐法造纸废水。因此，必须探索一条新的途径去除废水中硫酸盐，即采用生物转化法，利用自然界中广泛存在的SRB(Sulphate Reducing Bacteria，硫酸盐还原菌)的硫酸盐还原作用，将硫酸盐转化为硫化物而去除。

表1-4 各国对各种水中允许的硫酸盐浓度标准的规定

规定目标	最高硫酸盐浓度 (mg/l)	标准	制定者
饮用水	500	规定标准	苏联
	400	规定标准	世界卫生组织
	200	推荐标准	世界卫生组织
	250	规定标准	欧州
	250	规定标准	法国
	250	推荐标准	美国
牲畜用水:			
牛	800	规定标准	苏联
小牛	600	规定标准	苏联
猪	600	规定标准	苏联
马	500	规定标准	苏联
工业用水:			
啤酒厂	100	规定标准	苏联
化工厂	100	规定标准	苏联
食品厂	250	规定标准	苏联
乳制品厂	60	规定标准	苏联
排入下水道的废水	250	推荐标准	苏联

表1-5 含硫酸盐废水处理方法举例

方 法	原 理	优 点	缺 点
沉淀-厌氧法	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS} \downarrow$ $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow$	S^{2-} 、 SO_4^{2-} 沉淀较完全 解除抑制	药剂投加量大 价格昂贵
扩散渗析-厌氧法	离子选择性透过膜 只允许 SO_4^{2-} 通过以 将 SO_4^{2-} 与废水分离	设备结构 简单不需 投加药剂	膜易堵塞清洗 困难, 未真正 去除 SO_4^{2-}

SRB简介

硫酸盐还原菌是一类形态、营养多样化的、利用硫酸盐作为有机物异化作用的电子受体的严格厌氧的菌群^[14]。早在1895年, Beijerinck就首次报导了SRB 的实验室培养, Baar则第一个对其生理学性质进行了研究。1930年Baar^[15]分离出能将乙酸盐直接氧化为二氧化碳的SRB *Desulfovibrio rubentschckii*, 但没能将利用乙酸盐的菌种彼此分开, 因而1959年Selwyn^[16]得出利用乙酸盐的SRB是混和共生的菌群的结论。自1950年Hungate严格厌氧操作技术问世以来, 不同的研究者已相继在实验室分离鉴定出多种SRB菌株并对其进行了形态学、生理学等方面的研究^[16]。1984年出版的第一版贝捷氏系统细菌学手册 (Bergey's Manual of Systematic Bacteriology) 第一卷中, Widdel和Pfenning 提出了硫酸盐还原细菌的属检索表, 把所有能还原硫酸盐或元素硫的细菌归属为8个属: 脱磺单胞菌属 (*Desulfuromonas*), 脱磺弧菌属 (*Desulfovibrio*), 脱磺单胞菌属 (*Desulfomonas*), 脱磺球菌属 (*Desulfococcus*), 脱磺杆菌属 (*Desulfobacter*), 脱磺洋葱状菌属 (*Desulfobulbus*), 脱磺肠状菌属 (*Desulfotomaculum*), 脱磺八叠球菌属 (*Desulfosarcina*)。在此后, 又有一些新属陆续被分离和命名, 见表1-6。因此, 据不完全统计, 硫酸盐还原细菌已有12个属近四十多个种^[17]。

表1-6 硫酸盐还原细菌各属种类

Bergey's第一版		Bergey's第一版后新发表的	
属	种	属	种
<i>Desulfuromonas</i>	1	<i>Desulfobacterium</i>	5
<i>Desulfovibrio</i>	9	<i>Desulfobacter</i>	3
<i>Desulfomonas</i>	1	<i>Desulfotomaculum</i>	2
<i>Desulfococcus</i>	1	<i>Desulfovibrio</i>	4
<i>Desulfobacter</i>	1	<i>Desulfurella</i>	1
<i>Desulfobulbus</i>	1	<i>Desulfomonile</i>	1
<i>Desulfotomaculum</i>	5	<i>Desulfonima</i>	2
<i>Desulfosarcina</i>	1		

行使硫酸盐还原功能的SRB在自然界海底淤泥和淡水中广泛存在^[18], 它参与硫在自然界中的循环。SRB需要某些有机物作为其生长能量和物质的来源。它在厌氧氧化这些有机物的同时, 特征性地利用硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等作为最终电子受体, 后者被还原为硫化物, 因而在一定条件下可以去除硫酸盐。近年来, 它在环境生物技术中受到越来越广泛的注意和研究。

自从1895年Beijerinck开始采用乳酸作为碳源，以 Fe^{2+} 作为形成 H_2S 的指示剂来分离SRB，分离SRB传统上大多采用乳酸盐，由于后来发现某些SRB能生长在较广范的有机碳源上，在乳酸盐上反而不能生长，将乙酸完全氧化 CO_2 ，因此，将SRB按其基质氧化代谢产物不同，即完全氧化为 CO_2 和不完全氧化为乙酸作为代谢产物两大群^[19]。不完全氧化的SRB实质上在酸化过程中对有机物质发挥了与产氢产乙酸菌群类似的作用。而完全氧化的SRB则参与了有机物质最终去除步骤的反应，与产甲烷菌利用同样的碳基质，因而表现出竞争的现象。在失控的自然环境中，SRB在水体中普遍存在的缺氧条件下，就会占据竞争优势并产生硫化物，造成严重的环境污染。

无硫酸盐存在时，有机物的厌氧消化过程及微生物学

传统上所谓的有机物厌氧消化中，其复杂的生物学过程一般用Zeikus在第一届国际厌氧消化会议上提出的四阶段理论描述^[20]，如图1-1所示。

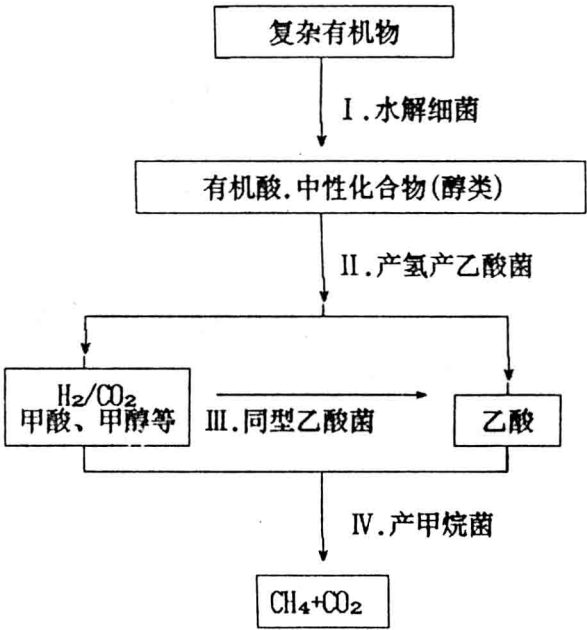


图1-1 有机物厌氧降解过程四菌群理论

各阶段微生物的作用为^[21]：

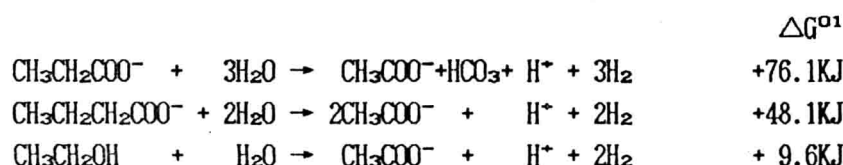
- (1) 水解菌群：发酵分解代谢糖类、蛋白质、脂类和其他有机物为有机酸、 H_2 等；
- (2) 产氢产乙酸菌群：代谢各种脂肪酸和中性化合物（乙醇，丙醇等）为氢和乙酸；
- (3) 同型乙酸菌群：将一碳化合物（ CO_2 ，甲酸）和多碳化合物转化为乙酸；

(4)产甲烷菌群：利用乙酸、 H_2/CO_2 、甲酸、 甲醇等几种有限的一碳化合物产甲烷。

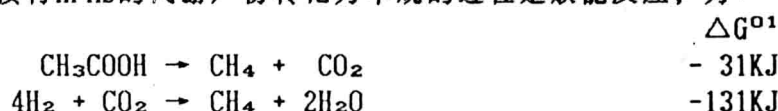
有机物厌氧消化的复杂过程中各菌群间协同作用的互营关系主要表现为NMPB（不产甲烷菌）与MPB（产甲烷菌）之间的关系，即

- (1)NMPB为MPB提供生长和产甲烷所需要的基质；
- (2)NMPB为MPB创造适宜的氧化还原条件；
- (3)NMPB为MPB清除有毒物质；
- (4)MPB为NMPB解除生化反应的产物反馈抑制；
- (5)NMPB和MPB共同维持环境中适宜的pH值。

该种关系中最典型地表现在HPAB（产氢产乙酸菌）和MPB（产甲烷菌）之间的共生关系上（据报导，同型乙酸菌群所生成的乙酸仅占乙酸合成量的5%以内，可不多作考虑）。HPAB在厌氧甲烷化的过程中的功能是将乙酸、丙酸、丁酸等其它中间代谢物转化为乙酸和分子氢，相应的反应均为耗能反应^[22]：



反应的自由能变化皆为正值，因此在热力学上不能自发进行，欲使反应正向进行，就必须去除氢气，使氢分压很低（对于丙酸， $PH_2 < 10^{-4}atm$ ，对于丁酸 $PH_2 < 10^{-3}atm$ ，对于乙醇， $PH_2 < 10^{-1}atm$ ^[23]），否则挥发酸将在系统内积累而不是转化为甲烷和 CO_2 ，而MPB 直接将HPAB的代谢产物转化为甲烷的过程是放能反应，为：



只有产氢产乙酸反应与产甲烷反应偶联时，才能降低氢分压，并使总反应的总自由能趋于负值，从而降解过程得以正常进行。即HPAB产氢的代谢速率在很大程度上取决于氢被MPB 这样的耗氢菌去除的速率，这一过程称为种间氢转移^[24,25]。在存在种间氢转移的系统中，一种或多种耗氢菌的存在将极大加速菌群向着产生更多终端氧化产物的方向进行代谢的速率。

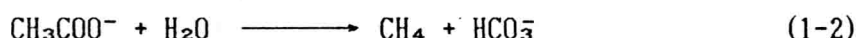
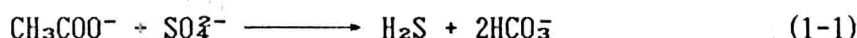
有硫酸盐存在时，SRB对有机物厌氧消化的影响

SRB与MPB之间的关系

在废水有机物的厌氧消化中，NMPB和MPB构成了一条完整的食物链，其中MPB可以利用NMPB的代谢产物如乙酸、 H_2/CO_2 等生成甲烷，对有机物的去除起着最关键的作用，当系统中存在大量的硫酸盐时，SRB将与MPB竞争底物，使厌氧消化过程复杂化。

在电学上，MPB只有当氧化还原电位在-330mV以下时才能生长，而SRB生长所要求的氧化还原电位是-100mV以下，这样，在自然界和一般的厌氧消化器等厌氧程度较低的环境中，SRB将比MPB更易生长。

在基质利用方面，MPB与SRB均可利用NMPB的代谢产物乙酸、 H_2/CO_2 作为基质分别进行产甲烷和硫酸盐还原作用。标准条件下，1mol乙酸盐还原 SO_4^{2-} 可得到 47KJ，而用于产甲烷只得到31KJ^[26]。反应式分别为：



非标准条件下有：

硫酸盐还原： $\Delta G^1 = -47 + 5.9 \log ([HS^-][HCO_3^-]/[SO_4^{2-}][CH_3COO^-])$ KJ/mol

产甲烷： $\Delta G^1 = -31 + 5.9 \log ([HCO_3^-][CH_4]/[CH_3COO^-])$ KJ/mol

当体系中的硫酸盐浓度为500mg SO_4^{2-} /L时，Isa (1986)^[27] 据上两式求出自由能变化分别为-49KJ和-32KJ。因此，据热力学原理，放能多的硫酸盐还原反应比放能少的产甲烷反应更容易进行，对氢的竞争也呈同样的趋势。

SRB和MPB对乙酸和氢气的生长动力学上，悬浮生长时，在基质浓度较低的自然环境中，SRB对于乙酸和 H_2/CO_2 的亲合力大大高于MPB^[28,29]，见表1-7。但在成膜或颗粒污泥的情况下，在 $[SO_4^{2-}] < 5000$ mg/l时，MPB对SRB反而具有压倒优势^[30]。

YODA^[2]等人用乙酸盐和硫酸盐组成的合成废水为基质，在厌氧生物膜流化床反应器中实验得到了生物膜中SRB与MPB的生长动力学常数，与已报导过的SRB与MPB的纯培养的数据相比较，列于表1-8中^[31]。结果表明，尽管在悬浮生长时，SRB比MPB具有更高的最大比生长速率和更小的对氢气和乙酸的饱和常数，但是在成膜生长时，SRB 却表现出比MPB更小的最大比生长速率。Isa 用海绵为填料在高效厌氧反应器中实验，发现，膜上的SRB的数量只比出水中高30倍，而膜上的MPB却比出水中高1000倍，见表1-9^[32]。因为在每一个稀释率下，稳态时，载体上生物膜的厚度

不变，可不考虑扩散的影响，因为菌体浓度的测定是以附于生物膜上菌体的总量为基础的，所以作者对这种现象的解释是，两类菌体的附着或成膜生长的能力有较大差异。

表1-7 SRB和MPB的生长动力学参数

细菌	基质	K _m (mmol/l基质)	V _m (mmol/gvss.d)
SRB	乙酸	0.2	15.4
	氢气	0.001	1.2
MPB	乙酸	3.0	30.4
	氢气	0.006	123.0

表1-8 MPB和SRB利用乙酸的动力学常数

菌	K _s (mg/l)	μ _{max} (day ⁻¹)	T(℃)	作者
Desulfobacter postgatei	4.5	0.72	30	Ingvosen et al (1984)
Methanothrix	27.6	0.11	33	Zehnden et al (1980)
SRB(生物膜)	9.5	0.015	30	MOTOYOKI YODA (1987)
MPB(生物膜)	32.8	0.037	30	

表1-9 高效运行的厌氧消化器中，固定化基质上SRB和MPB的吸附性状

菌种 来源	比产甲烷 量mlCH ₄ /g 基质去除	电子流(%)		菌数(n/ml)		菌数比
		SRB	MPB	SRB	MPB	MPB/SRB
海绵状固定化基质	284±30	26.0 ±3.6	74.0 ±3.6	12E5	4.8E10	100, 000
流出液	201±48	66.2 ±1.7	33.8 ±1.7	4E4	2.6E7	1000
固定化基质/ 流出液菌数比				30	2000	

硫化物对MPB 的毒害及已知机理

厌氧反应器中低浓度的硫化物（优化条件下的硫化物浓度为8-22mg/l^[33]）有利于MPB 的生长，这时的硫酸盐还原称为同化的硫酸盐还原，H₂S 中的硫作为细胞的一种硫源被结合进氨基酸。但硫化物超过一定浓度则会对 MPB 产生抑制作用。Alonzo W.Lawrence在研究硫化物抑制实质的实验中^[34]，将硫化物以不溶盐的形式沉淀下来，发现硫化物的抑制作用解除，由此说明，只有可溶性硫化物具抑制作用。Speece和Parkin^[35]发现未适应的批消化中，50mg/l的S²⁻便开始抑制产甲烷，