

产酸脱硫反应器中限制性生态因子的定量化研究

王爱杰, 任南琪, 甄卫东, 张 颖 (哈尔滨工业大学环境生物技术研究中心, 哈尔滨 150090)

摘要: 采用产酸脱硫反应器进行连续流试验并配合静态试验, 从群体生态学角度考察限制性生态因子——COD/SO₄²⁻ 比、硫酸盐负荷率 (N_s)、pH 值、氧化还原电位 (ORP) 和碱度 (ALK) 的定量化对产酸脱硫生态系统的影响。提出 COD/SO₄²⁻ 比大于 2.0, N_s 小于 7.5 kg(SO₄²⁻)/(m³·d), pH = 6.0—6.2, ORP = -320—-420 mV, ALK = 1500—2000 mg/L 是维持硫酸盐还原菌 (SRB) 较高活性和生态系统稳定性的标志, 硫酸盐去除率可达 80%—90%。

关键词: 产酸脱硫反应器; 限制性生态因子; 定量化; 硫酸盐还原菌 (SRB)

Study on the quantifying of restrictive ecological factors in acidogenic de-sulfate bio-reactor

WANG Aijie, REN Nanqi, ZHEN Weidong, ZHANG Ying (Research Center of Environmental Biotechnology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Acidogenic de-sulfate bio-reactor with high sulfate reducing efficiency for was used to investigate the quantifying of restricted ecological factors, such as COD/SO₄²⁻ ratio, sulfate loading rate (N_s), pH value, ORP (Oxidation Reduction Potential) and ALK (alkalinity) via continuous-flow experiment and batch test. It was showed that when COD/SO₄²⁻ > 2.0, N_s < 7.5 kg(SO₄²⁻)/(m³·d), pH = 6.0—6.2, ORP = -320—-420 mV and ALK = 1500—2000 mg/L, sulfate removal rate maintained at 80% to 90%. High activity of SRB (Sulfate Reducing Bacteria) and stability of the microbial ecosystem was obtained under this conditions.

Key words: acidogenic de-sulfate bio-reactor; restricted ecological factors; quantifying; Sulfate-reducing bacteria (SRB)

“硫酸盐还原-硫化物生物氧化-有机物矿化”是公认的处理高浓度硫酸盐有机废水的有效途径, 尤其是“硫酸盐还原”单元利用产酸菌 (AB)、SRB 与产氢产乙酸菌 (HPA) 的协同代谢关系, 可以实现较高的硫酸盐去除率, 它是整个工艺系统的首要环节。就本质而言, “硫酸盐还原”单元是一个人工创建的微生物生态系统, 对其生态学规律的认识程度直接影响硫酸盐废水的处理水平与能力。但截止到目前, 国内外关于硫酸盐还原单元生态学的报道还相当有限。主要成果如下: (1) 在生物膜反应器中利用分子生物学手段 (基因探针、原位杂交) 探测不同生物膜厚度的 SRB 生态分布^[2]。(2) 生态因子 (如 pH 值、COD/SO₄²⁻ 比等) 的影响^[3]。(3) 在互营氧化挥发酸的过程中, SRB 作为氢的“消费者”, 扮演着种间氢转移的重要角色^[4]。(4) 研究 SRB 的营养多样性水平, 并利用以芳香族化合物为底物的 PSRB 降解“三致”卤代物等^[5]。作者认为, 从动态角度定量地描述这一多层次、多维度小生境中限制性生态因子的作用规律和调控对策还是无人问津的领域。本研究即采用产酸脱硫反应器作为硫酸盐还原单元, 通过动态试验和配套的静态试验, 考察限制性生态因子 COD/SO₄²⁻ 比、硫酸盐负荷率 (N_s)、pH 值、氧化还原电位 (ORP) 和碱度 (ALK) 的定量化对该生态系统的影响。这为更深刻地阐释 SRB 的生理生态学

收稿日期: 2001-03-30; 修订日期: 2001-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准文号: 59978012)

作者简介: 王爱杰 (1972—), 女, 副研究员 (博士后)

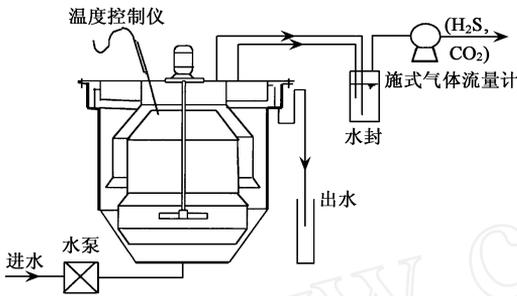


图 1 产酸脱硫反应器及工艺路线图

Fig. 1 Apparatus and process of acidogenic de-sulfate reactor

理论提供了有益的补充,也可为硫酸盐废水处理水平的提高提供新的思路和理论指导。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置与操作条件

本研究采用动态试验和静态试验两种形式.动态试验装置如图 1 所示.采用人工配水,以糖蜜废水作为有机碳源(COD),硫酸钠做电子受体(SO_4^{2-}),仅投以少量的氮磷复合肥使 C N P = 500 5 1.动态试验的目的是通过三组转化试验,考察硫酸盐去除率稳定在 80%—

90%时, COD/ SO_4^{2-} 比、 N_s 、pH 值、ORP 和 ALK 的定量化指标. 试验条件见表 1.

表 1 产酸脱硫反应器的运行操作

Table 1 Operational conditions of acidogenic de-sulfate reactor

转化试验	操作条件			
	COD/ SO_4^{2-} 比	COD, mg/L	SO_4^{2-} , mg/L	N_s , kg (SO_4^{2-})/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)
启动期	3.0	3000	1000	1.0 3.5
提高 N_s	3.0	3000	1000	3.5 4.0 4.5
提高 COD/ SO_4^{2-} 比	3.0 4.2	3000 4200	1000	4.5
降低 COD/ SO_4^{2-} 比	4.2 2.0	4000	1000 2000	4.5 5.5 6.5 7.5 8.5 9.5

静态试验目的是配合动态试验,深入探讨某一特定因子的作用机理.采用数个 500 mL 培养瓶,恒温水浴控制温度在 34 ± 1 ,试验前用无氧氮气吹脱,保证无氧条件.每隔 1 h 摇晃培养瓶一次,以释放产生的气体.

1.2 接种污泥与反应器快速启动

接种污泥取自两个场所:哈工大环境生物技术研究中心的高效产酸发酵反应器和哈尔滨炼油厂排污口,按体积比 1:1 混合,接种泥量 5 L,其 MLVSS 为 8.2g (VSS)/L,SRB 计数为 10^{10} 个/mL.

产酸脱硫反应器为 CSTR 型装置,因此,活性污泥呈絮状悬浮态.已有报道证明絮状污泥中 SRB 选择性富集的能力远远超过颗粒污泥和生物膜^[6].启动时 N_s 为 $1.0 \text{ kg}(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, HRT = 20 h.随 SO_4^{2-} 去除率的提高,逐渐提高 N_s ,幅度 $0.5(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$.至第 40 天时, N_s 提高到 $2.1(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,HRT = 9 h;污泥沉降比由 65%降到 40%—45%;MLVSS = 15.1 g/L,SRB 计数为 10^{14} 个/mL; SO_4^{2-} 去除率超过 60%,进入转化试验提高 N_s 的阶段,浓度提高为 1000 mg/L.

1.3 SRB 的计数、分离与鉴定

SRB 计数方法见文献[7].SRB 分离与纯化的培养基采用 Postgate 培养基的改进配制方法^[8],细菌计数、分离纯化、鉴定的操作均采用改进的 Hungate 技术^[9].主要分析项目与分析方法(如 COD、 SO_4^{2-} 浓度、 H_2S 、硫化物、气相和液相末端产物、VSS、pH 值、ORP、ALK 等)见参考文献[10].

2 结果与讨论

2.1 COD/SO₄²⁻ 比的定量化与调控

越来越多的研究^[11,12]已证明 COD/SO₄²⁻ 比是硫酸盐还原过程的关键因素. 作者通过多组静态对比试验(见表 2)发现,不管是调节 COD 还是调节 SO₄²⁻,硫酸盐去除率、电子流分量和硫的物料平衡均随着 COD/SO₄²⁻ 比的改变而呈现相同的变化趋势. 这是确定 COD/SO₄²⁻ 比作为产酸脱硫系统“致变因子”的依据.

表 2 COD/SO₄²⁻ 比对产酸脱硫系统的影响

Table 2 Effect of COD/SO₄²⁻ ratio on acidogenic de-sulfate bio-reactor

静态试验一:调节 SO ₄ ²⁻		静态试验二:调节 COD	
试验条件	COD = 5000 mg/L, SO ₄ ²⁻ 从 10000 降至 833 mg/L COD/SO ₄ ²⁻ 比分别为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0	SO ₄ ²⁻ = 5000 mg/L, COD 从 2500 提高至 30000 mg/L COD/SO ₄ ²⁻ 比分别为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0	
SO ₄ ²⁻ 去除率	随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而降低, COD/SO ₄ ²⁻ 比小于 2.0 则大幅度下降	随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而降低, COD/SO ₄ ²⁻ 比小于 2.0 则大幅度下降	
电子流分量	随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而提高	随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而提高	
硫的物料平衡	液相中的硫化物随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而提高; 气相中的 H ₂ S 随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而提高	液相中的硫化物随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而提高; 气相中的 H ₂ S 随着 COD/SO ₄ ²⁻ 比的降低而提高	

图 2 是动态试验各转化阶段硫酸盐去除率随 COD/SO₄²⁻ 比和硫酸盐负荷率(N_s)的变化规律. COD/SO₄²⁻ 比为 3.0 时, N_s 从 3.5 kg 提高至 4.5 kg, 并未改变硫酸盐去除率增加的趋势, 稳定时去除率达 88%; COD/SO₄²⁻ 比提高至 4.2 阶段(COD: 3000 4200 mg/L), 尽管引起硫酸盐去除率的短暂波动, 但很快提高至 90%; COD/SO₄²⁻ 比降低至 2.0 阶段(SO₄²⁻: 1000 2000 mg/L), 随 N_s 的提高, 硫酸盐去除率下降, 但 N_s 低于 7.5 kg(SO₄²⁻)/(m³·d) 时, 硫酸盐去除率仍大于 80%, N_s 继续提高至 9.5 kg(SO₄²⁻)/(m³·d) 时, 硫酸盐去除率已下降至 71%. 可见, COD/SO₄²⁻ 比大于 2.0, N_s 低于 7.5 kg(SO₄²⁻)/(m³·d), 是维持产酸脱硫系统稳定高效的前提. 这一点, 表 1 的静态试验结果也是佐证.

2.2 硫酸盐负荷率(N_s)的定量化与调控

产酸脱硫生态系统中, N_s 与底物的降解速率和 H₂S 抑制三者间存在选择平衡关系, 即硫酸盐还原量的增加伴随着反应体系中的硫化物(H₂S)浓度的提高, 它又会反馈抑制 SRB 还原硫酸盐的速率. 寻求三者的最适平衡范围, 可保证 SRB 最大限度地还原硫酸盐.

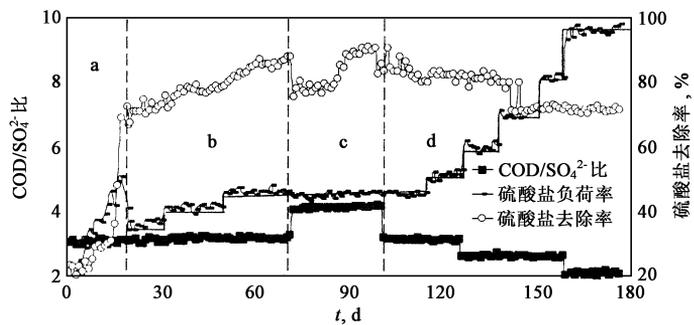


图 2 动态试验过程中 COD/SO₄²⁻ 比和硫酸盐负荷率(N_s)的变化规律
a. 快速启动; b. 提高 N_s 的转化试验; c. 提高 COD/SO₄²⁻ 比的转化试验;
d. 降低 COD/SO₄²⁻ 比的转化试验

Fig. 2 The change of COD/SO₄²⁻ ratio and N_s in experiment

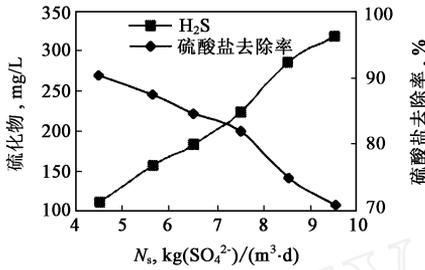


图3 硫酸盐负荷率与硫化物的选择平衡

Fig. 3 The choice balance between N_s and sulfide

图3是 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比为 2.0 时提高 N_s 的转化试验. 可见, N_s 在 $4.5 \sim 7.5 \text{ kg}(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的范围内, H_2S 浓度为 $112 \sim 225 \text{ mg/L}$, 硫酸盐去除率可维持在较高水平 (80%—90% 之间). 继续提高 N_s , H_2S 浓度迅速增加, 则硫酸盐去除率下降.

试验还表明, N_s 的调控关键是 HRT 和生物量. 从图4可见, HRT 的最佳范围为 6—8 h, 超过此值时, H_2S 的反馈抑制使 SRB 的还原能力下降. 另外, 较短的 HRT 在一定程度上可降低系统的 pH 值, 从而加速 H_2S 的吹脱作用. 但超过一定限度, 则 pH 值的降低使

更多的 H_2S 溶于液相中, 并引发生态因子的调整, 使优势种群的生态位发生变迁, 系统易处于“亚稳定”状态. 在游离 H_2S 浓度相同的情况下, 较高的污泥浓度 (生物量) 可缓解 H_2S 的反馈抑制作用. 即 H_2S 引起的污泥活性的降低可因生物量的增加而得以补偿, 从而使群落所受的次级抑制程度也减小. 本研究表明调节 N_s 时, MLVSS 控制在 $15 \sim 20 \text{ g/L}$ 是必要的.

2.3 pH 值的定量化与调控

作为产酸脱硫生态系统最重要的限制性生态因子之一, 在其它因子相对稳定的前提下, pH 值主要取决于 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比和 N_s . 图5表明, N_s 提高时, pH 值呈下降趋势; N_s 在 $4.5 \sim 7.5 \text{ kg}(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 之间时, pH 值稳定在 6.0—6.2, 硫酸盐去除率维持在 80%—90% 的水平. 一旦 N_s 超过 $7.5 \text{ kg}(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 则 pH 值下降幅度增加, 至 $N_s = 9.5 \text{ kg}(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, pH 值已降至 5.7, 而硫酸盐去除率也降至 71%. 作者认为, 控制产酸脱硫反应器 pH 值为 6.0—6.2 对于产酸脱硫系统的稳定与平衡是十分必要的, 因为此时: (1) 90% 以上的硫化物以 H_2S 形式存在, 通过搅拌迅速释放于系统外, 大大降低了 H_2S 的反馈抑制; (2) 微生物的合成代谢仍处于较高水平, SRB、AB 与 HPA 之间通过“生物链”式协同代谢机制实现对硫酸盐的较高去除率; (3) 使“乙酸型”代谢^[10] 过程得到强化, 末端产物的 50%—80% 为乙酸, 为下一阶段 MPB 的产甲烷作用进一步去除有

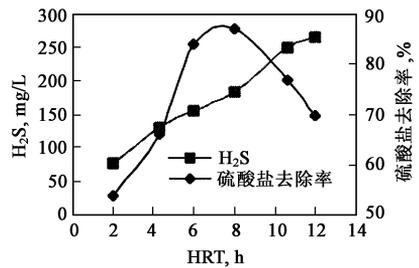


图4 HRT 与 H_2S 的影响

Fig. 4 Effect of HRT and H_2S

有机物提供非常适宜的前体物.

试验中还发现 pH 值的变化, 对反应器中 VFA 的分布影响较大. 各阶段稳定期的 VFA 总量中, 乙酸占 50%—82%, 且随 pH 值的提高而增加. pH 值为 6.2 时乙酸在 VFA 中的分布占 82% 之多. 冲击负荷可导致 pH 值突然下滑, 若 pH 值降至 5.5 时, 反应系统有趋于“酸化”的趋势, VFA 中丁酸和戊酸的比例增加, 硫酸盐去除率下降至 60% 左右, 出水中携带大量 SRB. 此时, 短时停止进水, 投加一定量的碱性物质 (石灰、碳酸钠、碳酸氢钠等), 48 h 可使 pH 值恢复.

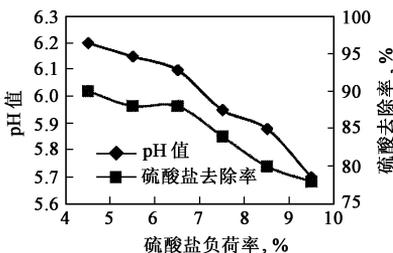


图5 N_s 对 pH 值的影响

Fig. 5 Effect of N_s on pH value

2.4 碱度的定量化与调控

碱度在产酸脱硫过程中起着重要的作用,它及时地缓冲 AB 产生的 VFA,并抵抗由于 CO_2 的产生和溶解对 pH 值的影响,维持反应体系所需 pH 值.可粗略地认为产酸脱硫系统中的总碱度由 $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 组成,各碱度之间又存在一定的转化关系.如 AB 代谢产生的 VFA(以乙酸为代表)会与液相中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 发生如下反应: $\text{HAc} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{Ac}^-$, $\text{HAc} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ac}^-$.

尽管上述反应产生 Ac^- ,但在总碱度上并不表现出来,因为它消耗了 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 碱度转化为等量的 Ac^- 碱度.随着 SRB 还原 SO_4^{2-} 的进行,产生大量的 HS^- 碱度, HS^- 也会发生如下反应: $\text{HAc} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Ac}^-$ 即又被转化为 Ac^- 碱度.同时, HS^- 与 HCO_3^- 之间会发生相互转化,特别是当硫化物与金属离子反应生成沉淀或随气体释放而去除时, HS^- 碱度将被 HCO_3^- 碱度所替换,而二者的总量不发生变化: $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^-$, $\text{HS}^- + \text{M}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{MS} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.可见,虽然 SRB 产生了大量硫化物,但 HS^- 碱度在出水中所占的比例仍很小,其原因是 H_2S 是一种相对 H_2CO_3 、 HAc 更弱的酸,而 HS^- 则是一种比 HCO_3^- 、 Ac^- 更强的碱,因此 pH 值为 6.0 左右时, HS^- 则较易与 HCO_3^- 、 Ac^- 发生转换,而主要以 H_2S 的形式存在,同时生成 HCO_3^- 碱度.作者认为,产酸脱硫系统的碱度组成与 pH 值直接相关.当系统中 VFA 含量较大时,虽然总碱度较大,但大部分以 Ac^- 碱度形式存在,系统对酸的缓冲能力减弱,pH 值有减弱的趋势.如 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比降为 2.0 的转化试验中, $N_s = 9.5 \text{ kg}(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,虽然碱度已高达到 2000 mg/L,但 VFA 中丙酸、丁酸的浓度增加却使 pH 值下滑至 5.7.因此,实际运行中,不能仅仅强调体系的碱度值,应与 VFA 浓度一起考虑.

2.5 氧化还原电位(ORP)的定量化与调控

产酸脱硫生态系统中,ORP 作为“因变因子”既受氧、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比和 N_s 的直接制约,又受反应体系中还原性物质(如氢、硫化氢等)和 pH 值的间接影响.图 6 反映出 ORP 随 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比的提高而呈降低的趋势,在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比为 3.0 时 ORP 最低(-420 mV),提高 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比则 ORP 缓慢提高.与此时的还原性底物相对减少有关.图 7 则表明 N_s 为 $4.5 \text{ kg}(\text{SO}_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时 ORP 最低(-420 mV),它随 N_s 的增加呈增加的趋势,而硫酸盐去除率的变化趋势刚好相反.这是因为 ORP 受系统中 pH 值的间接作用, N_s 提高,导致 pH 值下降,而 ORP 与 pH 值呈负相关性,故 ORP 增加.ORP 变化的复杂性也体现了生态因子综合作用的结果.

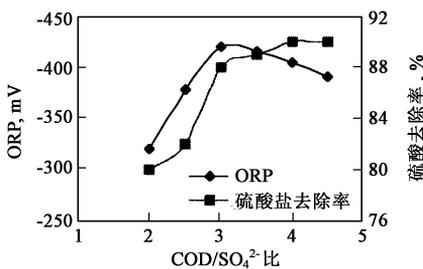


图 6 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比对 ORP 的影响

Fig. 6 Effect of $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio on ORP

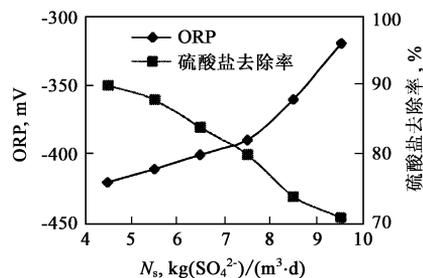


图 7 N_s 对 ORP 的影响

Fig. 7 Effect of N_s on ORP

动态试验表明,维持硫酸盐的去除率超过 80%,则 ORP 必须低于 -320 mV。但产酸脱硫生态系统是多种群多层次的复杂生化反应体系,ORP 受多因子的综合影响,要准确计算和调控较低的 ORP 比较困难。作者认为采取的主要措施有:人为控制厌氧状态;纯培养时加入还原剂如抗坏血酸、 H_2S 、半胱氨酸、谷胱甘肽等;模型试验中投加铁粉(屑)等。投加铁(粉)屑比较经济有效,一般在抑菌阶段,24—48 h 即可基本稳定 ORP。实际工程运行中投加铁粉,还可以与硫化物形成沉淀降低毒性,但是铁粉势必造成污泥活性生物量降低、污泥处理难度增加等问题,应用时必须依据目的性慎重选择。

2.6 小结

动态试验与配套的静态实验结果表明,通过量化限制性生态因子的强度,可以实现产酸脱硫反应器中 SO_4^{2-} 去除率达 80%—90%,具体措施可见表 3。

表 3 产酸脱硫反应器中限制性生态因子的量化与调控

Table 3 Quantifying of restrictive ecological factors and their controlling in acidogenic de-sulfate reactor

限制性生态因子	SO_4^{2-} 去除率, %	量化指标	生态因子的调控
COD/ SO_4^{2-} 比	80—90	2.0	1. COD 浓度; 2. SO_4^{2-} 浓度
N_s , kg(SO_4^{2-})/($m^3 \cdot d$)	80—90	7.5	1. HRT=6—8 h; 2. MLVSS=15—20 g/L; 3. H_2S < 225 mg/L
pH 值	80—90	6.0—6.2	1. N_s 7.5; 2. COD/ SO_4^{2-} 2.0; 3. $AL K_{inf}$ 300 mg/L
ORP, mV	80—90	-320—-420	1. N_s 和 COD/ SO_4^{2-} 比同上; 2. pH=6.0—6.2; 3. 控制厌氧状态; 4. 投加还原剂、铁粉等
ALK, mg/L	80—90	1500—2000	1. N_s 和 COD/ SO_4^{2-} 比同上; 2. pH=6.0—6.2; 3. VFA 2000 mg/L, 乙酸占 VFA 分布的 50%—82%

参考文献:

- [1] Satoshi Okabe. Microbial ecology of sulfate-reducing bacteria in wastewater biofilms analyzed by microelectrodes and FISH (fluorescent *in situ* hybridization) technique[J]. Wat Sci & Tech, 1998, 39(7): 41—47
- [2] 冀滨弘, 章非娟. 高硫酸盐有机废水厌氧处理技术的进展[J]. 中国沼气, 1999, 17(3): 3
- [3] Seger O M. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion[J]. Water Res, 1998, 32(5): 1626—1634
- [4] Barton L L. Sulfate-reducing bacteria[M]. New York and London: Plenum Press, 1995
- [5] 任南琪. 一体化有机废水处理产酸发酵设备[P]. 中国专利: 98240801.3, 1998-09-21
- [6] Maree J P, Strydom W F. Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor[J]. Water Res, 1985, 19(9): 1101—1106
- [7] 中国石油天然气总公司. “油田注入水细菌分析方法——绝迹稀释法”[S](部颁标准). SY-T0532-93
- [8] 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
- [9] 陈晓蕾. 有机水产酸发酵顶极群落研究——生态因子 pH、 E_h 的影响[D]. 哈尔滨建筑大学硕士学位论文, 1998
- [10] 王爱杰. 产酸脱硫反应器中 SRB 的生态学研究——顶极群落形成与生态因子调控[D]. (博士学位论文) 哈尔滨工业大学, 2000
- [11] 丁 琼, 等. COD/ SO_4^{2-} 比对硫酸盐废水厌氧消化的影响[J]. 环境科学, 1993, 14(1): 78—92
- [12] McCartney D M. Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD/ SO_4^{2-} ratio and acclimation[J]. Water Environ Res, 1993, 65(3): 117