

吴云, 张代钧, 杨钢. 2010 餐厨垃圾厌氧消化水解机理及动力学模型研究 [J]. 环境科学学报, 30(1): 142–147

Wu Y, Zhang D J Yang G. 2010 The mechanism and kinetics of hydrolysis in the anaerobic digestion of kitchen wastes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(1): 142–147

餐厨垃圾厌氧消化水解机理及动力学模型研究

吴云¹, 张代钧^{1,*}, 杨钢²

1. 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400044

2. 重庆教育学院地理系, 重庆 400067

收稿日期: 2009-04-03

修回日期: 2009-07-11

录用日期: 2009-10-27

摘要: 对餐厨垃圾厌氧消化水解产物溶出规律进行了研究, 证实扩散限制作用是导致水解速率出现滞后现象的主要原因. 在考虑扩散作用影响的前提下, 对餐厨垃圾水解机理作了必要补充阐述, 并根据补充后的水解机理建立了餐厨垃圾水解分段动力学模型, 并在模型中引入了扩散阻力系数. 通过试验求得不同粒径 (20mm, 40mm, 60mm) 餐厨垃圾的扩散阻力系数分别为 1.42, 2.12, 2.78. 进一步分析表明, 扩散阻力系数的变化基本符合指数函数规律, 可将分段模型合并为统一的经验动力学模型. 模型验证结果表明, 预测值与实验值较为接近, 能够描述餐厨垃圾的水解过程.

关键词: 餐厨垃圾; 厌氧消化; 水解; 动力学模型; 扩散阻力

文章编号: 0253-2468(2010) 01-142-06

中图分类号: X705

文献标识码: A

The mechanism and kinetics of hydrolysis in the anaerobic digestion of kitchen wastes

WU Yun¹, ZHANG Daijun^{1,*}, YANG Gang²

1. Resource and Environment Science College, Chongqing University, Chongqing 400044

2. Department of Geography, Chongqing Education College, Chongqing 400067

Received 3 April 2009;

received in revised form 11 July 2009

accepted 27 October 2009

Abstract The profile of hydrolysates produced during the anaerobic digestion of kitchen wastes was investigated experimentally and theoretically. The experimental results showed that the hysteresis of the hydrolysis rate was mainly controlled by the diffusion effect. The hydrolytic mechanism of kitchen wastes is elaborated taking the diffusion effect into consideration. A partitioning model of the hydrolysis of kitchen waste is formulated including the coefficient of diffusion resistance in the model. The coefficients of diffusion resistance for different particle sizes (20mm, 40mm, 60mm) are 1.42, 2.12, and 2.78 based on the experimental data, in which the coefficient of diffusion resistance vs. particle size conforms to an exponential function. So the partitioning kinetic model could be integrated as a unified experience model. Verification of the model by comparison with the experimental data showed that the model could predict the concentration of organic substances during the anaerobic digestion of kitchen wastes.

Keywords kitchen wastes; anaerobic digestion; hydrolysis; kinetic model; diffusion resistance

1 引言 (Introduction)

在厌氧消化处理过程中, 复杂有机物的水解是一个纷繁多变的过程. 特别是对于高固含量的有机垃圾而言, 水解过程更是整个厌氧消化过程的限速步骤. 然而, 由于这一过程本身的复杂性, 学术界对该过程的研究还存在许多不足, 争论也较多. 且许多经典的水解动力学模型, 诸如一级水解模型、

Monod模型、两相模型和 Contois模型等在描述和解释有机物的水解过程时都有各自的局限性. 例如, Valentin (1997) 和 Borja (2005) 等认为, Monod方程适合于描述可溶性有机物的水解过程, 而不适合于描述颗粒性有机物的水解过程; Contois模型不能很好地解释温度对水解速率影响的问题 (Fang *et al.*, 2002; Yu *et al.*, 2003; Song *et al.*, 2004); 两相模型较为复杂, 且同样难于解释温度对水解速率影响

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (No. 2003BA808A17-02-03)

Supported by the Key Project of National “The Tenth Five-Year Plan” (No. 2003BA808A17-02-03)

作者简介: 吴云 (1973—), 男, 博士研究生, E-mail: wooyun123@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

Biography WU Yun (1973—), Ph.D. candidate, E-mail: wooyun123@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

的现象(刘国涛等 2007);一级模型虽然被证实能较好地模拟颗粒性有机物的水解过程(Rao *et al*, 2004 Borja *et al*, 2005),但一些学者认为,它是一个反映所有微观过程累计效应的经验表达式,无法对微观现象进行理论上的解释(Eastman *et al*, 1981),特别是对于模拟高固体含量有机垃圾的水解过程还不够准确(Vavilin *et al*, 1996 Kiely *et al*, 1997).鉴于此,本文针对传统模型应用于高固含量餐厨垃圾的厌氧水解的局限性,充分考虑扩散作用对有机物水解过程的影响,对高固含量有机垃圾的水解机理进行了必要补充,并在此基础上建立了更加适合有机垃圾特性的水解动力学模型,并通过试验对该模型进行了验证.

2 餐厨垃圾厌氧消化水解机理研究 (Study on hydrolysis mechanism)

2.1 问题的提出

一些学者认为,有机物颗粒粒径减小,能够增加其与水接触表面积,从而促进生物反应过程,提高厌氧消化速率(Palmowski *et al*, 2000).按这一解释,通过对刘国涛等(2007)引入有机颗粒表面积建立的修正一级水解模型进行推导可知,对于初始粒径相差一倍的有机物,其水解同样质量有机物所需的时间比是其粒径比的平方,也就是说,对于10mm粒径和20mm粒径有机物,水解同样质量有机物所需的时间相差4倍.这显然与实际情况存在差距.事实上,通过观察可以发现,在水解初期,有机垃圾中大部分颗粒性有机物,特别是大粒径有机颗粒通常粘结在一起的,形成类似絮状结构,这使得有机颗粒表面不能充分与水接触,在这种情况下,粒径大小对与水接触表面积的影响是有限的.通过试验可以对这一观点予以证实.

2.2 餐厨垃圾水解溶出试验

首先,假设有机颗粒为球形,且其粒径相同,成分均匀一致,则单个有机颗粒表面积 $A = 4\pi r^2$,单个有机颗粒质量 $m = \frac{4}{3}\pi r^3\rho$ 对于一定质量的有机垃圾,其所含有机颗粒数 $n = \frac{M}{m}$, M 为有机垃圾质量,有机颗粒总表面积 $A_s = 4n\pi r^2 = \frac{3M}{\pi r^3\rho} \times \pi r^2 = \frac{3M}{r\rho}$.由于对同类型有机垃圾而言,其密度 ρ 基本相同,因此,对于粒径不同的有机颗粒,如果其颗粒总表面积相同,则存在 $\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_1}{r_2}$ 这一关系.同样,可推导出其它形状有机颗粒在总表面积相同时,也近似满足这一关系.因此在试验设计时,可按粒径比确定了水解试验所需垃圾量,以排除粒径不同对有机物与水接触表面积造成的影响.

水解试验方法为:选用800mL可密封容器3个,选用3个颗粒度水平:10~20mm、20~30mm、40~50mm.每个容器按颗粒度水平分别装入400g(40~50mm)、200g(20~30mm)和100g(10~20mm)成份相同的餐厨垃圾样品,并分别添加40mL、20mL和10mL采自污水处理厂的接种污泥.试验前需将餐厨垃圾样品用清水漂洗以去除已降解和可溶性有机物,试验所用物料性质见表1,表中数据为质量百分比.试验固/液比为1:1,浸泡水pH为7,常温下进行,每天测定溶液中COD和VFA含量,可用前后两天溶液中COD和VFA含量差值表示水解速率,整个试验周期为8d.COD测定采用重铬酸钾法,VFA测定采用蒸馏法,粒度测定采用美式沉降管法.试验结果如表2所示.

表 1 餐厨垃圾初始物料性质

Table 1 Characteristics of kitchen wastes

组成成分							TS	有机质
食物残渣	厨余料	纸屑	骨类	竹木	织物	塑料		
90.72%	3.41%	0.31%	5.24%	0.015%	0.12%	0.18%	13.03%	92.41%

表 2 不同颗粒度餐厨垃圾水解试验结果

Table 2 Experimental results of different granularity kitchen waste

垃圾粒度 /mm	垃圾质量 /g	VFA溶出速率达到 峰值时间/d	COD溶出速率达 到峰值时间/d	VFA溶出速率峰值 /(mg·d ⁻¹)	COD溶出速率 峰值/(mg·d ⁻¹)
40~50	400	5	4	933	2947
20~30	200	4	3	1248	3353
10~20	100	3	2	1224	3712

试验结果显示,水解产物溶出速率并没有因颗粒表面积相同而基本相同,而是仍然呈现出差异,且溶出速率在达到峰值前都要经历一个相对缓慢的滞后期,滞后期随着餐厨垃圾粒度增大有逐渐增加的趋势.这说明,在其它条件相同的情况下,有机垃圾水解速率的快慢并不完全取决于其颗粒与水解接触表面积大小.

2.3 餐厨垃圾厌氧消化水解机理分析及假设

由于餐厨垃圾絮状结构的物理特性与多孔介质十分相似,且上述试验也证实滞后期有随粒度增加而增加的趋势,因此有理由认为造成大粒径有机物溶出速率存在滞后期的主要原因应是扩散限制作用.当水解开始进行时,微生物吸附在有机垃圾的外表面上,并不断向有机物内部扩散,同时水解酶类不断将大粒径有机颗粒降解为小粒径有机颗粒,扩散阻力也逐渐减小,当有机颗粒粒径变得足够小后,扩散阻力可忽略,水解速率由生化反应本身控制.由于粒径很小,有机颗粒形状也近似不再发生变化,水解表现为有机颗粒不断缩小的过程,且随着有机物越来越多地被水解,原本粘结在一起的有机颗粒开始脱落和分散,其表面也能越来越多地能与水进行完全接触,水解速率与有机颗粒与水接触表面积关系也越来越密切.

在上述分析的基础上,对餐厨垃圾厌氧消化水解过程可提出如下假设:①餐厨垃圾可被看作多孔介质.水解初始阶段,水解微生物不断向有机介质内部扩散,同时有机物不断被降解,由于此时有机介质半径较大,水解速率被扩散作用控制;当有机介质半径随水解过程逐渐变小,扩散阻力也逐渐变小,直至被忽略,水解速率被生化反应本身控制;②当有机颗粒粒径变得足够小时,可近似认为其颗粒形状不再随水解过程发生改变;③当有机颗粒粒径变得足够小时,扩散阻力可被忽略,此时水解速率仅与有机物颗粒与水接触表面积相关.

3 动力学模型的建立 (Modeling)

根据上述水解机理模型假设,我们可以将整个水解过程分为两个阶段,第一阶段为有机物尺寸较大时的扩散作用控制段,第二阶段为有机颗粒粒径变得足够小时的反应速率控制段.如果将有机垃圾看作多孔介质,则根据多孔介质扩散模型理论可知,有效扩散系数 E' 的大小与多孔介质半径,即颗粒粒径密切相关,并在坐标图上呈近似线性关系,

即颗粒粒径越大,扩散阻力越大,有效扩散系数越小,反之则扩散阻力越小,有效扩散系数趋近于 1 (许保玖等, 2000), 如果将有效扩散系数的倒数定义为扩散阻力系数,则 $E = 1/E'$. 由于我们认为水解初始阶段,水解速率由扩散阻力控制,因此,可在一级水解动力学模型中引入扩散阻力系数.在水解第二阶段,有机颗粒粒径已变得足够小, E 值趋近于 1, 扩散阻力可忽略,其自身形状也近似不再随水解进行发生改变,且颗粒在水中能够分散完全,水解速率与颗粒表面积密切相关,可采用刘国涛等 (2007) 提出的修正一级动力学模型来表述第二阶段的情况.综上所述,可得到如下形式的水解分段动力学模型:

$$\frac{dS}{dt} = -k'S/E \quad (1)$$

$$\frac{dS}{dt} = -k'\frac{S^{\frac{2n-1}{n}}}{S_0^{\frac{n-1}{n}}} \quad (2)$$

式 (1) 为扩散作用控制下的有机物水解速率一级模型, S 为 t 时刻未水解有机物质量浓度 ($g \cdot L^{-1}$), E 为引入的扩散阻力系数,当有机物粒径较大时, E 值大于 1, 当有机物粒径逐渐减小时, E 值也将逐渐趋近于 1, 此时在不考虑有机物颗粒形状的前提下式 (1) 与式 (2) 相同. 式 (2) 中 $n = 1, 2, 3$ 当 $n = 1$ 时, 为片状颗粒模型; $n = 2$ 时为圆柱状颗粒模型; $n = 3$ 时为球形颗粒模型, S 为 t 时刻未水解有机物质量浓度 ($g \cdot L^{-1}$), S_0 为初始时刻有机物质量浓度 ($g \cdot L^{-1}$).

4 试验部分 (Experiment section)

4.1 材料与方法

试验物料为重庆市区南滨路某中餐厅、南坪区府附近火锅店和工商大学学生食堂采集的餐厨垃圾样品. 样品采集回后,剔除其中的纸屑、木筷、泡沫饭盒、玻璃、石块和金属等杂物,并按中餐类: 汤锅火锅类: 西餐类为 0.65:0.30:0.05 的比例 (重庆市主城区餐厨垃圾基础数据调研分析报告) 将采集样品混合均匀,随后采用经典 4 分法取出作为待试样品.

在试验开始前先将获得的样品破碎处理为 10mm、20mm、40mm、60mm 4 个粒度等级,然后用清水漂洗去除已水解部分有机物和可溶性有机物. 初始试验物料性质见表 3.

表 3 不同颗粒度餐厨垃圾初始物料性质

粒径 / mm	含水率	挥发性有机质含量	挥发性有机物 / (g L ⁻¹)
10	86.97%	92.41%	24.08
20	86.61%	92.16%	24.68
40	87.21%	92.68%	23.71
60	87.10%	92.55%	23.88

选取 32 个 500mL 左右的可密封容器并按 8 个 1 组分组后编号,在每组容器中分别装入精确称重的 200g(湿基)左右的不同粒度餐厨垃圾样品,并在

每个容器中加入 200mL UASB 处理出水,水解周期为 8d 试验在常温下进行.水解 1d 后,将每组 1[#]容器内的水解液排除,测定剩余物料性质,水解 2d 后将每组 2[#]容器内的水解液排除,测定剩余物料性质,以此类推,直至试验结束.

测试指标和分析方法为:粒径采用美式沉降管进行测量;含水率采用 103~105℃烘干法;VS 采用 600℃烘干法.

4.2 试验结果

餐厨垃圾水解试验结果如表 4 所示.

表 4 不同粒径餐厨垃圾水解试验结果

Table 4 Experimental results of different granularity kitchen wastes							
有机物粒径 / mm	水解时间 / d	垃圾量 / g	挥发性有机物 / (g L ⁻¹)	有机物粒径 / mm	水解时间 / d	垃圾量 / g	挥发性有机物 / (g L ⁻¹)
10	1	201.2	22.38	40	1	200.8	22.79
	2	199.5	20.27		2	200.2	21.82
	3	200.8	18.37		3	201.8	20.72
	4	200.5	16.67		4	201.2	19.87
	5	202.3	15.76		5	200.6	17.95
	6	200.2	15.14		6	200.7	16.45
	7	200.4	14.71		7	200.9	15.80
	8	200.6	14.45		8	200.6	15.37
20	1	200.3	23.42	60	1	200.4	23.18
	2	201.4	21.86		2	200.1	22.42
	3	200.8	20.03		3	200.3	21.69
	4	200.6	18.31		4	201.5	20.86
	5	201.3	16.92		5	200.3	20.14
	6	200.4	15.82		6	201.2	18.34
	7	200.5	15.20		7	200.4	16.69
	8	200.8	14.83		8	200.3	15.77

不同粒径餐厨垃圾水解曲线如图 1 所示.

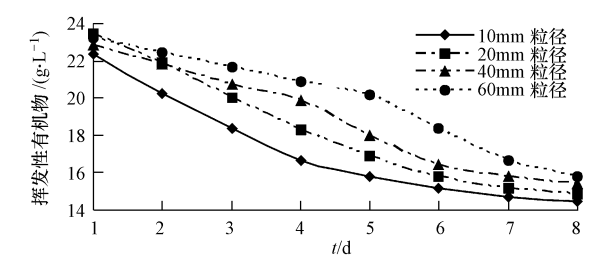


图 1 不同粒径餐厨垃圾水解曲线图

Fig 1 Hydrolysis graph of different granularity kitchen wastes

5 模型的应用与验证 (Application and verification)

5.1 扩散阻力系数的求解

从图 2 中可以看出,随着有机物粒径的不断增

大,其水解速率达到峰值所需的时间也越长.有机物粒径越小,这种趋势越不明显,水解曲线越趋于一级反应曲线.从水解曲线图上看,对于粒径 10mm 的餐厨垃圾,其水解曲线几乎不存在滞后曲线段,可认为其整个水解过程基本不受扩散作用限制,即扩散阻力系数 E 接近于 1;而其它粒径等级的餐厨垃圾水解曲线均存在滞后曲线段,可认为该滞后段为扩散作用控制段,因而可将这些扩散作用控制段数据点根据式 (1)应用图解法作拟合曲线,就能分别求出 20mm、40mm、60mm 粒径餐厨垃圾水解动力学参数 k'/E ,由于对于同种性质的有机物, k' 值基本相同,因此,通过与粒径 10mm 的餐厨垃圾的动力学参数 k'/E 相比较,就可求出不同粒径餐厨垃圾水解扩散阻力系数的大小.以下为各粒径等级的拟合曲线图.

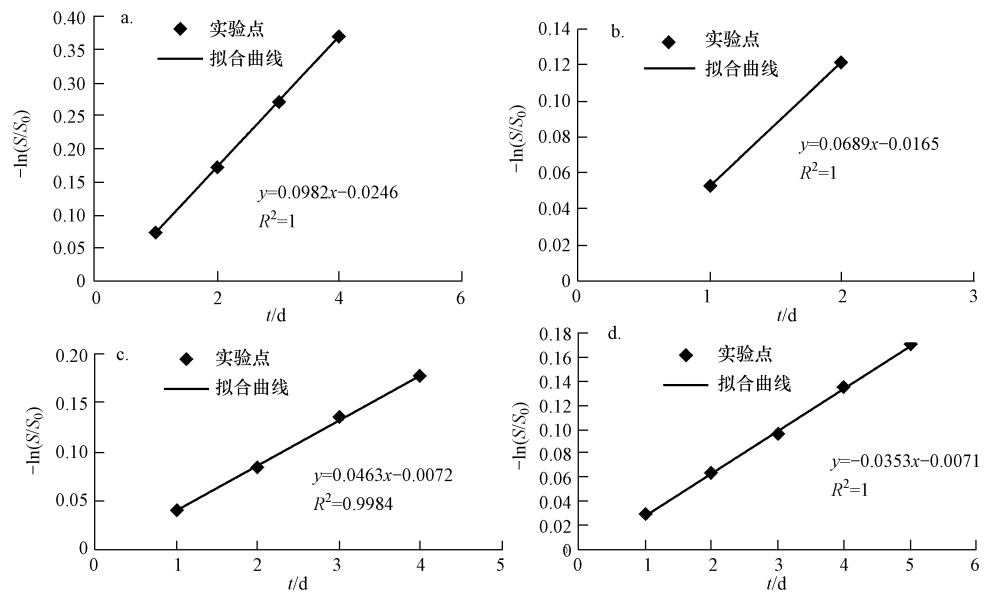


图 2 不同粒径有机颗粒水解常数图解图 (a 10mm 粒径; b 20mm 粒径; c 40mm 粒径; d 60mm 粒径)

Fig 2 Plot of hydrolytic constant of different particulates (a 10mm Particulate; b 20mm Particulate; c 40mm Particulate; d 60mm Particulate)

从图中可以看到,不同粒径的餐厨垃圾水解动力学参数 k'/E 分别为 0.0982、0.0689、0.0463、0.0353 d^{-1} , 由于粒径 10mm 粒径的餐厨垃圾水解过程几乎不受扩散作用控制,因此,可将 10mm 粒径的餐厨垃圾水解扩散阻力系数看作 1,通过各粒径等级水解动力学参数间的比较,可求得其余 3 个粒径等级的餐厨垃圾水解扩散阻力系数分别为 1.42、2.12、2.78. 这里需要特别解释的是,由于图 2b 是用于求解 20mm 餐厨垃圾滞后段的扩散阻力系数,但由于这一粒径范围的滞后期很短,只有 2d,因此只能得到 2d 的数据,而 2d 之后水解速率进入生化反应控制段,因此不宜用后面的数据进行回归.

进一步分析发现,如果将 20mm 粒径作为基准粒径等级,其余粒径与其的比值分别为 0.5、2、3.0,将该比值对应各粒径等级的扩散阻力系数作图 (图 3),其拟合曲线符合指数函数关系 E^{R/R_0} ,其中 R 代表有机物颗粒粒径; R_0 为基准粒径, E 为与基准

粒径餐厨垃圾对应的水解扩散阻力系数.

这也说明,随着有机颗粒粒径的不断变化,其扩散阻力系数的变化规律与粒径比值存在指数函数关系.餐厨垃圾的水解过程也是其有机颗粒粒径不断缩小的过程,因此,其扩散阻力系数也应随着水解过程的进行按指数函数规律变化.这样就可将 (1)、(2) 两式合并为统一的经验数学表达式 (3):

$$\frac{dS}{dt} = -k \left(\frac{S - S_0}{S_0} \right)^{\frac{2n-1}{n-1}} E^{\frac{R}{R_0}} \tag{3}$$

式中, R 代表有机物颗粒粒径; R_0 为基准粒径,理论上可任意选取,但为了研究方便,本文选 20mm 作为基准粒径; t 为水解进行时间; E 为与基准粒径餐厨垃圾对应的水解扩散阻力系数.由于按照刘国涛等 (2007) 的研究,圆柱形颗粒模型的拟合效果最好,因此可取 $n=2$ 上式将变为如下形式:

$$\frac{dS}{dt} = -k \left(\frac{S - S_0}{S_0} \right)^{\frac{3}{1}} E^{\frac{R}{R_0}} \tag{4}$$

5.2 模型的验证

对式 (4) 运用 VB 语言编程进行数值积分,计算出挥发性有机物随时间的预测值,将实测值和计算预测值对时间作图,试验数据选自文中前述试验数据.结果见图 4.从图中可以看出,模型基本能够反映出挥发性有机物质量浓度随时间的变化趋势.

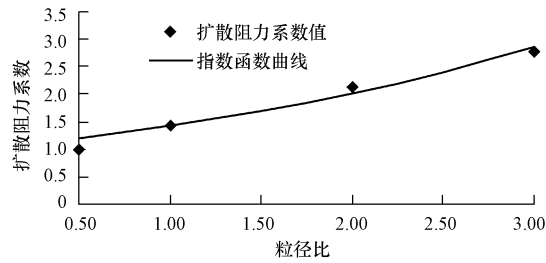


图 3 扩散阻力系数与粒径比的拟合曲线

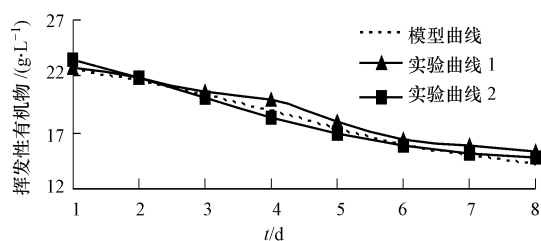


图 4 餐厨垃圾水解模型预测值与实测值

Fig. 4 Measured and predicted kitchen waste organic matter concentration

6 分析与讨论 (Analysis and discussion)

通过试验证实了扩散阻力对高固含量餐厨垃圾的水解速率存在影响,对于大粒径有机垃圾而言,其水解曲线均存在滞后段,且这种趋势随粒径的增大而明显,试验求得了不同粒径餐厨垃圾的扩散阻力系数分别为 1.42、2.12、2.78,相应的 k'/E 值为 0.0689、0.0463 和 0.0353 d^{-1} ,这也就是为什么文献报道的有机垃圾水解速率常数有一个变化范围 (0.01~0.2 d^{-1})。因为即便对于同一类型的有机垃圾而言,由于粒径的不同,其扩散限制作用不同,根据试验数据求得的水解速率常数仍然可能存在差异。

7 结论 (Conclusions)

1)通过试验证实了扩散作用是高固含量有机垃圾水解速率的主要影响因素,并由此建立了分段水解模型。

2)通过试验测出了 20mm、40mm、60mm 粒径等级的餐厨垃圾扩散阻力系数为 1.42、2.12、2.78,且扩散阻力系数与粒径比呈指数函数关系。

3)根据扩散阻力系数变化规律,分段模型可合并为统一的经验数学模型。经验证,合并的经验模型预测值与实验值基本一致,能够对餐厨垃圾水解趋势进行预测。

责任作者简介:张代钧(1963—),男,博士、教授,现任重庆大学环境科学系主任,从事废水生物脱氮除磷新理论与新技术、废水生物处理过程控制系统与仪表、环境规划与环境管理等方面的研究与开发。在国内学术外刊物发表论文 130 余篇。

参考文献 (References):

- Borja R, Martin A, Sanchez E, *et al*. 2005 Kinetic modeling of the hydrolysis acidogenic and methanogenic steps in the anaerobic digestion of two-phase olive pomace[J]. *Process Biochemistry*, 40: 1841—1847
- Eastman J A, Ferguson J F. 1981 Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion[J]. *JW at Poll Cont Fed* (53): 352—366
- Fang H P, Yu H. 2002 Mesophilic acidification of gelatinaceous waste water[J]. *Journal of Biotechnology*, 93(2): 99—108
- Kiely G, Tayfur G, Dolan C, *et al*. 1997. Physical and mathematical modeling of anaerobic digestion of organic wastes [J]. *Water Research* 31(3): 534—540
- 刘国涛,彭绪亚,龙腾锐,等. 2007. 有机垃圾序批式厌氧消化水解动力学模型研究[J]. *环境科学学报*, 27(7): 1228—1232
- Liu G T, Peng X Y, Long T R, *et al*. 2007. Improved hydrolysis kinetic model for batch anaerobic digestion of organic solid waste[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 27(7): 1228—1232 (in Chinese)
- Palmowski L M, Muller J J. 2000 Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion[J]. *Water Science and Technology*, 41(3): 155—162
- Rao M S, Singh S P. 2004 Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield organic loading relationships for process optimization[J]. *Bioresour Technology*, 95: 173—185
- Song Y C, Kwon S I, Woo J H. 2004. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge[J]. *Water Research* 38: 1653—1662
- Valentini A, Ganti G, Rozzi A, *et al*. 1997 Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach [J]. *Water Science and Technology*, 36(6-7): 239—246
- Vavilin V A, Rytov S V, Lokshina L Y A. 1996. Description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter[J]. *Bioresour Technology*, 56: 229—237
- 许保玖,龙腾锐. 2000. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京:高等教育出版社. 65—69
- Xun B J, Long T R. 2000 Contemporary Principles of Water and Wastewater Treatment[M]. Beijing: Higher Education Press. 65—69 (in Chinese)
- Yu H Q, Fang H P. 2003. Acidogenic of gelatine-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor influence of pH and temperature[J]. *Water Research* 37(1): 55—66