含硫化物废水在升流式填料塔中的处理及数学模拟*

张克强[1,2], 季 民[1], 姚传忠[1], 沈 跃[2], 李 野[3], 张元玲[4]
(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 农业部农业环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191; 3. 四川农业大学资源与环境学院, 雅安 625014; 4. 中国市政工程华北设计院, 天津 300074)

摘 要: 在升流式填料塔中,通过接种排硫硫杆菌形成稳定生物膜. 在 pH值和温度分别控制在 7. 0 ±0. 1和 30 ± 2 ℃条件下,进水质量浓度分别为 85. 76, 177. 83, 269. 55和 394. 26 mg/L时,改变硫化物容积负荷 (VLR)和溶解氧水平进行正交试验. 研究和分析硫化物容积负荷与溶解氧共同作用下硫化物的去除规律、硫酸盐的生成规律以及单质硫的生成率,并对建立的模拟方程进行了验证. 结果表明,在升流式生物填料塔内废水中的硫化物去除率能达到 95%以上;应用模拟方程,对于不同的进水浓度,都能找到一个最佳的运行工况. 在硫化物去除率和单质硫的生成率达到最佳时,保持反应器的最大容积负荷和最小的溶解氧.

关键词: 排硫硫杆菌; 升流式填料塔; 硫化物; 废水; 单质硫; 回归方程
中图分类号: X703. 1 **文献标志码**: A **文章编号**: 0493-2137(2005)02-0174-07

Treatment and Mathematical Simulation of Wastewater Containing Sulfide in Aerobic Up-Flow Packed Tower

ZHANG Ke-qiang[1,2], JIM in[1], YAO Chuan-zhong[1], SHEN Yue[2], LI Ye[3], ZHANG Yuan-ling[4]
(1. School of Environment Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Key Laboratory of Agro-Environment and Food Safety, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China;
3. School of Resource and Environment, Sichuan Agriculture University, Ya'an 625014, China;
4. North China Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300074, China)

Abstract: The stable bio-membrane came into being after inoculating a strain of *Thiobacillus thioparus sp* in aerobic up-flow packed tower. When the sulfide influent concentrations were 85. 76, 177. 83, 269. 55 and 394. 26 mg/L respectively when pH was 7. 0 ±0. 1 and tempreture was 30 ±2 ℃, the tests for each given concentration were finished while changing the volumetric loading rate (VLR) of sulfide and dissolved oxygen. Through the analysis of the sulfide removal rate, sulfate production rate and sulfur forming efficiency, the simulation equations were established and validated by practical tests. The results show that the sulfide removal rate reaches over 95% in the aerobic up-flow packed tower. For different influent concentrations, an optimal operation condition can be found while the established regression equations are applied. The possible maximal VLR and possible lowest dissolved oxygen can be maintained when the sulfide removal rate and sulfate production rate get the best results. These will provide the theory basis for optimizing wastewater treatment process and lowering its energy consumption.

Keywords: *Thiobacillus thioparus sp*; aerobic up-flow packed tower; sulfide; wastewater; sulfur; regression equation

* **收稿日期**: 2003-11-17; **修回日期**: 2004-04-28.
基金项目: 天津市自然科学基金重点资助项目 (023804211).
作者简介: 张克强 (1968—),男,博士, kqzhang68@126. com.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在炼油、制革与生产人造纤维等的工艺废水中,以及在造纸等工艺的含硫酸盐废水厌氧处理中,会产生大量的硫化物[1~4].废水中的硫化物不仅对周围环境造成污染,而且能够影响废水的处理.例如,在现在流行的废水厌氧处理中,硫化物就能对产甲烷菌产生毒害作用.另外,如果硫化物从水中以 H_2S的形式逸出,不仅能引起人的神经气体中毒,而且能与大气层的臭氧发生反应生成硫酸[1],这是酸雨的成因之一.

生物工艺不仅能够快速有效地去除硫化物,而且能够把硫化物转化成单质硫.回收的单质硫可以作为生产硫酸的原料[5~7].因此,生物除硫变成了目前研究的主要方向.本文主要研究了在好氧升流式生物填料塔中,影响生物除硫及单质硫生成的条件,从而为实际工程提供理论依据.

1　硫杆菌氧化硫化物的原理

在含硫化物废水中,硫杆菌氧化硫化物存在以下途径[8,9]:

$$HS^- \rightarrow \text{与细胞膜结合的 } S^0 \Leftrightarrow S^0$$
$$\text{与细细胞膜结合的 } S^0 \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} \quad (1)$$

用化学方程式[10]表达为

$$2HS^- + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2OH^-$$
$$\Delta G^0 = -169.35\ \text{kJ/mol} \quad (2)$$
$$2HS^- + 4O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+$$
$$\Delta G^0 = -732.58\ \text{kJ/mol} \quad (3)$$

从上面可以看出硫杆菌氧化硫化物分为两步,第一步较快,但产能较少,第二步较慢,但产能是第一步的近 5倍.要避免第二步发生就必须控制溶解氧与硫化物负荷的大小.对于一个反应器来说,在生物膜达到成熟之后,对任一个进水质量浓度,要使硫化物出水达标,且单质硫生成率最高,必须对不同进水浓度确定不同的运行条件,这里主要是溶解氧与硫化物的容积负荷.针对这一特点,笔者研究了一个成熟反应器在不同进水质量浓度下达到最佳去除率及单质硫最高生成率的相互影响规律,并以此确定了关系方程.

2　材料和方法

2.1　菌株的分离与培养

污泥取自某使用硫化染料的印染厂的厌氧消化池,褐色,pH为 2.0左右;排硫硫杆菌培养基有液体培养基和固体培养基.

(1) **液体培养基**: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 10.0 g/L; KH_2PO_4, 4.0 g/L; K_2HPO_4, 4.0 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.8 g/L; NH_4Cl, 0.4 g/L; **微量元素**, 10 mL.

(2) **固体培养基**:在液体培养基中加 2%的琼脂粉.

采用排硫硫杆菌选择培养液对取得的污泥进行初步富集培养后,接入琼脂培养基,经 4 d培养,培养基表面出现少许菌落.经过 3次转接,得到纯种菌株如图 1所示,菌落周围带有白色的沉淀物聚集,有的颜色略带黄色.然后接入液体培养基,在摇床中培养,温度为 28 ±1 ℃,经过 4 d得到富集的菌液.菌液显浑浊,且三角烧瓶壁上附有一些淡黄色颗粒状物质.在对菌株进行革兰氏染色后,用 Olympus光学显微镜的油镜观察菌体形态特征,如图 1所示.此菌是 G^-,短杆状,与文献[11]上的描述相同.

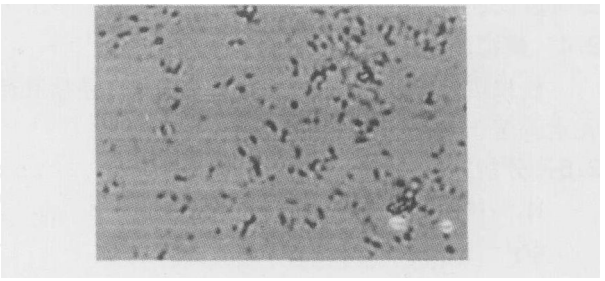

图 1　一株排硫硫杆菌显微照片 (10 ×40倍)

Fig. 1　Picture of a strain of Thiobacillus thioparus sp (10 ×40 times)

2.2　反应装置与材料

试验阶段的装置是填料塔,如图 2所示,其直径为 5.1 cm,高 51 cm,填料为环柱状无机填料 (主要成分为硅酸盐,来源于广东江门海豚水族有限公司),比表面积为 0.2～0.43 m^2/g 填料体积为 0.4 L,反应器的有效体积为 0.4 L.

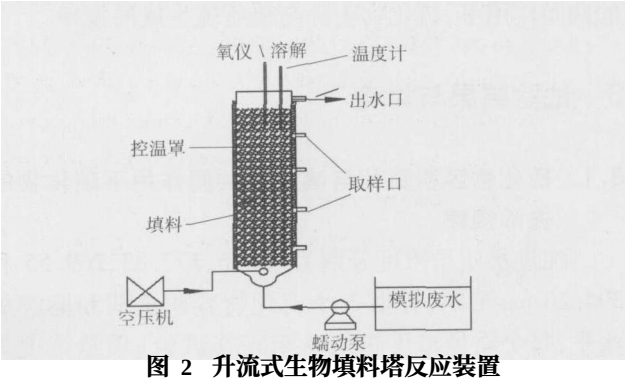

图 2　升流式生物填料塔反应装置

Fig. 2　Diagrammatic sketch of up-flow packed bio-reactor

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 挂膜

在启动初期,采用快速挂膜法[12].将富集好的菌液注入到放有填料的反应器中,静止 8 h,然后向反应器中连续通入适量的氧气.经过 12 h后,向反应器中开始注入模拟废水,硫化物质量浓度为 100 mg/L,停留时间为 2 h,并将带有悬浮细菌流出液循环流入.温度控制在排硫杆菌最适宜的 28 ±1 ℃.经过 2 d的挂膜,在一些填料局部表面形成一层薄薄的且带有淡黄色的生物膜.由于排硫杆菌是无色硫细菌的一种,所以形成的生物膜不会有活性污泥形成的那种厚度,可达毫米水平,并带有深颜色的膜结构.这种由排硫硫杆菌形成的生物膜,有时候很难用肉眼看清,只有在显微镜下才能细致观察.因此,将一填料取出,用接种环轻轻刮取填料表面的物质,经染色,可观察到如图 1所示的菌体.测定硫化物质量浓度,从 100 mg/L 降到 25 mg/L,去除率达到 75%,表明挂膜成功.

2.4 模拟废水

模拟废水自行配置,由硫化钠及钾盐、镁盐和微量元素等溶于经充分曝气的自来水中制成.

2.5 分析方法

H_2S:碘量法.

SO_4^{2-}:铬酸钡光度法(分光光度计).

pH值:WTW inolab pH计.

溶解氧:JPB-607型便携式溶解氧分析仪.

生物相:光学显微镜 Olympus CH.

温度:温度计.

2.6 试验计划

在反应器挂膜成功后,进水硫化物质量浓度定为 85.76～394.26 mg/L之间.在每个特定进水质量浓度时,pH值和温度分别控制在 7.0 ±0.1和 30 ±2 ℃,只变动硫化物容积负荷与溶解氧.由此研究在升流式填料塔中,在两个限制因素,即硫化物容积负荷与溶解氧的共同作用下,硫化物去除与单质硫生成的规律.

3 试验结果与讨论

3.1 硫化物容积负荷与溶解氧共同作用下硫化物的去除规律

在进水质量浓度分别为 85.76, 177.83, 269.55和 394.26 mg/L时,各取 3个硫化物容积负荷和溶解氧水平,每个质量浓度进行 9组正交试验(质量浓度为 269.55 mg/L时为 6组).以进水质量浓度为 177.83 mg/L时为例,测得的数据见表 1.

从表 1中可以看出当硫化物容积负荷和溶解氧同时变化时,硫化物的去除率也随之产生变化,当去除率在 94%以上时,有 3个硫化物容积负荷和溶解氧的不同组合,即 6.40和 0.50, 6.40和 1.0, 9.60和 1.5.在误差允许的范围内可认为这 3个组合的效果相同,即在 pH值和温度分别控制在 7.0 ±0.1和 30 ±2 ℃时,要想达到相同的硫化物去除率,可以有多个控制条件的组合.这说明当硫化物容积负荷与溶解氧满足某种关系的情况下,对于一个给定的硫化物去除率有不同组合.两者之间相互制约,满足一个特定条件.因此,以硫化物容积负荷和溶解氧为 2个自变量,硫化物去除率为因变量,对表 1中的数据进行多元线性回归,所得结果见表 2.

表 1 进水质量浓度为 177.83 mg/L时的 9组试验结果

Tab.1 Nine tests′results when the influent mass concentration is 177.83 mg/L

试验编号	容积负荷/(kg·(m³·d)⁻¹)	溶解氧/(mg·L⁻¹)	硫化物去除率/%	硫酸根生成量/(mg·L⁻¹)
1	6.40	0.5	94.77	58.04
2	9.60	0.5	80.39	22.47
3	12.80	0.5	65.15	9.36
4	6.40	1.0	96.16	69.28
5	9.60	1.0	91.72	33.70
6	12.80	1.0	73.43	18.72
7	6.40	1.5	100.00	78.64
8	9.60	1.5	95.20	65.63
9	12.80	1.5	80.40	46.81

表 2 不同进水质量浓度硫化物去除率的回归方程

Tab.2 Sulfide removal rate regression equations of the different influent mass concentrations

进水质量浓度/(mg·L⁻¹)	回归方程	相关系数 r
85.76	$S_r = -5.020\,2L_V + 14.282\,4O_D + 104.474$	0.88
177.83	$S_r = -3.746\,6L_V + 11.762\,2O_D + 110.57$	0.97
269.55	$S_r = -0.928\,3L_V + 6.080\,1O_D + 98.210\,3$	0.93
394.26	$S_r = -0.876\,2L_V + 4.276\,0O_D + 96.955\,8$	0.85

在回归方程中,S_r表示硫化物去除率($\leq 100\%$),L_V是容积负荷,O_D为溶解氧值.可以看到,在每一个特定的进水质量浓度下,硫化物的去除率与容积负荷和溶解氧存在着很好的线性关系($r \geq 0.85$).也就是说,在给定一个上述进水质量浓度的情况下,只要硫化物容积负荷和溶解氧满足其回归方程,就能得到相同的硫化物去除率.理论上这样的组合有无数组.但实际

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

应用中,由于反应器的容积一定,填料上的微生物一定,所以,这两者都有一个范围,本试验中得到的是 L_V <15.0 mg/L, O_D >0.5 mg/L,在这个范围内两者的适当组合能使硫化物去除率达到 95%以上.

从表 2中,观察每一个方程的 O_D 与 L_V 的系数,可以得到 3个结论.

(1) L_V 的系数为负值, O_D 的系数是正值.即在 O_D 一定时,随着容积负荷的增大,硫化物去除率是降低的;在容积负荷一定时,硫化物去除率随溶解氧的增大而增大.

(2) 虽然 L_V 和 O_D 系数的绝对值随进水硫化物质量浓度的增大都是减小的,但是两者比值有逐渐增大的趋势,见图 3,也就是说随着质量浓度的增大, O_D 对硫化物去除率的影响要明显高于硫化物的容积负荷.当然,这是在反应器处理能力的范围内.

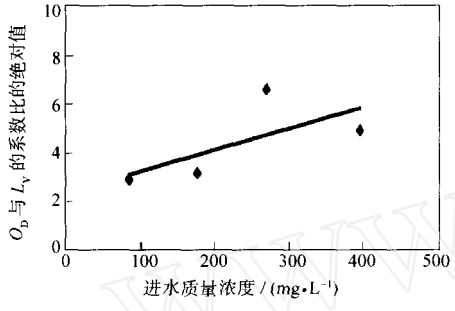

图 3　回归方程中 O_D 与 L_V 的系数之比随进水质量浓度的变化关系

Fig. 3　Relationship between the coefficient ratio of O_D to L_V in the regression equation and the influent mass concentration

(3) 比较不同质量浓度下的回归方程,就会发现 4个不同质量浓度下的回归方程的系数与常数项存在着一种关系,这是因为对于一个不变的反应器来说,进水质量浓度也是影响硫化物去除率的一个因素,这与 Buisman的结论相一致[5,8,9].图 4~图 6说明了进水质量浓度与回归方程的系数、常数项的关系.根据这些关系,可以把这 4个方程通过叠加合并成一个方程,也就是说,以硫化物去除率作为因变量,以硫化物容积负荷、溶解氧和进水硫化物质量浓度作为自变量,来建立一个方程为

$$w_S = 0.014\,5c_{in} \cdot L_V - 0.034\,5c_{in} \cdot O_D - 0.034\,3c_{in} - 6.06L_V + 17.074O_D + 110.48 \quad (4)$$

其中 c_{in} 为进水硫化物质量浓度, mg/L.

这个方程的建立,使硫化物容积负荷、溶解氧和进水硫化物质量浓度三者之间确立了相互关系.

为了达到特定的硫化物去除率,只要有固定的进水质量浓度与容积负荷,就可以找到一个合理的溶解氧值,而且在保证硫化物去除率的基础上,这个溶解氧值是最小值.这对于解决好氧工艺耗能最大的曝气问题,有很好的应用价值.

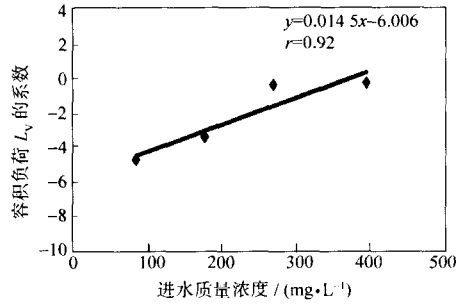

图 4　回归方程中 L_V 的系数随进水质量浓度的变化关系

Fig. 4　Relationship between the coefficient of L_V in the regression equation and the influent mass concentration

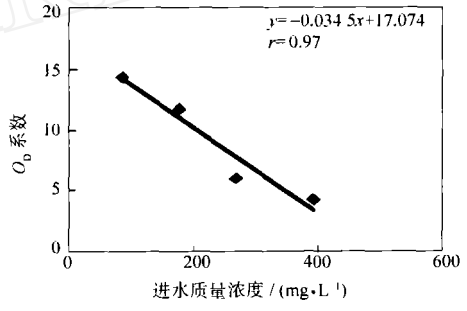

图 5　回归方程中 O_D 的系数随进水质量浓度的变化关系

Fig. 5　Relationship between the coefficient of O_D in the regression equation and the influent mass concentration

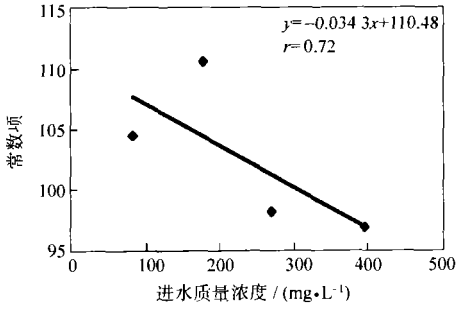

图 6　回归方程中常数项随进水质量浓度的变化关系

Fig. 6　Relationship between the constants in the regression equation and the influent mass concentration

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.2　硫化物容积负荷与溶解氧共同作用下硫酸盐的生成规律

在进水质量浓度分别为 85.76, 140.20, 177.83, 269.55和 394.26 mg/L时,各取 3个硫化物负荷和溶解氧水平,每个质量浓度进行 9组正交试验 (质量浓度为 269.55 mg/L时为 6组).分析方法与上述研究硫化物去除率时相似,在不同硫化物进水质量浓度下进行回归分析,得到表 3中的回归方程.其中 S_p 表示硫酸盐生成量,mg/L.

表 3　不同进水质量浓度的硫酸盐生成量的回归方程

Tab.3　Sulfate production regression equations of the different influent mass concentrations

进水质量浓度 /(mg·L^{-1})	回归方程	相关系数 r
85.76	$S_p = -8.704\,9 L_V + 40.956\,6 O_D + 31.926\,6$	0.87
140.20	$S_p = -5.873\,5 L_V + 68.651\,0 O_D + 47.223\,6$	0.87
177.83	$S_p = -6.824\,1 L_V + 33.701\,4 O_D + 76.556\,3$	0.96
269.55	$S_p = -19.776\,9 L_V + 191.390\,7 O_D + 55.232\,9$	0.96
394.26	$S_p = -20.383\,8 L_V + 332.243\,5 O_D + 4.791\,5$	0.93

分析表 3中的 5个回归方程可以发现 3个特点.

(1) L_V 与 O_D 系数的正负对硫酸盐生成量的影响,与它们对硫化物去除率的影响相似,即硫酸盐的生成量随 L_V 的增大而减小,而随着 O_D 的增大而增大.这完全符合它的生化原理.

(2) 与硫化物去除率回归方程相反,L_V 与 O_D 的系数的绝对值随着进水质量浓度的增大而增大.而两者的比值也有随进水质量浓度增加的趋势,且均大于 4.也就是说,溶解氧对硫酸盐生成量的影响大于容积负荷,而且随着进水质量浓度增加,溶解氧的影响幅度增强.

(3) 从图 7～9中可以看到,这 5个进水质量浓度下的回归方程的系数随质量浓度变化也有一定规律.根据每个回归方程的系数和常数项与质量浓度变化的关系,把这 5个回归方程归纳成一个总方程为

$$S_p = -0.051\,1\, c_{in} \cdot L_V + 1.008\,2\, c_{in} \cdot O_D - 0.002\, c_{in}^2 + 0.877\,8\, c_{in} - 1.434\,8 L_V - 81.35 O_D - 28.122 \quad (5)$$

应用这个方程,可以在给定硫化物容积负荷、溶解氧和进水硫化物质量浓度三者之后,计算出硫酸盐的生成量,以此来确定运行参数是否在最佳范围内.

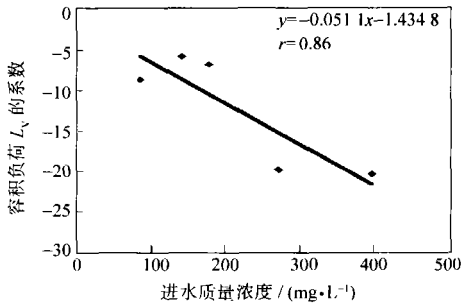

图 7　回归方程中 L_V 的系数随进水质量浓度的变化关系

Fig.7　Relationship between the coefficient of L_V in the regression equation and the influent mass concentration

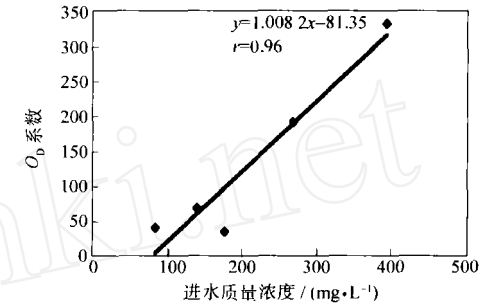

图 8　回归方程中 O_D 的系数随进水质量浓度的变化关系

Fig.8　Relationship between the coefficient of O_D in the regression equation and the influent mass concentration

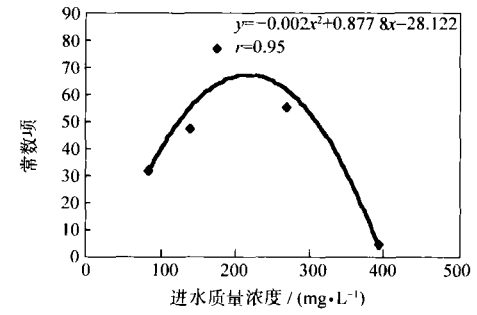

图 9　回归方程中常数项系数随进水质量浓度的变化关系

Fig.9　Relationship between the constants in the regression equation and the influent mass concentration

3.3　反应器中单质硫的生成率

由式 (1)～(3)可知,在去除的硫化物中,虽然反应只分为 2步,但是第 2步反应可以产生多种产物,最终结果才是硫酸根.虽然如此,但在被去除的硫化物中

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有 98%以上都能转化成单质硫与硫酸根[10,13].因此可用式 (4)和 (5)来衡算单质硫的生成率,即

$$w = (c_{in} \cdot S_r - S_p) / c_{in} \times 100\% \quad (6)$$

3.4 模型的验证

在进水质量浓度为 242.44 mg/L时,进行了 8组试验.将 c_{in} = 242.44 mg/L代入到经回归分析得到的 (4)和 (5)这两个方程,可以分别得

$$S_r = -2.544\,6 L_V + 8.709\,8 O_D + 102.164\,3 \quad (0 \le S_r \le 100\%) \quad (7)$$

$$S_p = -12.823\,5 L_V + 163.078\,0 O_D + 67.137\,5 \quad (0 \le S_p \le 3\ c_{in}) \quad (8)$$

将上述 8组试验的 L_V 和 O_D 代入到这两个方程,得到模拟结果.并根据方程 (6)核算出单质硫的生成率 w (见表 4),可以发现除了第 2号试验结果相对误差的绝对值较大外,其他均小于 10%,而且大部分在 5%以下.

从图 10和图 11中也可以直观地看到,试验测得的数据平均分布在方程 (7)和 (8)所确立的平面附近,这说明了回归方程能够很好地预测试验结果,而且准确度很高,相对误差可以达到 1%以下.特别是当试验条件在 $L_V \le 10$ kg/(m^3·d), O_D 在 1.5 mg/L左右时,准确度最高.此时正是反应器的最佳运行阶段,所以这 2个模拟方程能够对这个升流式填料床反应器的最佳运行阶段进行准确模拟.

表 4　进水质量浓度为 242.44 mg/L时的试验结果与模拟结果比较

Tab.4　Comparison between test and simulative outputs when the influent mass concentration is 242.44 mg/L

试验编号	容积负荷 / (kg·(m^3·d)$^{-1}$)	溶解氧 / (mg·L^{-1})	硫化物去除率 S_r/%	硫酸根生成量 S_p/(mg·L^{-1})	折算硫的生成率 w/%	计算结果			相对误差 /%	
						S_r/%	S_p/(mg·L^{-1})	w/%	S_r	w
1	8.73	1.0	92.97	149.78	72.38	88.67	113.57	73.06	4.63	-0.94
2	13.09	1.0	72.53	71.15	62.77	77.56	53.24	70.24	-6.94	-11.94
3	17.46	1.0	60.70	1.84	60.44	66.46	0.00	66.46	-9.49	-9.95
4	4.36	1.5	96.49	235.16	64.16	100.00	257.43	64.61	-3.64	-0.70
5	8.73	1.5	94.89	173.54	71.03	93.02	197.11	65.92	1.97	7.20
6	13.09	1.5	81.79	124.59	64.66	81.92	136.78	63.12	-0.16	2.39
7	4.36	2.0	98.72	301.44	57.27	100.00	340.97	53.12	-1.30	7.25
8	8.73	2.0	96.17	268.64	59.23	97.38	280.64	58.79	-1.26	0.74

通过对硫化物去除率与硫酸根生成量的准确模拟,就可以根据方程 (6)准确地模拟单质硫的生成率.从表 4中可以看出,实际单质硫生成率能达到 72.38%,而模拟结果为 73.06%,相对误差仅为 -0.94%.因此,方程 (4)、(5)和 (6)的联合应用,可以较好地模拟升流式反应器中单质硫的生成量.

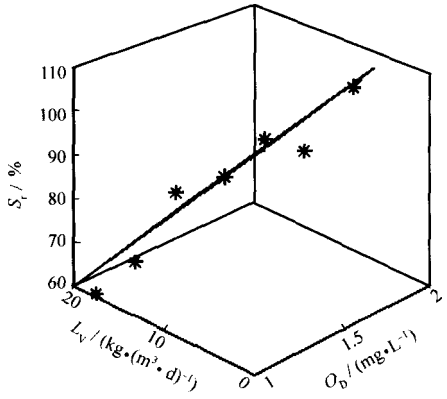

图 10　实际硫化物去除率与硫化物去除率回归平面的对比

Fig.10　Comparison between real sulfide removal rate and the plane established by the sulfide removal regression equation

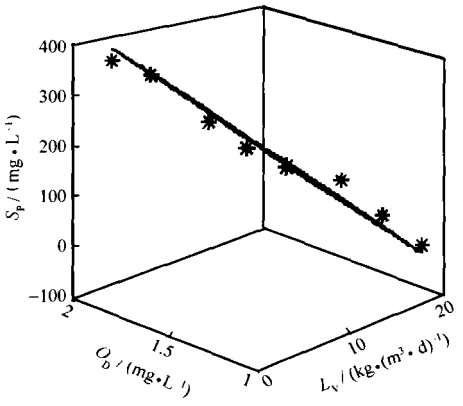

图 11　实际硫酸盐生成量与硫酸盐生成量回归平面的对比

Fig.11　Comparison between real sulfate production and the plane established by the sulfate production regression equation

4 结　论

(1)在升流式生物填料塔内接种经筛选的排硫硫杆菌后,能够有效去除废水中的硫化物,处理效果能达

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

到 95%以上.

(2)在升流式生物填料塔内,硫化物的去除率、硫酸盐的生成量与硫化物的容积负荷、溶解氧和进水质量浓度之间存在着内在联系,可以用方程 (4)和 (5)简单表达.

(3)升流式生物填料塔中单质硫的生成量可由方程 (4)、(5)和 (6)的联合应用准确模拟.

(4)应用方程 (4) ～(6),对于不同的进水质量浓度,都能找到一个最佳的运行工况.在硫化物去除率和单质硫的生成率达到最佳时,保持反应器的最大容积负荷和最小的溶解氧.这为优化工艺流程及降低能耗提供了依据.

参考文献:

[1] Janssen J S, Albert J H, Hulshoff Pol Look W, et al. Development of a novel process for the biological conversion of H_2S and methanethiol to elemental sulfur [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2003, 82 (1): 1—11.

[2] Silva A J, Varesche M B, Foresti E, et al. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37 (9): 927—935.

[3] Rinzema A, Lettiga G. Anaerobic treatment of sulphate containing waste water [A]. In: *Biotreatment Systems* [C]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1998. 65—69.

[4] Wiemann M, Schenk H, Hegemann W. Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination [J]. *Wat Res*, 1997, 32 (3): 774—780.

[5] Buisman C J N, Geraats B G, Ijspeert P, et al. Optimization of sulphur production in a biotechnological sulphide-removing reactor [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1990, 35 (1): 50—56.

[6] Yan Liu, Herbert H, Fang P. Precipitates in anaerobic granules treating sulphate-bearing wastewater [J]. *Wat Res*, 1998, 32 (9): 2 627—2 632.

[7] Koenig A, Liu L H. Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed ractors [J]. *Wat Res*, 2001, 35 (8): 1 969—1 978.

[8] Buisman C J N, Wit B, Lettinga G. Biotechnological sulphide removal in three polyurethane carrier reactors: Stirred reactor, biorotor reactor and upflow reactor [J]. *Wat Res*, 1990, 24 (2): 245—251.

[9] Buisman C J N, Ijspeert P. Janssen A, et al. Kinetics of chemical and biological sulphide oxidation in aqueous solutions [J]. *Wat Res*, 1990, 24 (5): 667—671.

[10] Chung Yingchien, Huang Chihpin, Tseng Chingping. Operation optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal [J]. *Journal of Biotechnology*, 1996, 52 (1): 31—38.

[11] 布坎南 R E, 吉本斯 N E. 伯杰细菌鉴定手册 [M]. 第 8版. 中国科学院微生物研究所《伯杰细菌鉴定手册》翻译组译. 北京:科学出版社, 1984. 631—638.
Buchanan R E, Gibbons N E. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriologys* [M]. 8th ed. Institute of Microbiology, Chinese Academy of Science Trans. Beijing: Science Press, 1984. 631—638 (in Chinese).

[12] 俞汉青,顾国维. 生物膜反应器挂膜方法的试验研究 [J]. 中国给水排水, 1992, 3 (8): 13—17.
Yu Hanqing, Gu Guowei. Study on methods of bio-membrane forming in bio-reactor [J]. *China Water and Wastewater*, 1992, 3 (8): 13—17 (in Chinese).

[13] Chung Yingchien, Huang Chihpin, Tseng Chingping, et al. Biotreatment of H_2S- and NH_3-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter [J]. *Chemosphere*, 2000, 41 (3): 329—336.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net