废水厌氧处理反应器功能拓展研究进展

徐　恒，汪翠萍，王凯军※

（清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室，北京 100084）

摘　要：废水厌氧处理技术自从 1860 年左右开始得到快速发展，尤其是高效厌氧反应器的研发，使得其应用范围逐步由传统温和的环境和水质条件转向各种极端条件。然而，一般认为厌氧反应器的目标主要还停留在实现废水中有机污染物的甲烷化与高效去除层面，功能比较单一。在实际厌氧反应器中，其他污染物如氮、硫等同样得到不同程度的去除；此外，厌氧反应器的其他新型功能拓展研究也逐步受到关注。然而，目前这些研究大多数围绕着某一个特定研究点展开，相对独立，其研究现状和应用效果缺乏系统的汇总与梳理。该文一方面对厌氧处理技术的发展和厌氧反应器传统功能研究现状进行归纳；另一方面着重对其实现脱硫、脱氮、除磷、除钙软化以及原位沼气提纯等拓展功能的作用原理和过程特点进行综述，以达到系统解析厌氧反应器在废水处理中多重功能作用的目的。同时，该文在综述过程中发现目前多功能厌氧反应器在构型、运行参数、耦合模型构建与调控等方面的研究存在严重不足，难以保证反应器整体性能最优化。通过综述废水厌氧处理反应器功能拓展研究进展可能会对厌氧处理技术进一步发展以及新型多功能厌氧反应器研发有着一定的借鉴意义。

关键词：废水；污染；功能；厌氧反应器；功能拓展；无机污染物；除钙软化；原位沼气提纯

doi：10.3969/j.issn.1002-6819.2014.18.030

中图分类号：TK6；X703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1002-6819(2014)-18-0238-11

徐　恒，汪翠萍，王凯军．废水厌氧处理反应器功能拓展研究进展[J]．农业工程学报，2014，30(18)：238－248.
Xu Heng, Wang Cuiping, Wang Kaijun. Multifunctional role of anaerobic reactors in wastewater treatment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(18): 238－248. (in Chinese with English abstract)

0　引　言

废水厌氧处理技术经过了一百多年的发展与应用，被公认为未来最有前景合乎环境可持续发展要求的废水处理技术之一[1]。到目前为止，在厌氧反应过程、机理研究以及反应器开发应用等方面有了长足的进展，但是，一般认为厌氧反应器的目标主要还停留在实现废水中有机污染物的甲烷化与高效去除层面，功能比较单一[2]。

同样拥有近一百年发展历史的好氧处理技术已经由最初的传统活性污泥法逐步转变为氧化沟、厌氧-缺氧-好氧（anaerobic-anoxic-oxic，A^2O）、序批式（sequencing batch reactor，SBR）等改良活性污泥法。相应地，在去除有机污染物这一传统功能的基础上，好氧反应器同时在氮、磷等污染物质去除过程中扮演着重要角色。此外，具有多重功能作用的好氧反应器研究也成为未来废水处理技术发展的一个重要方向[3]。

实际上，相关研究[4-6]表明厌氧反应器和好氧反应器一样具有在废水处理中发挥其多重功能作用的潜力。例如，废水厌氧处理系统中氮、硫等污染元素的去除效果已经得到证实，而且在这些领域已经开展了大量的研究工作[4-5]。此外，近些年厌氧反应器的其他新型功能拓展研究也逐步受到关注，例如人们发现厌氧反应器在除钙软化[7]和原位沼气提纯[8]两方面表现出较高的可行性。然而，目前这些研究相对独立，且厌氧反应器功能拓展的具体原理、作用形式等没有得到很好的阐述。因此，本文拟对厌氧反应器的传统功能（甲烷化去除有机污染物）以及脱硫、脱氮、除磷、除钙软化、原位沼气提纯等拓展功能研究现状进行系统性梳理与总结，以解析废水处理中厌氧反应器的多重功能作用，为厌氧处理技术进一步发展及新型反应器研发提供参考依据。

1　厌氧反应器的传统功能—甲烷化去除有机污染物

废水厌氧处理技术自从 1860 年左右开始便得

收稿日期：2014-08-06　　修订日期：2014-09-25

基金项目：国家自然科学基金（51278271）；清华大学自主科研计划（20121087922）.

作者简介：徐　恒（1988－），男，安徽安庆人，博士生，主要从事厌氧处理及沼气提纯技术研究。北京　清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室，100084。Email：xuheng10@mails.tsinghua.edu.cn

※通信作者：王凯军（1960－），男，山东莱州人，教授，博士生导师，主要从事厌氧处理及资源化技术研究。北京清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室，100084。Email：wkj@mail.tsinghua.edu.cn

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

到应用，而且起初厌氧反应器如化粪池、英霍夫池（Imhoff tank）等的功能主要集中在废水的稳定和净化处理层面[9]。到 20 世纪中后期，随着能源危机后能源价格的不断上涨和全球变暖趋势的加剧，促使着废水厌氧处理在能源和气候问题中扮演着积极且重要的角色[10]。同样在 20 世纪中后期，随着升流式厌氧污泥床（up-flow anaerobic sludge bed， UASB）反应器、膨胀颗粒污泥床（expanded granular sludge bed，EGSB）反应器以及厌氧内循环（internal circulation，IC）反应器等高效厌氧反应器的引入，厌氧处理效率大幅度提高，真正在工程应用层面上实现了高效甲烷化，给废水处理带来明显的能源正效应，并开始在全球范围内推广应用并得到普遍认可[11]。

高效厌氧反应器的应用主要将处理对象限制在了中高温、中高浓度和易降解有机废水领域。近些年来，为了扩展厌氧处理应用领域和适用性，厌氧处理应用范围也逐步由传统温和的环境和水质条件转向各种极端条件，具体表现为如下几种趋势：1）在处理温度方面，由传统较适合甲烷化过程的中高温消化拓展到低温厌氧消化（low-temperature anaerobic digestion，LTAD），以达到节能降耗的目的[12]；2）在进水有机物浓度方面，由传统的高浓度有机农工业废水领域扩大到量大、有机物浓度低的城市生活污水的处理，成为目前厌氧废水处理研究的焦点[13]；3）在处理水质组成方面，通过对厌氧微生物特有代谢途径的研究，进水由简单且易降解的食品工业废水的处理延伸到同时含有难降解、有毒有害等多种有机物的复杂水质，并取得了良好的处理效果[14-15]；4）其他极端条件的废水厌氧处理，如高盐度[16]、极端 pH[17]值等。

然而，不论是初期应用阶段的稳定、净化研究和快速发展阶段的高效甲烷化研究，还是在极端条件下适应性扩展研究，厌氧处理所关注和研究的重点都集中在通过厌氧消化或甲烷化去除有机污染物方面，并将甲烷产量和有机物的去除率作为核心目标。因此，在一定程度上可认为甲烷化去除有机污染物构成了厌氧反应器传统功能的全部内容。

2　厌氧反应器的功能拓展

在实际厌氧反应器中，废水中各种污染物由初始形态转化为产物沼气、微生物增值（排泥）以及出水的最终产物或中间产物，涉及到的迁移转化过程包括甲烷化、硫酸盐还原、氨化、固体物的沉积、结晶和各种微生物增值等一系列物理、化学、生物学反应，如图 1 所示。除甲烷化去除有机物这一传统功能外，厌氧反应器对其他污染物同样具有不同程度的去除作用。然而，通常情况下，这些去除过程一方面非常有限，另一方面不利于甲烷化过程或厌氧反应器稳定运行。例如，在含高有机氮废水的厌氧处理过程中，由于基本无法实现氨氮的去除，有机氮只能降解到氨氮这一步，可能引发氨氮抑制问题[4]。此外，人们在处理含高浓度硫酸盐有机废水时发现硫酸盐还原所产生的硫化物对甲烷化过程具有较强的抑制作用[5-6]。

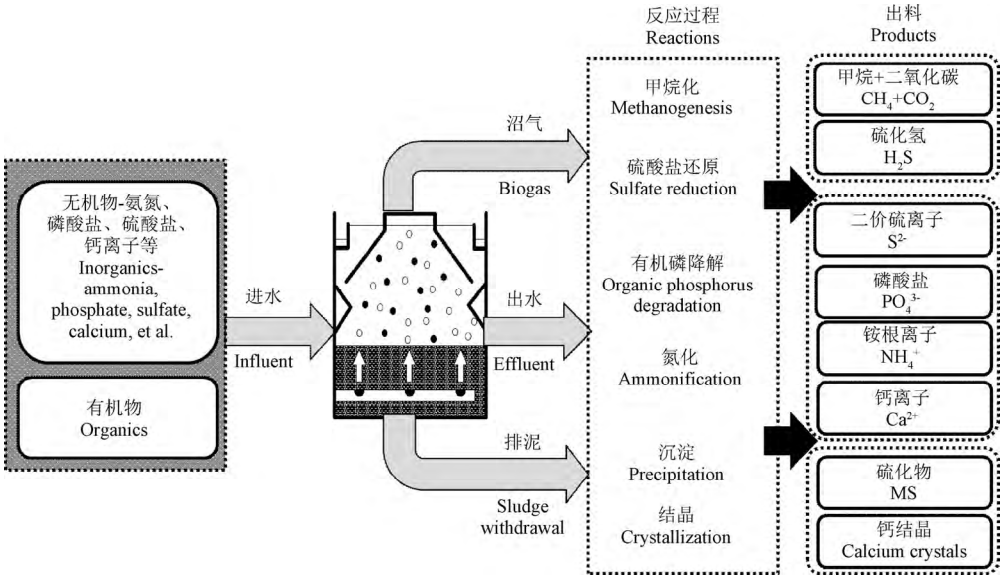


图 1　典型废水厌氧处理反应器内污染物迁移转化过程示意图

Fig.1　Migration and transformation of pollutants in typical anaerobic reactors

2.1　脱　硫

食品、制浆造纸、制药等工业在生产工艺或原料方面对各类含硫化合物的需求使得其废水中含有大量的硫酸盐，从而导致这类废水的厌氧处理过程中同时存在硫酸盐还原与甲烷化作用[6,18]。厌氧硫酸盐还原作用可以有效去除硫酸盐污染物，但同时会对以甲

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

烷化为传统功能的厌氧反应器处理效果带来不利影响，主要体现在以下 2 个方面[6,19]：1）对甲烷化过程产生直接抑制作用，包括对甲烷化基质的竞争抑制和还原产物硫化物对厌氧微生物的毒性抑制2种；2）厌氧出水及沼气中硫化物污染问题等。其中的毒性抑制是影响厌氧反应器稳定运行最直接因素。

自 20 世纪七八十年代以来，为保障高含硫酸盐有机废水厌氧处理和硫酸盐去除效果，在对厌氧反应器内部、反应器出水和沼气中的硫化物的去除、浓度控制等方面开展了大量研究工作[6,19]。如图 2 所示，几种典型的硫化物去除途径如下：1）直接以硫化氢气体形式进行吹脱去除[5]；2）通过形成金属硫化物沉淀同步实现脱硫与重金属去除[19]；3）通过生物氧化法形成单质硫[19]，该法可同样用于 1）中硫化氢的去除。前两种途径去以物化法为主，而第 3）种途径是基于生物硫循环原理，利用生物氧化法对液相和气相中硫化物进行处理，与硫酸盐还原一起构成全过程生物脱硫技术，不仅消除了物化法对高温、高压等反应条件的需求，极大的降低了投资和运行费用，而且还可对产物单质硫进行回收利用。因此，这里仅对厌氧反应器内部和外部的全过程生物脱硫技术进行介绍。

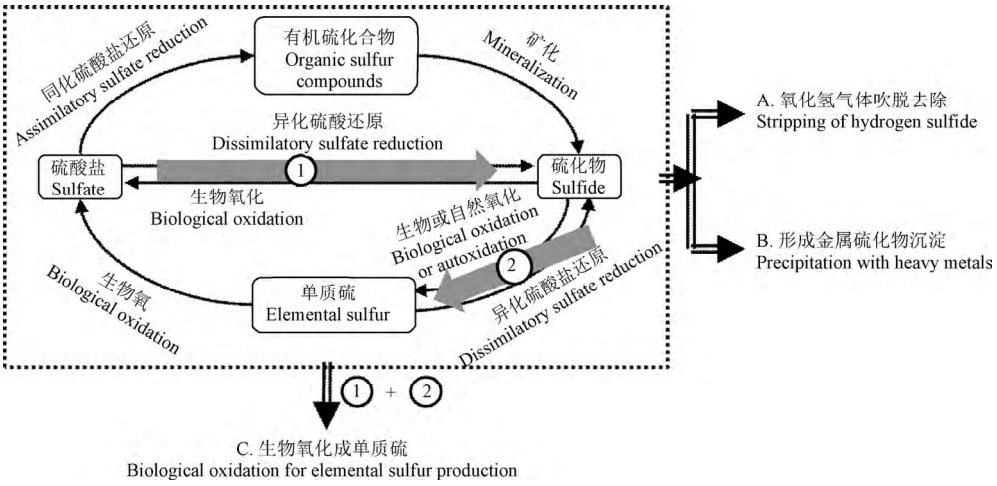


图 2 典型的硫化物去除途径（依据文献 Lens 等[19]绘制）

Fig.2 Typical methods for sulfide removal (Modified from Ref. 19)

Buisman 等[20]较早提出在低溶解氧条件下利用硫细菌将硫化物氧化成单质硫而得以回收利用的硫化物生物去除技术。在这一过程中也不排除由于过度氧化直接氧化为硫酸盐反应的发生，因此需要对反应的溶解氧和氧化还原电位进行严格控制，以获得高单质硫产量[21]。该技术一般用于厌氧反应器出料中的硫化物后处理，包括沼气中硫化氢和出水中残留的硫化物，而且在工程上得到广泛应用[5]。

全过程生物脱硫还可以在厌氧反应器内部得以实现，目前采用较多的方式是直接对厌氧反应器限制性供氧。通常情况下，厌氧过程被认为是严格厌氧的，然而，大量研究[22-24]均表明产甲烷菌和硫酸盐还原菌具有耐氧性，而且会消耗氧气。因此，Zitomer 等[22]对微氧条件下甲烷化的可行性做了深入研究，发现限制性曝气不但改善了化学需氧量（chemical oxygen demand，COD）去除率还提高了反应系统在负荷冲击下的 pH 值缓冲能力。随后 Zitomer 等[23]提出直接对处理高浓度硫酸盐有机废水的流化床反应器进行限量曝气，以缓解硫化物抑制（如图 3 所示）。在产生抑制的典型硫酸盐负荷条件下，随着曝气量的增加，系统出水中硫酸盐浓度升高，硫化氢大量存在于沼气中，从而保证了反应体系中的硫化物处于较低浓度，最终使得 COD 去除率从 25%提高至 87%，同时改善了甲烷化效果[23]。Hirasawa 等[25]用纯氧代替空气（如图3所示），发现间歇纯氧曝气并未对甲烷化或硫酸盐还原产生抑制，反而可以通过形成离子态的硫化氢和单质硫来减少硫化物的毒性。除了直接外部曝气供氧外，Tartakovsky 等[26]在厌氧反应器内置电极，通过电解水和控制外加电压的方式实现了原位供氧和过程控制，同样取得了较好的效果（如图 3 所示）。

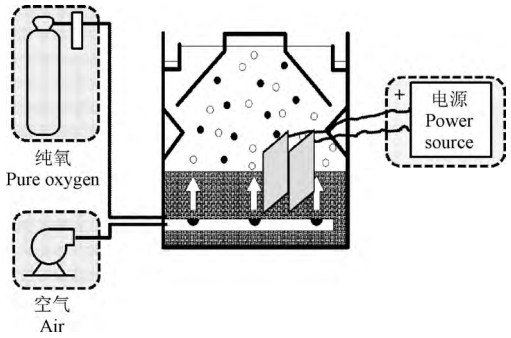


图 3 微氧辅助型高浓度硫酸盐有机废水厌氧处理示意图

Fig.3 Anaerobic treatment of high sulfate organic wastewater under micro-aerobic conditions

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2　脱氮

2.2.1　同时反硝化甲烷化

废水中通常含有较高浓度的含氮有机物，如蛋白质、氨基酸或者尿素等，在厌氧处理过程中只能降解到氨氮这一步，从而导致厌氧出水残留有大量的氨氮，通常在排放前需要对其进行硝化-反硝化处理[27]。但此时已无内部碳源可用，因此传统的硝化-反硝化面临着困境[28]。而将硝化液回流到厌氧反应器内，在单一反应器内实现同时反硝化甲烷化（simultaneous denitrification and methanogenesis，SDM），则可同步去除碳和氮污染元素[28-30]。一般情况下，甲烷化和反硝化在各自反应器内由不同微生物参与作用的。然而，Hanaki 等[31]在上流式反硝化滤池内投加过量甲醇时发现有甲烷生成；通过对反硝化生物膜进行研究，Zellner 等[32]进一步证实了反硝化污泥中存在产甲烷菌。同样，甲烷化反应器内污泥也具有反硝化的能力，而且 2 类微生物之间存在共生作用[33]。在间歇反应器（SBR）条件下，两者发生作用的时间存在严格的先后顺序，也即时间分离性[34]。为了能够规避时间分离性使得两者同时发生作用，需要在连续反应器中同时满足两者空间分离性的要求。总结起来，反硝化和甲烷化可同时发生在同一厌氧反应器内的不同位置（不同隔室或高度等）、固定化系统中厌氧污泥的不同空间位置以及以上 2 种条件同时存在的情形。最近，Andalib 等[28]对近二十多年来 SDM 的研究进展作了较为全面详尽的综述，涉及的内容包括：碳和氮同步去除厌氧系统、反硝化和甲烷化相互作用（微生物代谢、抑制问题、影响因素等）和抑制动力学模型等方面，充分肯定了 SDM 的应用前景。

2.2.2　厌氧氨氧化

在同时反硝化甲烷化技术的实际工程应用中，还可对厌氧反应器出水进行亚硝化处理，以节省曝气能耗，同时实现厌氧氨氧化（anaerobic ammonium oxidation，ANAMMOX）[35-36]。Zhang[37]采用 EGSB 处理同时含有亚硝酸盐氮和氨氮的有机废水时发现除了发生同步反硝化甲烷化外，另有高达 40%的氨氮得到去除，初步确定了甲烷化、短程反硝化以及厌氧氨氧化同时发生的可行性。通过进一步考察不同有机物和氨氮浓度的进水对三者耦合系统的影响时，发现在保障厌氧反应器整体处理效果的前提下，厌氧污泥中的甲烷化、短程反硝化以及厌氧氨氧化 3 类菌群在一定范围内可维持动态平衡[38]。甲烷化、短程反硝化以及厌氧氨氧化三者的集成对碳和氮的同步去除方面具有很大的优越性，主要原因是短程反硝化和厌氧氨氧化不仅能节省碳源，适合于碳氮比较低的废水水质，而且对硝化单元的溶解氧需求也较低，可节省部分曝气所需能源。然而，这方面研究的关注度不高，其主要原因可能是在系统启动以及稳定性的控制上存在较大难度。

另外，厌氧氨氧化还广泛用于厌氧出水的脱氮后处理。主要原因在于厌氧反应器内发生的氨化和甲烷化过程消除了高浓度易降解有机物对亚硝化和厌氧氨氧化反应的不利影响，为进一步的基于部分亚硝化-厌氧氨氧化原理 SHARON-ANAMMOX、OLAND 和 CANON 等各类脱氮工艺提供了合适的进水条件。例如，Yamamoto 等[39]采用 SHARON-ANAMMOX 工艺处理养殖废水厌氧消化出水，并对其长期运行的稳定性进行考察，试验结果表明，部分亚硝化的负荷达到 1.0 kg N/(m^3·d)，并成功维持 120 d，最终脱氮率稳定在 0.22 kg N/(m^3·d)。Vlaeminck 等[40] 考察了 OLAND 工艺处理厌氧消化后黑水的技术可行性，经过 2.5 个月的驯化期，0.716 kg N/(m^3·d)负荷条件下的脱氮率稳定在 76%，与实际 OLAND 工程所取得的脱氮效果相当。除以上含高浓度氨氮废水外，Hendrickx 等[41]利用厌氧氨氧化法对厌氧预处理后生活污水进行自养脱氮，在进水氨氮和亚硝酸氮浓度总和平均约为 69 mg N/L，水力停留时间仅为 5.3 h 的条件下，出水氮浓度可降至 0.03～0.17 mg N/L。

2.3　除磷

目前普遍观点认为，磷酸盐在厌氧反应器中去除过程可能包括：1）微生物生长所需的摄磷[42]；2）磷酸盐沉淀作用，如磷酸钙沉淀等[43]；3）共沉淀作用，磷酸盐被吸附在碳酸钙沉淀晶体表面，甚至包裹在晶体内部[44]。Van Langerak 等[45]对同时含有钙离子和磷酸盐的废水进行厌氧处理，发现磷酸盐去除率可高达 90%以上。张颖等[46]采用序批式半连续厌氧消化试验方法，研究猪场废水厌氧消化过程中磷的去除情况，结果表明，水力停留时间为 3 d 时，厌氧反应器中磷酸盐去除率平均为 81.1%。而且，通过对污泥进行浸提后发现，磷酸盐主要通过与铁、钙、镁等发生沉淀作用得以去除。虽然大量研究报道已经表明磷酸盐可以通过以上迁移转化机理得到有效去除，但这方面理论研究一直不受太多重视。

除了通过物化过程除磷，磷酸盐在厌氧条件下可能会在厌氧微生物参与作用下还原成气态磷化物，从而实现厌氧生物除磷。这方面研究可以追溯到一百年前，随着检测技术的不断发展，大量研究[47-48]发现气态磷化物广泛存在于生物圈内，而且厌氧处理过程是其重要产生源头。然而，至今其具体生化过程没有得到很好的描述[49]。该方面研究的顺利开展与应用不仅可以完善磷循环途径，而且为在厌氧反应器中同步实现厌氧生物除磷提供可能。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.4 除钙软化

诸多高浓度有机废水如新鲜渗滤液[50]、废纸制浆造纸废水[51]等同时含有较高浓度的钙离子，尤其，随着废水封闭循环（closing water loops）和零排放理念的推广和应用，高钙有机废水更加普遍存在[44]。大量研究[50,52-53]表明，钙离子对厌氧处理的影响与废水中钙离子浓度有密切关系。目前普遍接受的观点是：低浓度钙离子能促进污泥颗粒化，提高污泥沉降速率和悬浮固体（suspended solids，SS）浓度[50]；而高浓度钙离子（780～1 560 mg/L）则在厌氧生物降解过程中容易诱导形成大量的碳酸钙沉淀，可能会导致反应器和污泥结垢问题[45,53]。同时，污泥结垢进而会引发污泥床板结、污泥产甲烷活性低下、微生物相对数量减少等一系列严重干扰厌氧反应器正常稳定运行的后续问题[45,54]。此外，在实际工程应用中，为了使最终出水能达标排放或回用，通常还需要借助好氧以及物化单元对厌氧出水作进一步处理。例如，You 等[55]选用好氧膜生物反应器（membrane bioreactor，MBR）作为后处理，发现由于钙结垢导致的膜通量衰减率高达 77.8%。因此，钙离子对厌氧反应器本身和后处理设施都会产生不利影响，需要进行去除。

2.4.1 厌氧反应器外部除钙技术

根据亨利定律可知，当厌氧出水流出厌氧反应器后，气相中二氧化碳（CO_2）的分压由通常情况下的 30%左右（厌氧反应器内）急剧降至 0（大气中），液相中的溶解态 CO_2 相应的大量减少，最终使得溶液 pH 值升高[56]，可直接诱导碳酸钙沉淀。基于此，目前已有 2 大类厌氧反应器外部除钙技术[51,56-59]被提出。

如图 4 所示，Kim 等[58]利用图 4a 形式的组合工艺，通过回流部分厌氧出水中碱度和强化吹脱 CO_2 促使钙离子在汽提装置中得以去除，缓解了钙离子 UASB 反应器内部结垢问题，而且 COD 去除率能稳定在 90%以上；与之类似，Van Langerak 等[51]尝试通过回流厌氧出水和沼气至结晶装置以诱导碳酸钙过饱和溶液结晶，对 UASB 反应器进水进行预处理除钙，去除效率高达 97%~100%，有效避免了碳酸钙在厌氧反应器内部累积所产生的不利影响（图 44b）。为了缓解钙离子对后处理单元的结垢问题和减少最终出水中的钙硬度，Lee 等[59]对如图 4c 所示的组合工艺进行了试验验证，结果表明，当有机物去除率高于 80%时，厌氧出水中的碱度能维持在较高水平，利用这些剩余碱度可实现约 86%的钙去除率，证实了该除钙技术的高效性；在图 4d 所示组合工艺中，不但可以达到与图 4c 相同的除钙效果，而且沉淀的 $CaCO_3$ 颗粒还可以作为微生物附着生长的载体，有助于改善污泥沉降性能和提高好氧处理系统水力负荷[57]。外部除钙有效避免了高浓度钙离子对厌氧处理过程直接干扰，而且因为基本属于纯物化过程，不涉及到钙离子在厌氧处理单元中具体的迁移转化过程，其原理清楚明确，可用于建立具有良好适用性的碳酸钙沉淀预测模型[51]。因此，这几类外部除钙技术得到了广泛的研究和应用。

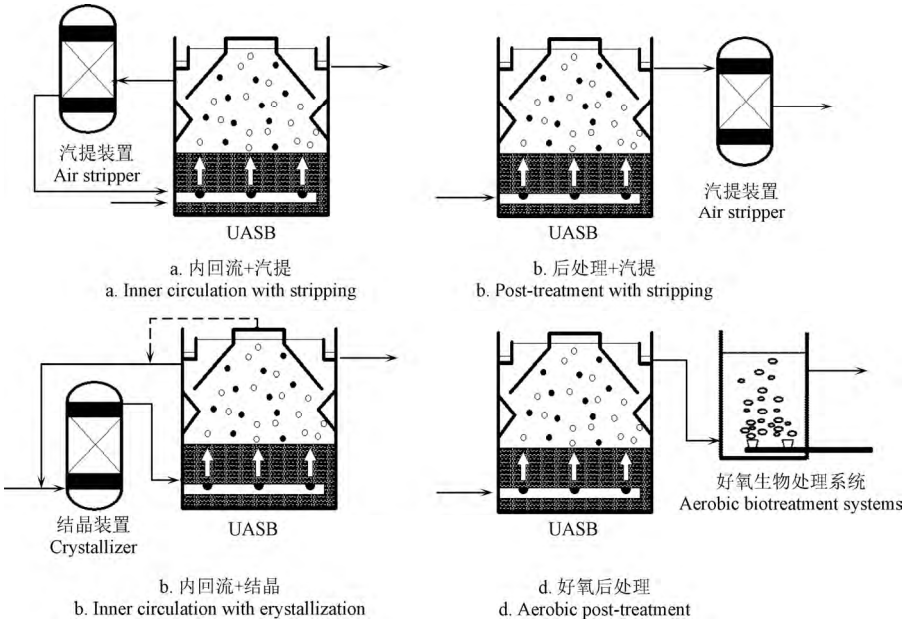


图 4 厌氧反应器外部除钙技术简化示意图

（依据文献 Kim 等[58]、van Langerak 等[51]、Lee 等[59]和 Vogelaar 等[57]绘制）

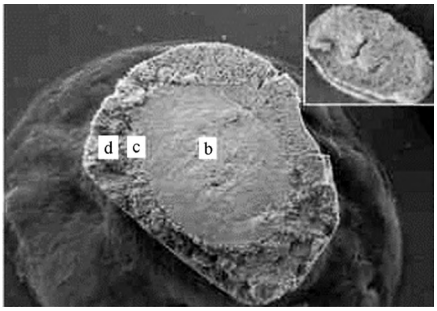
Fig.4 Schematic diagrams of external calcium removal from anaerobic reactors (Modified from Ref. 51, 56-59)

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

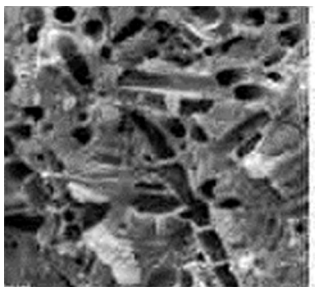
2.4.2　厌氧反应器内污泥钙化原理及除钙软化可行性

事实上，厌氧反应器内发生钙结垢过程属于生物钙化现象，其在自然界中（海洋、土壤、盐湖等）普遍存在[60]，而且生物钙化机理研究已在多篇文献[60-61]中有所报道。castanier 等[60]较早系统性总结了生物作用下的钙结垢原理，其中与厌氧处理较为相关的观点是：厌氧条件下发生的甲烷化、氨化以及硫酸盐还原等反应能够产生大量碱度，为诱导碳酸钙沉淀提供了外部环境条件。而且，在微观层面，微生物本身巨大的比表面积还可为碳酸钙结晶提供合适的成核位置，加上可能存在的微生物钙代谢现象，可进一步促进生物钙化过程[61]。

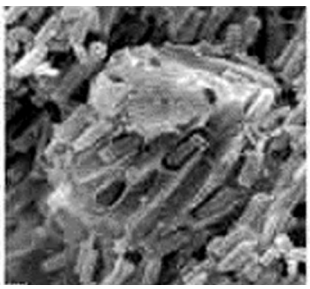
目前，有关厌氧反应器内部钙结垢过程机理及影响因素等方面的研究较少。荷兰学者 Van Langerak 等[44-45,51,53]较早对此做了一些基础研究。尤其在碳酸钙沉淀位置对颗粒污泥的结构和产甲烷活性的影响方面，其研究结果表明，小粒径污泥、低浓度磷酸盐以及低钙/钠离子比等外在因素可以诱导 $CaCO_3$ 颗粒沉积在溶液主体中，进而有助于维持颗粒污泥较高的产甲烷活性；而且在高浓度钙离子条件下部分酸化废水厌氧处理效果比完全酸化废水更稳定高效，其原因在于部分酸化废水条件下的污泥产率较高，能对污泥结垢部位进行快速覆盖，从而有效避免了颗粒污泥之间的粘连。在此基础上，Yang 等[54]做了进一步研究，得出结论证实了废水的水质组成对钙沉淀位置起着决定作用，而且完全未酸化进水条件有利于诱导 $CaCO_3$ 颗粒沉淀在颗粒污泥核心，此时污泥的产甲烷活性基本不受影响。与前面试验结果比较一致的是，Batstone 等[62]对某个处理实际造纸厂废水生产性规模 UASB 反应器内的颗粒污泥进行跟踪研究发现，除直径大小约 200～400 μm 的中心核外，平均粒径为 1 mm 的颗粒污泥的其他部位仍然保持较高生物活性。上述研究中提到的污泥核心结垢而形成的无机核颗粒污泥结构如图 5 所示[63]。正如上面生物钙化原理所述，钙化过程与厌氧处理过程密切相关，这可能为在厌氧反应器内部实现废水除钙软化提供了 1 种新思路，即通过调整厌氧反应器工艺条件诱导形成具有较高产甲烷活性的无机核颗粒污泥，再结合相应技术措施将成熟颗粒污泥中“无机核（即碳酸钙）”进行剥离，最终可确保厌氧处理过程与除钙软化过程同步高效进行。



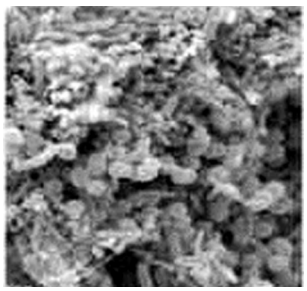
a. 剖面
a. Cross-section



b. 核心
b. Core



c. 界面
c. Interface



d. 外层
d. Outer layer

图 5　无机核颗粒污泥结垢电镜照片[63]

Fig.5　SEM photographs[63] of the inorganic-cored anaerobic granular sludge

2.5　原位沼气提纯

通常情况下，厌氧反应器产生的沼气主要由甲烷（CH_4）（40%～75%）和二氧化碳（CO_2）（15%～60%）组成，为了增加沼气热值和能量密度，需要进行沼气提纯，即去除二氧化碳，提高甲烷含量[10]。目前，已有相当多且应用成熟的技术可供选用，如吸附、洗涤、膜分离和低温分离等[10,64]。然而，以上工艺技术均属于物化法后处理技术，较适合于大

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中型沼气精制工程，而对于小规模和分散式沼气精制工程，则不具有经济可行性[17]。

近些年来，基于原位理念的新型沼气提纯技术实现了厌氧甲烷化和沼气提纯的集成，具有投资小、运行成本低等优点而备受关注。最初的原位沼气提纯技术主要是指利用甲烷和二氧化碳在水中溶解度差异特性而在厌氧反应器旁设置侧流式二氧化碳洗脱单元的技术措施[65-66]。Hayes 等[65]早在 1990 年对其进行试验研究，通过理论物料平衡分析可知：二氧化碳洗脱单元的辅助作用能将厌氧处理单元所产生沼气中的甲烷含量提纯到 94%。在前人研究的基础上，Nordberg 等[66]对该技术进行了中试规模研究，最终得到沼气中含有体积比为 87%的甲烷和 2%的氮气，取得了较好的试验效果，然而却发现甲烷损失率高达 8%。故在实际试验研究如何在甲烷损失量最小化的前提下得到高纯度甲烷含量沼气将是制约该技术进一步发展应用的关键瓶颈问题。与上述情况比较类似，Lindeboom 等[8]提出自生式高压厌氧处理技术，在密封良好的厌氧反应器内部，随着沼气产量的逐步增加，导致自生压力不断提高，同时由于甲烷和二氧化碳在水中溶解度存在差异，根据亨利定律得知，溶解度较高的二氧化碳最终将主要存在于液相中，而此时溶解度较低的甲烷在气相中的含量可提高至与天然气中甲烷含量相当，而且经自生压力加压后的沼气能在一定程度上省去后续利用过程中的加压预处理。Lindeboom 等[17]通过小试研究发现：在单一厌氧反应器内，当自生压力为 20 bar，pH 值为 7 时，沼气中的二氧化碳含量可降至 1%～2%，达到了沼气提纯的目的。

除了上述物化类方法外，还可以通过生物法达到原位沼气提纯的目的。厌氧反应器内部的甲烷化过程主要分为 2 种类型，即乙酸营养型产甲烷和氢营养型产甲烷。其中的氢营养型产甲烷过程（$4H_2+CO_2=CH_4+2H_2O$，$\Delta G^0=-130.7$ kJ/mol）具有削减二氧化碳的功能，但是需要有足够的氢气与之发生生物反应。鉴于此，Luo 等[67-68]最近提出利用风电或剩余电力电解水制氢，并将氢气通入厌氧产甲烷反应器内，通过强化氢营养型产甲烷过程以同时达到原位沼气提纯和合理利用可再生能源的目的。在其随后开展的连续试验中，反应器内氢气利用率达 80%，沼气中的二氧化碳含量由对比试验中的 38%降至 15%，进一步验证了以上思路的可行性[67]。以上部分试验研究采用的基质是污泥等含固率较高的物料，不属于含固率较低的废水的处理范畴，但考虑到两者原理相似性，对厌氧反应器实现原位沼气提纯功能拓展研究仍然具有较好的借鉴作用。

3 结论与展望

近几十年来，废水厌氧处理反应器在水质条件、环境条件等方面都取得了重要突破，而且对废水中多种其他类型污染物去除也表现出一定的潜力，但其主要功能仍然集中在甲烷化去除有机污染物这一层面。只有通过在厌氧反应器内外引入新过程或强化原有过程才能在废水处理中发挥厌氧反应器的多重功能作用。针对废水厌氧处理反应器的功能拓展研究现状和前景，作出以下总结与展望。

厌氧反应器通过硫酸盐还原过程能有效去除硫酸盐污染物，但其产物-硫化物的积累却对甲烷化过程产生严重的抑制作用，通过在厌氧反应器的内部或外部引入全过程生物脱硫技术，不仅能缓解硫化物抑制问题，而且能回收单质硫资源。在脱氮方面，厌氧反应器可以实现甲烷化与传统反硝化脱氮，甚至新兴的厌氧氨氧化脱氮的过程耦合，同步实现碳、氮污染物的去除。厌氧反应器中的物化法和生物法除磷也初步得到证实，然而磷酸盐去除的机制以及存在形态的变化将是下一步研究的重点内容。高浓度钙离子对厌氧反应器本身以及后续废水处理设施都会产生不利影响，通过在厌氧反应器外部引入汽提或结晶装置，诱导碳酸钙沉淀，能有效去除钙离子；同时针对厌氧反应器内部污泥钙化这一问题，本文提出了 1 种基于无机核（即碳酸钙）颗粒污泥诱导强化和无机核剥离原理的新型原位除钙软化思路，然而其可行性需要进一步研究。对小规模和分散式沼气精制工程而言，厌氧反应器的原位沼气提纯功能具有明显优势，因此，近些年来基于不同策略（侧流式二氧化碳洗脱法、自生高压法、氢营养型产甲烷过程强化等）原位沼气提纯技术也得到了广泛研究。在充分认识厌氧反应器多重功能作用的同时，也需要对涉及到的多种污染物去除过程耦合关系的解析与调控进行关注。为了保证多功能厌氧反应器整体性能最优化，需要在反应器构型、运行参数、耦合模型构建与调控等方面开展深入研究。此外，包含甲烷能源在内，其他新兴生物基能源（氢气、电能等）和化学品（酸类、醇类等）均与厌氧过程密切相关，如何在这些领域进一步拓展厌氧反应器功能，也是未来厌氧技术发展的一个重要研究方向。

［参 考 文 献］

[1] Mccarty P L. The development of anaerobic treatment and its future[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(8): 149－156.

[2] 周岭，李文哲. 我国厌氧工艺的发展近况[J]. 可再生能源，2002，20(5)：12－14.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Zhou Ling, Li Wenzhe. The progress in the operation processes of anaerobic digestion in China[J]. Renewable Energy Resources, 2002, 20(5): 12－14. (in Chinese with English abstract)

[3] De Kreuk M K, Heijnen J J, Van Loosdrecht M C M. Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 90(6): 761－769.

[4] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4044－4064.

[5] Hulshoff Pol L W, Lens P N L, Stams A J M, et al. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters[J]. Biodegradation, 1998, 9(3/4): 213－224.

[6] Lens P N L, Visser A, Janssen A J H, et al. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1998, 28(1): 41－88.

[7] Kim Y H, Han K C, Lee W K. Removal of organics and calcium hardness in liner paper wastewater using UASB and CO_2 stripping system[J]. Process Biochemistry, 2003, 38(6): 925－931.

[8] Lindeboom R E, Fermoso F G, Weijma J, et al. Autogenerative high pressure digestion: Anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system[J]. Water Science and Technology, 2011, 64(3): 647－653.

[9] Lv W, Schanbacher F L, Yu Z. Putting microbes to work in sequence: Recent advances in temperature-phased anaerobic digestion processes[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(24): 9409－9414.

[10] Starr K, Gabarrell X, Villalba G, et al. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies[J]. Waste Management, 2012, 32(5): 991－999.

[11] 张文艺. 采用厌氧序批间歇式反应器处理屠宰废水试验研究[J]. 农业工程学报，2002，18(6)：127－130.
Zhang Wenyi. Experimental study of abattoir wastewater treatment by anaerobic sequencing batch reactor[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2002, 18(6): 127－130. (in Chinese with English abstract)

[12] Lettinga G, Rebac S, Zeeman G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment[J]. Trends in Biotechnology, 2001, 19(9): 363－370.

[13] Kim J, Kim K, Ye H, et al. Anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(2): 576－581.

[14] 李再兴，宋存义，杨景亮，等. 大型 UASB 处理阿维菌素废水厌氧污泥颗粒化研究[J]. 环境工程学报，2007，1(8)：62－65.
Li Zaixing, Song Cunyi, Yang Jingliang, et al. Study on the sludge granulation in large-sized UASB reactor treating avermectin wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(8): 62－65. (in Chinese with English abstract)

[15] 邓良伟，蔡昌达，陈铭铭，等. 猪场废水厌氧消化液后处理技术研究及工程应用[J]. 农业工程学报，2002，18(3)：92－94.
Deng Liangwei, Cai Changda, Chen Geming, et al. Study and application of technology for post-treatment of an aerobically digested effluent of piggery wastewater[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2002, 18(3): 92－94. (in Chinese with English abstract)

[16] Xiao Y, Roberts D J. A review of anaerobic treatment of saline wastewater[J]. Environmental Technology, 2010, 31(8/9): 1025－1043.

[17] Lindeboom R E, Weijma J, Van lier J B. High-calorific biogas production by selective CO_2 retention at autogenerated biogas pressures up to 20 bar[J]. Environment Science & Technology, 2012, 46(3): 1895－1902.

[18] 江瀚，王凯军，倪文，等. 厌氧生物水处理技术研究进展[J]. 中国沼气，2004，22(4)：18－21，31.
Jiang Han, Wang Kaijun, Ni Wen, et al. Review on development of anaerobic technology for wastewater treatment[J]. China Biogas, 2004, 22(4): 18－21, 31. (in Chinese with English abstract)

[19] Lens P, Vallero M, Esposito G, et al. Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology[J]. Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology, 2002, 1(4): 311－325.

[20] Buisman C J N, Post R, Ijspeert P, et al. Biotechnological process for sulphide removal with sulphur reclamation[J]. Acta Biotechnologica, 1989, 9(3): 255－267.

[21] Klok J B M, Van Den Bosch P L F, Buisman C J N, et al. Pathways of sulfide oxidation by haloalkaliphilic bacteria in limited-oxygen gas lift bioreactors[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(14): 7581－7586.

[22] Zitomer D H, Shrout J D. Feasibility and benefits of methanogenesis under oxygen-limited conditions[J]. Waste Management, 1998, 18(2): 107－116.

[23] Zitomer D H, Shrout J D. High-sulfate, high-chemical oxygen demand wastewater treatment using aerated methanogenic fluidized beds[J]. Water Environment Research, 2000, 72(1): 90－97.

[24] 陈文宾，胡庆昊，徐国想，等. 微氧预处理对有机废水厌氧消化产甲烷的影响[J]. 农业工程学报，2010，26(11)：256－259.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Chen Wenbin, Hu Qinghao, Xu Guoxiang, et al. Effect of micro-aerobic pretreatment on anaerobic digestion of organic wastewaters for methane production[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(11): 256－259. (in Chinese with English abstract)

[25] Hirasawa J S, Sarti A, Saavedra Del Aguila N K, et al. Application of molecular techniques to evaluate the methanogenic archaea and anaerobic bacteria in the presence of oxygen with different COD: Sulfate ratios in a UASB reactor[J]. Anaerobe, 2008, 14(4): 209－218.

[26] TartakovskY B, Mehta P, Bourque J S, et al. Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 5685－5691.

[27] Akunna J C, Bizeau C, Moletta R. Denitrification in anaerobic digesters-possibilities and influence of waste-water cod/n-nox ratio[J]. Environmental Technology, 1992, 13(9): 825－836.

[28] Andalib M, Nakhla G, Mcintee E, et al. Simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM): Review of two decades of research[J]. Desalination, 2011, 279(1/3): 1－14.

[29] 韩晓宇，彭永臻，张树军，等. 厌氧同时反硝化产甲烷工艺的应用及进展[J]. 中国给水排水，2008，24(6)：15－19.
Han Xiaoyu, Peng Yongzhen, Zhang Shujun, et al. Application and progress of anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis process[J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(6): 15－19. (in Chinese with English abstract)

[30] 迟文涛，赵雪娜，江瀚，等. 厌氧同时反硝化产甲烷工艺研究进展[J]. 中国沼气，2006，24(4)：6－8.
Chi Wentao, Zhao Xuena, Jiang Han, et al. Development of anaerobic simultaneous denitrification/methanogenesis process[J]. China Bioga, 2006, 24(4): 6－8. (in Chinese with English abstract)

[31] Hanaki K, Polprasert C. Contribution of methanogenesis to denitrification with an upflow filter[J]. Research Journal of the Water Pollution Control Federation, 1989, 61(9/10): 1604－1611.

[32] Zellner G, Feuerhake E, Jordening H J, et al. Denitrifying and methanogenic bacteria in the biofilm of a fixed-film reactor operated with methanol/nitrate demonstrated by immunofluorescence and microscopy[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, 43(3): 566－571.

[33] Quevedo M, GuynoT E, Muxi L. Denitrifying potential of methanogenic sludge[J]. Biotechnology Letters, 1996, 18(12): 1363－1368.

[34] Akunna J C, Bizeau C, Moletta R. Nitrate reduction by anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations-ammonification, denitrification and methanogenic activities[J]. Environmental Technology, 1994, 15(1): 41－49.

[35] 操家顺，周文理，张玉涛，等. 厌氧氨氧化、反硝化与甲烷化耦合研究[J]. 南京理工大学学报：自然科学版，2009，33(4)：538－542，547.
Cao Jiashun, Zhou Wenli, Zhang Yutao, et al. Experimental study on anaerobic ammonia oxidation microorganisms and integration of methanogenesis with denitrification[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2009, 33(4): 538－542, 547. (in Chinese with English abstract)

[36] 李祥，黄勇，周呈，等. 增设回流提高厌氧氨氧化反应器脱氮效能[J]. 农业工程学报，2013，29(9)：178－183.
Li Xiang, Huang Yong, Zhou Cheng, et al. Nitrogen removal increased in anammox reactor by effluent recirculation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(9): 178－183. (in Chinese with English abstract)

[37] Zhang D J. The integration of methanogenesis with denitrification and anaerobic ammonium oxidation in an expanded granular sludge bed reactor[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2003, 15(3): 423－432.

[38] Zhang D J, Bai C, Tang T, et al. Influence of influent on anaerobic ammonium oxidation in an expanded granular sludge bed-biological aerated filter integrated system[J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering in China, 2011, 5(2): 291－297.

[39] Yamamoto T, Takaki K, Koyama T, et al. Long-term stability of partial nitritation of swine wastewater digester liquor and its subsequent treatment by Anammox[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6419－6425.

[40] Vlaeminck S E, Terada A, Smets B F, et al. Nitrogen removal from digested black water by one-Stage partial nitritation and anammox[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(13): 5035－5041.

[41] Hendrickx T L G, Wang Y, Kampman C, et al. Autotrophic nitrogen removal from low strength waste water at low temperature[J]. Water Research, 2012, 46(7): 2187－2193.

[42] Arne Alphenaar P, Sleyster R, De Reuver P, et al. Phosphorus requirement in high-rate anaerobic wastewater treatment[J]. Water Research, 1993, 27(5): 749－756.

[43] Tsuge H, Yoshizawa S, Tsuzuki M. Reactive crystallization of calcium phosphate[J]. Chemical Engineering Research & Design, 1996, 74(7): 797－802.

[44] Van Langerak E P A, Beekmans M M H, Beun J J, et al. Influence of phosphate and iron on the extent of calcium carbonate precipitation during anaerobic digestion[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999, 74(11): 1030－1036.

[45] Van Langerak E P A, Gonzalez-Gil G, Van Aelst A, et al.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactors[J]. Water Research, 1998, 32(4): 1255－1263.

[46] 张颖，邓良伟. 猪场废水厌氧消化过程中的除磷效果[J]. 生态与农村环境学报，2012，28(1)：93－97.
Zhang Ying, Deng Liangwei. Phosphorus removal from swine wastewater through anaerobic digestion[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2012, 28(1): 93－97. (in Chinese with English abstract)

[47] Morton S C, Edwards M. Reduced phosphorus compounds in the environment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2005, 35(4): 333－364.

[48] Devai I, Felfoldy L, Wittner I, et al. Detection of phosphine-new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere[J]. Nature, 1988, 333(6171): 343－345.

[49] RoelS J, Will Y. Biological formation of volatile phosphorus compounds[J]. Bioresource Technology, 2001, 79(3): 243－250.

[50] Liu J, Hu J, Zhong J, et al. The effect of calcium on the treatment of fresh leachate in an expanded granular sludge bed bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5466－5472.

[51] Van Langerak E P A, Hamelers H V M. Influent calcium removal by crystallization reusing anaerobic effluent alkalinity[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(6/7): 341－348.

[52] Abbasi T, Abbasi S A. Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(3): 1696－1708.

[53] Van Langerak E P A, Ramaekers H, Wiechers J, et al. Impact of location of $CaCO_3$ precipitation on the development of intact anaerobic sludge[J]. Water Research, 2000, 34(2): 437－446.

[54] Yang S, He Y, Liu Y, et al. Effect of wastewater composition on the calcium carbonate precipitation in upflow anaerobic sludge blanket reactors[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2010, 4(2): 142－149.

[55] You H S, Huang C P, Pan J R, et al. Behavior of membrane scaling during crossflow filtration in the anaerobic MBR system[J]. Separation Science and Technology, 2006, 41(7): 1265－1278.

[56] Van Lier J B, Boncz M A. Controlling calcium precipitation in an integrated anaerobic-aerobic treatment system of a “zero-discharge” paper mill[J]. Water Science and Technology, 2002, 45(10): 341－347.

[57] Vogelaar J C T, Van Der Wal F, Lettinga G. A new post-treatment system for anaerobic effluents containing a high Ca^{2+} content[J]. Biotechnology Letters, 2002, 24(23): 1981－1986.

[58] Kim Y H, Yeom S H, Ryu J Y, et al. Development of a novel UASB/CO_2-stripper system for the removal of calcium ion in paper wastewater[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(11): 1393－1399.

[59] Lee Y W, Choi J Y, Kim J O, et al. Evaluation of UASB/CO_2 stripping system for simultaneous removal of organics and calcium in linerboard wastewater[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2011, 30(2): 187－195.

[60] Castanier S, Le Metayer-Levrel G, Perthuisot J P. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis-the microbiogeologist point of view[J]. Sedimentary Geology, 1999, 126(1/4): 9－23.

[61] Stocks-Fischer S, Galinat J K, Bang S S. Microbiological precipitation of $CaCO_3$[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1999, 31(11): 1563－1571.

[62] Batstone D J, Landelli J, Saunders A, et al. The influence of calcium on granular sludge in a full-scale UASB treating paper mill wastewater[J]. Water Science and Technology, 2002, 45(10): 187－193.

[63] 江瀚，王凯军. 一种新型颗粒污泥—无机核颗粒污泥的形成和机理探讨[J]. 微生物学报，2005，45(6)：925－929.
Jiang Han, Wang Kaijun. A new discovery of anaerobic sludge granular with big aera minerals core[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2005, 45(6): 925－929. (in Chinese with English abstract)

[64] 宫徽，徐恒，左剑恶，等. 沼气精制技术的发展与应用[J]. 可再生能源，2013，31(5)：103－108.
Gong Hui, Xu Heng, Zuo Jian’e, et al. The development and application of biogas refining technology[J]. Renewable Energy Resources, 2013, 31(5): 103－108. (in Chinese with English abstract)

[65] Hayes T D, Isaacson H R, Pfeffer J T, et al. In-situ methane enrichment in anaerobic-digestion[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35(1): 73－86.

[66] Nordberg A, Edstrom M, Uusi-Penttila M, et al. Selective desorption of carbon dioxide from sewage sludge for in-situ methane enrichment: Enrichment experiments in pilot scale[J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 37: 196－204.

[67] Luo G, Johansson S, Boe K, et al. Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, 109(4): 1088－1094.

[68] Luo G, Angelidaki I. Hollow fiber membrane based H_2 diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(8): 3739－3744.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Multifunctional role of anaerobic reactors in wastewater treatment

Xu Heng, Wang Cuiping, Wang Kaijun※

(*State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing,* 100084, *China*)

Abstract: Since 1860, anaerobic technology has undergone rapid development, particularly with the invention of the high-rate anaerobic reactors, and has been widely applied in treating different types of wastewater under extreme environmental conditions. However, the major functional role of anaerobic reactors is generally considered to be removing organic pollutants via methanogenesis. In fact, the actual reactions involved in anaerobic reactors are extremely complex, which also have positive effects on removing inorganic pollutants (N, P, S, *etc.*). The performance of the removal of inorganic pollutants could be further enhanced by ex-situ/in-situ methods. Recent studies also showed that calcium removal for water softening and in-situ biogas upgrading could be achieved through anaerobic reactors. Nevertheless, the research work of the above-mentioned field has appeared to be relatively independent and scattered so far. First, in this paper, the state of the art of anaerobic wastewater treatment and the traditional role of anaerobic reactors are summarized. Then, the expanded roles of anaerobic reactors in desulfurization, denitrification, phosphorus removal, softening treatment, and in-situ biogas upgrading were elaborately reviewed in terms of their feasibility and process description. A major problem for the anaerobic treatment of sulfate-contaminated wastewater is the production of hydrogen sulfide (H_2S), which greatly inhibits the methanogenesis process. The introduction of the biological sulfide oxidation step could not only reduce sulfide toxicity, but could also recover sulfur in the form of the insoluble elemental sulfur. As for denitrification, the integration of methanogenesis with the traditional denitrification process or even the novel anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process has been proven to be able to remove organic pollutants and ammonia simultaneously. Phosphorus removal by physico-chemical and/or biological methods was also demonstrated in the anaerobic reactors; however, the involved mechanism and phosphorus transformation pathway need to be further investigated. High-strength of calcium ions was shown to have adverse impacts on the capacity and stability of both anaerobic reactors and post-treatment facilities. The combination of the stripping or crystallization devices with anaerobic reactors was effective at inducing precipitation of calcium carbonate to alleviate the inhibition of calcium ions. Problems due to the precipitation and accumulation of calcium carbonate in the anaerobic granules (hereafter referred to as the inorganic-nucleus based anaerobic granules) were also observed, which shows promise for the development of an innovative in-situ calcium removal strategy. Specifically, by enhancing the formation of the inorganic-nucleus based anaerobic granules and regularly peeling away the inorganic-nucleus, the calcium ions can be in-situ removed from anaerobic reactors. Nevertheless, its feasibility needs to be further studied. Anaerobic reactors also showed great potential for the in-situ biogas upgrading, which has significant advantages over other ex-situ and physico-chemical methods. Several in-situ strategies (such as side-stream CO_2 desorption, operation at elevated auto-generated pressure) have also been developed that take advantage of the fact that carbon dioxide (CO_2) is much more soluble than methane (CH_4) in the liquid phase, especially under high-pressure conditions. However, they posed certain technical challenges such as CH_4 loss and disposal of the retained CO_2. In this case, biological processes such as the enhanced hydrogenotrophic methanogenesis, can be used to overcome some of these technical challenges. Conclusively, the multifunctional role of anaerobic reactors in wastewater treatment is gradually recognized. The overall performance of the multifunctional anaerobic reactors needs to be optimized in respect to the reactor structure, operational parameters, and the construction and regulation of the involved coupling models. The role of anaerobic reactors in the production of other bio-based energy (hydrogen, electricity, *etc.*) and chemicals (organic acids, alcohols, *etc.*) is another emerging research area for anaerobic technology.

Key words: wastewater; pollution; functions; anaerobic reactors; multifunctional roles; inorganic pollutants; calcium removal (softening); in situ biogas upgrading

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net