

고농도 황산염을 함유한 폐수의 혐기성 처리시 메탄균의 효율 향상을 위한 연구

Improvement of Methanogenic activity in the Anaerobic Treatment of Wastewater with High Sulfate

신항식* · 오세은**

Shin, Hang Sik · Oh, Sae Eun

Abstract

UASB reactor was operated for treating wastewater containing high sulfate to assess their performance, competition between sulfate-reducing bacteria (SRB) and methane-producing bacteria (MPB), and the change in the characteristics of microbial granules according to change of hydraulic retention time (HRT) in the reactor. The reactor was fed with a synthetic moderate strength wastes (glucose, 2000 mgCOD/l) containing high sulfate (2400 mgSO₄²⁻/l).

The organic loading rate (OLR) ranged from 1.5 to 3.0 gCOD/l.d as HRT maintained 15 to 30 hrs in the stage I. The COD removal efficiency was between 80 to 92%. During this period, methane yield rapidly decreased from 0.3 to 0.1 l CH₄/gCODremoved. While sulfide concentration in the effluent increased from 80 to 200 mgS/l. This indicates that SRB becomes dominant over MPB at a relatively long HRT in the excess sulfate. When OLR of reactor maintained from 5 to 8 gCOD/l.d in the stage II, methane yield increased from 0.1 to 0.17 l CH₄/gCODremoved regardless of decrease of COD removal efficiency. This indicates that SRB is more sensitive to the change of a short HRT than MPB.

In the competition between SRB and MPB, about 30% of the removed COD was utilized by SRB at HRT of 30 hrs during the start-up period, while about 73% was used by SRB at HRT of 15hrs at the final step of second experimental stage. Whereas after shock exposure of OLR about 62% was utilized by SRB at HRT of 5hrs. It indicates that SRB is strongly suppressed by the wash-out of significant dispersed SRB since a large electron flow is distributed to the MPB.

In addition, the granulation in the presence of high sulfate is unfavoured at a long HRT because of substrate transport limitations into MPB like Methanotrix spp. which is an important factor in the composition of the granules. Accordingly, granule sizes in the UASB reactor decreased with time due to weak network frame of granules by the decreased activity of MPB.

1. 서 론

지난 수십년 동안 혐기성처리 시스템은 UASB(Uplow Anaerobic Sludge Blanket)나 AF(Anaerobic Filter)와 같은 고율혐기성 공법이 개발된 이후 다양한 도시 및 산업폐수에 광범위하게 이용되고 있다. 이러한 형태의 반응조에 있어서 혐기성균은 모래, 플라스틱과 같은 불활성물질에 부착하거나 박테리아 자신의 자발적인 응집과정을 통하여 응집된다.1,2) 따라서 혐기성 반응조내에는 혐기성 미생물의 고형화에 의해 미생물의 농도는 높게되고, 결과적으로 높은 유기 부하율의 적용이 가능하게 되었다.

폐프/종이, 식용유, 발효, 양분, 화학공정 및 피혁공정으로부터 발생하는 산업폐수에는 고농도의 황산염 및 황화물을 포함하고 있다. 황산염을 포함한 폐수의 혐기성 처리시 유기물의 혐기성 분해과정 중 최종단계로 황산염 환원과 메탄화가 일어나는 것으로 알려져 있다. 폐수내 황산염의 존재는 서로 다른 종의 박테리아 사이에 경쟁을 초래한다. 초산과 수소에 대해서는 황환원균이 메탄균과 경쟁을 하고 프로피온산이나 뷰티산과 같은 기질에 대해서는 황환원균이 초산균과 기질경쟁을 한다. 서로 다른 종 사이의 경쟁결과는 메탄화와 황산염 환원에 의해 제거된 기질의 양을 결정할 수 있다. 동역학 뿐 아니라 열역학적 자료에서도 황환원균이 메탄균이나 초산균보다 장점을 나타내고 있다.3) 결과적으로 충분한 황산염을 포함하는 폐수의 경우, 이론적으로 볼 때 황산염 환원이 혐기성 분해과정의 주요한 최종단계일 것이다.

황화물의 생성은 고농도 황산염을 포함한 폐수를 혐기성 방법으로 처리할 때 주요한 관심이 되어왔다. 특히 황화물은 반응조내 존재하는 메탄균에 영향을 미쳐 결과적으로 메탄형성

에 저해를 주는 것으로 보고 되고 있다.4,5) 일반적으로 메탄화의 저해작용은 황환원균과의 기질경쟁 및 용존성 황화물에 의한 세포기능의 직접적인 저해등을 들 수 있다.6) 그러므로 반응조로부터 메탄균의 저해는 메탄가스의 생산억제에 의한 경제적 손실 뿐 아니라 고농도 황화물에 의한 유출수질의 악화등을 들 수 있다. 하지만 지금까지의 연구에서는 고농도 황산염을 포함하는 폐수의 황환원균에 의한 황산염의 환원을 억제할 수 있는 연구들이 거의 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 고농도 황산염을 함유한 다양한 산업폐수를 UASB와 같은 고율혐기성 반응조의 적용성을 확대하기 위하여 황환원균의 활성을 선택적으로 억제할 수 있는 가능성을 평가하였다. 또한 황환원균과 메탄균에 의한 유기물의 이용에 대한 경쟁관계 및 입상슬러지의 특성등에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험실 UASB 반응조는 Fig. 1에 표시되어 있다. 반응조는 액체 유효용량 2L(높이 32cm, 내부직경 9cm)인 아크릴 원통으로 제작하였고, 외부와의 공기 유출입이 없도록 완전히 밀폐되어 있다. 반응조는 35°C 항온조에 설치되었으며, 유입수의 변질을 방지하기 위하여 4°C시의 냉장고에서 보관 하

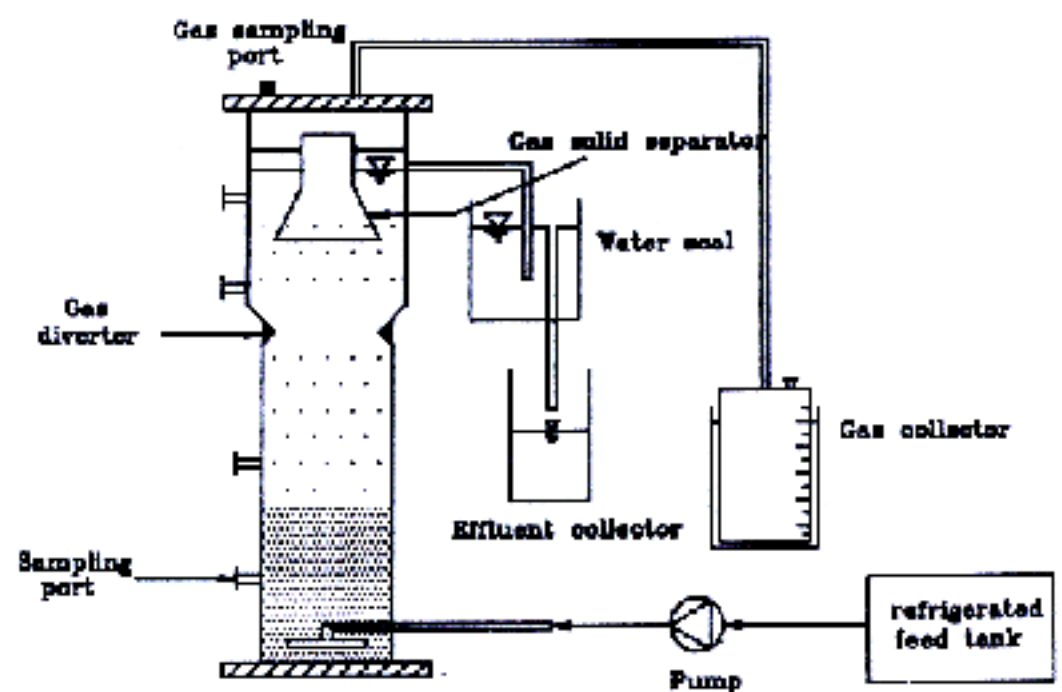


Fig. 1. UASB 반응조의 처리시스템

* 한국과학기술원 토목공학과 교수

** 한국과학기술원 토목공학과 박사과정

였다. 반응조로부터 발생하는 가스는 황산을 첨가한 포화 소금용액을 이용한 수위변동식 포집장치를 이용하여 정량화 하였다. 유출수는 UASB 반응조의 침전지 하부로부터 채취하여 분석하였다.

2.2 실험재료

반응조에 투입된 슬러지는 D 맥주공정 폐수에서 적용된 입상슬러지 80%와 T 하수처리장에서 채취한 소화슬러지 20%를 잘 혼합한 후 사용하였으며, 반응조 투입 후 약 5일간 반응조의 온도 및 환경에 적응 하도록 기질을 첨가하지 않은채 항온조에 정치 시켰다. 반응조에 투입된 슬러지의 농도는 16g/VSS이었으며, 초기부하율 0.09g COD/gVSS.d에서 운전하였다. 한편 소화 하수 슬러지에는 다량의 혐잡물들이 포함되어 있으므로 슬러지를 반응조에 투입하기 전에 망사를 이용하여 혐잡물을 제거하였다.

본 연구에 사용된 기질은 연구결과 해석을 보다 명확하게 하기 위하여 실험 폐수 대신에 조성이 균일한 인공기질을 사용하였다. 인공기질로는 탄소원으로서는 글루코스를 이용하여 COD 2000mg/l로 하였으며, 영양물질 및 미량원소의 조성은 다음과 같다(mg/l): NH₄Cl, 0.53; CaCl₂ · 2H₂O, 0.075; MgCl₂ · 6H₂O, 0.1; FeCl₂ · 4H₂O, 0.02; MnCl₂ · 4H₂O, 0.5; H₃BO₃, 0.05; ZnCl₂, 0.05; CuCl₂, 0.03; NaMo₄ · 4H₂O, 0.01; CoCl₂ · 6H₂O, 0.5; NiCl₂ · 6H₂O, 0.05; Na₂SeO₃, 0.05. 유입수의 pH는 NaHCO₃를 이용 하여 6.8±0.2를 유지하였다. 한편 유입수내에 고농도 황산염을 유지하기 위하여 Na₂SO₄를 이용하여 COD/SO₄²⁻를 0.8로 하였다.

2.3 실험방법

Table 1은 전 실험동안 UASB 반응조의 운전 조건을 나타내고 있다. UASB 반응조의 수리학적 체류시간에 따른 처리도, 황환원균과 메탄균 사이의 경쟁, 입상슬러지의 특성등을 평가하기 위하여 반응조를 각각 I단계(0-155일)와 II단계(155-210일)로 구분하였으며, I단계 및

Table 1. 실험 조건

Stage No.	I	II
Exp. periods(days)	0-15	155-210
COD/SO ₄	0.8	0.8
HRT(hrs)	15-30	5-8
OLR(gCOD/l.d)	1.5-3.0	5-8

*HRT: 수리학적 체류시간, OLR: 유기부하량

II단계에서의 수리학적 체류시간은 각각 15-30 및 5-8 시간을 적용하였다.

2.4 슬러지 활성실험

반응조에 체류하는 슬러지의 메탄균과 황환원균의 활성을 측정하기 위하여 연속 운전기간 중 일정한 시간별로 슬러지를 채취하여 회분식 실험을 수행하였다. 이용기질로는 초산, 프로피온산, 뷰티산(COD 기준으로 1:1:1)의 혼합물을 이용하였으며, 영양물질 및 미량원소는 Huser 등⁷⁾에 의해 제시된 방법을 이용하였다. 실험은 500 ml serum bottle를 이용하였다. 기질의 농도는 COD 2g/l이었으며, 황산염 존재 시에는 4g SO₄²⁻/l.d를 serum bottle에 첨가하였다. 활성실험동안 반응조에 투입된 슬러지의 농도는 1.2gVSS/l이었다. Serum bottle는 35°C의 shaker에서 운전하였으며 pH 7.0을 유지하였다. 슬러지 활성은 기질의 농도, 황산염의 농도, 황화물의 농도와 메탄생산량에 의해 평가되었다.

2.5 분석방법

UASB 반응조 시료는 침전부의 시료채취구에서 채취하였다. 가스발생은 매일 측정하였고, COD, TSS, VSS, 황산염, 황화물 및 가스성분은 2-3일 간격으로 측정하였다. 가스조성은 Porapak Q 칼럼(80/100mesh)을 이용하여 column 50°C, injector 80°C, detector 90°C에서 운반기체(He) 유속 30ml/min의 조건에서 분석하였다(Gow-Mac, 5860).

반응조 운전에 따른 슬러지의 입경분포를 조사하기 위하여 체 분석방법을 이용하였으며 입상슬러지가 분석과정중 파쇄되지않고 원형 그

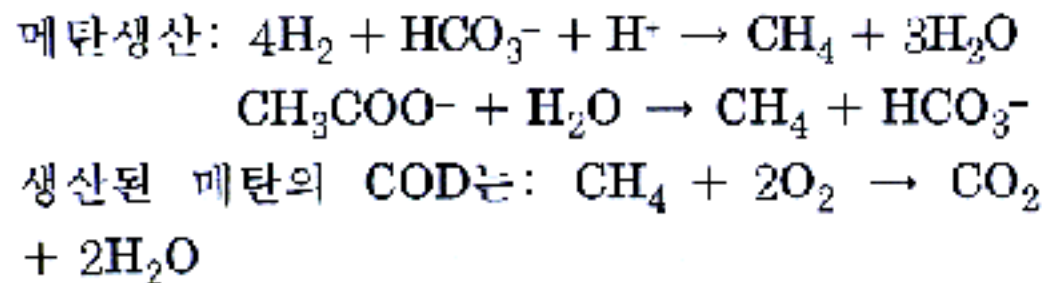
대로의 성질을 유지하도록 35°C의 수조에서 실시하였다.

유출수의 COD는 황화물에 의한 방해를 제거하기 위해 시료에 1-2 방울의 황산을 첨가하여 용액을 산성으로 만든 다음 질소가스로 flushing한 후 측정하였다. 황산염은 turbidimetric 방법으로, 황화물은 titrimetic 방법으로 측정하였으며 이의 모든 측정은 Standard Methods⁸⁾를 이용하였다.

2.6 황환원균과 메탄균에 의해 이용된 기질의 계산

황산염을 포함하는 폐수를 혐기성 방법으로 처리할 때 기질전자는 SRB와 MPB에 의해 이용된다.⁷⁾

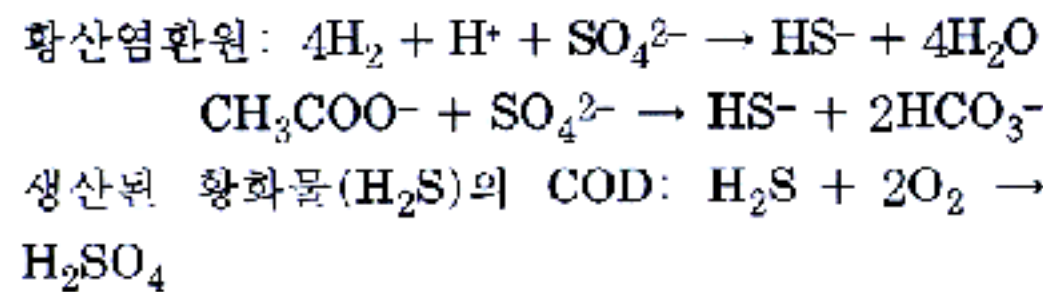
MPB에 의한 이용율



그러므로 생산된 1몰의 메탄 = 2몰의 COD = 64g의 COD.

MPB에 의한 전자흐름 = 생산된 메탄의 몰수 × 64g = A

SRB에 의한 이용율



그러므로 환원된 1몰의 SO₄²⁻ ≡ 생산된 1몰의 H₂S ≡ 2 몰의 COD ≡ 64g의 COD

SRB에 의한 전자흐름 = 환원된 황산염의 몰수 × 64g = B

따라서:

MPB에 의한 전자흐름 = $[A/(A + B)] \times 100$

SRB에 의한 전자흐름 = $[B/(A + B)] \times 100$

3. 결과 및 고찰

3.1 UASB 반응조의 처리도

Fig. 2는 전 실험기간 동안 COD 제거율과

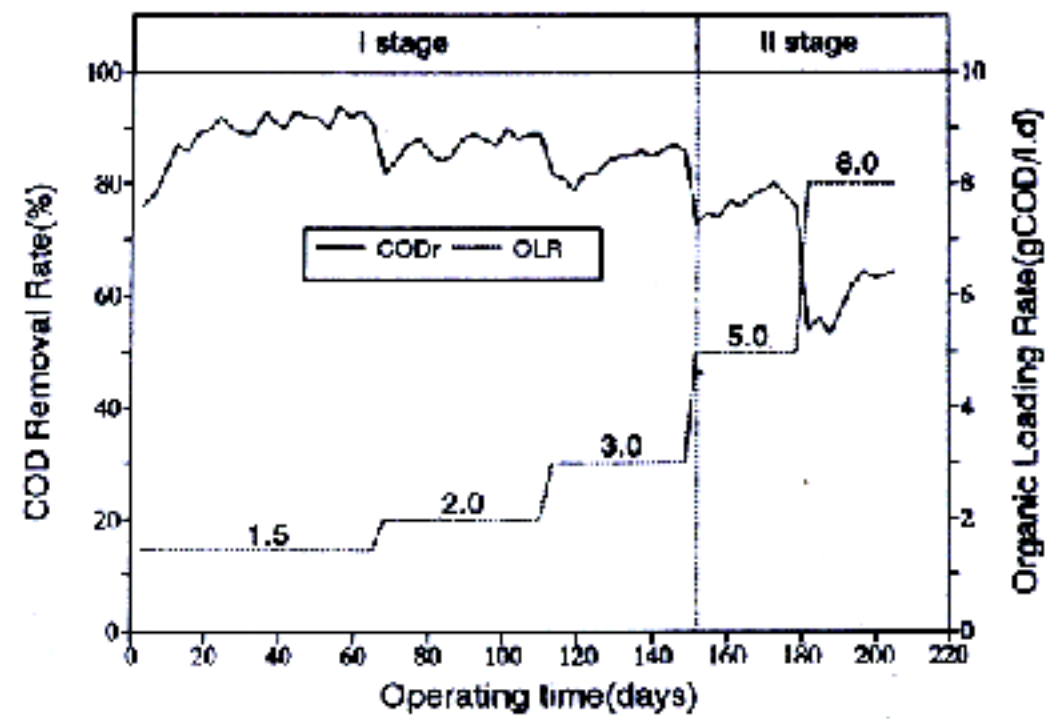


Fig. 2. COD 제거율과 유기부하량

유기부하량과의 관계를 나타내고 있다. 운전시작 후 155일 동안 유기부하량은 1.5에서 3 gCOD/l.d.까지 단계적으로 증가되었다. 이 기간 동안 반응조의 COD 제거율은 유기부하량 증가에도 불구하고 85% 이상의 높은 효율을 보였다. 한편 운전 155-180일 동안 유기부하량을 5.0gCOD/l.d로 증가하였는데 초기에 COD 제거율은 급격한 유기물 증가로 일시적인 하락을 보였으나 곧 회복되어 약 75% 이상의 제거효율을 보였다. 운전 180일 이후 반응조의 유기부하량을 8gCOD/l.d까지 증가시 COD 제거율은 60%까지 감소 되었다.

Fig. 3은 전 실험기간 동안 발생된 메탄 수율의 변화와 수리학적 체류시간과의 관계를 보여 주고 있다. 운전초기부터 155일 동안 수리학적 체류시간은 30시간에서 15시간으로 단축되었으며, 이 기간 동안 메탄수율은 초기 0.3에서

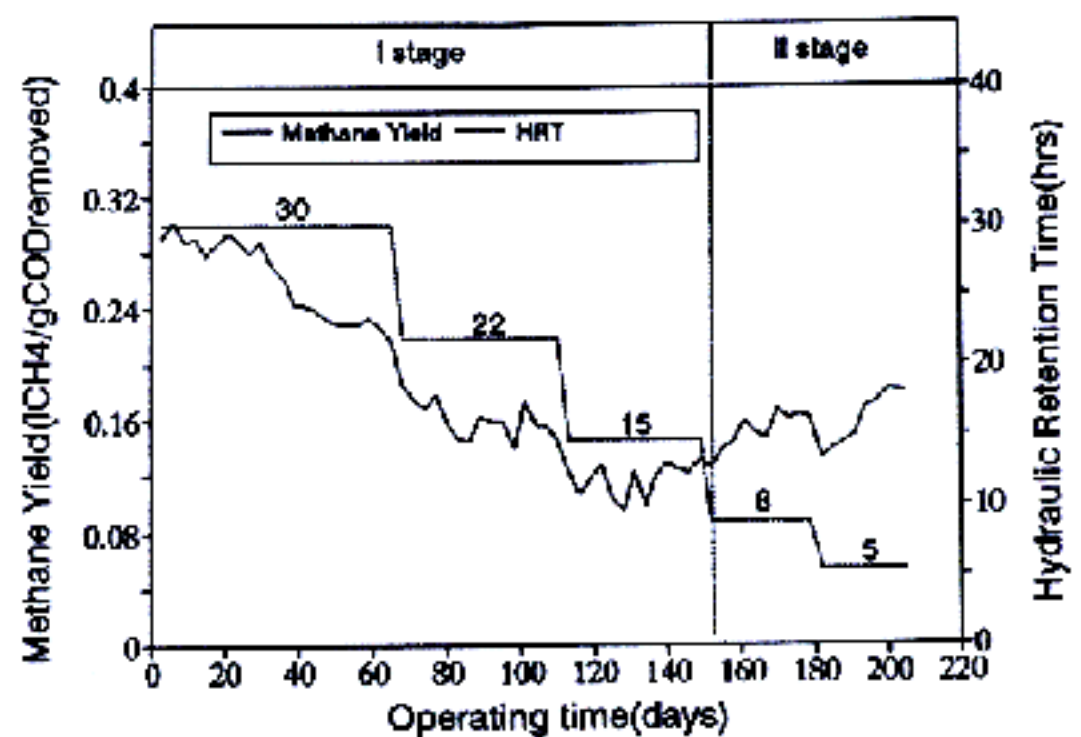


Fig. 3. 메탄수율과 수리학적 체류시간

0.1lCH₄/gCODremoved로 감소되었다. 즉, 유입수의 높은 황산염은 반응조내에서 메탄수율을 감소시키는 원인으로 작용한다. 이러한 현상은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 운전이 진행됨에 따라 황산염 환원에 의해 대부분의 전자가 황환원균으로 이동됨으로서 황화물의 농도가 증가되며, 상대적으로 기질의 메탄화 작용이 억제되었다. 반면 수리학적 체류시간을 5-8시간으로 유지가 된 II단계(155-210일)에서는 I단계와는 정반대 현상이 일어났다. 메탄수율은 155일경 0.12에서 실험종료시 0.18lCH₄/gCODremoved로 유기부하량의 증가와 COD 제거효율의 감소에도 불구하고 서서히 증가되었다. 더욱이 이 기간 동안 급격한 수리학적 체류시간의 단축으로 반응조로부터 다량의 슬러지가 유실되었다(Fig. 5). 이는 상대적으로

긴 수리학적 체류시간에서는 COD에 대한 황환원균과 메탄균 사이의 경쟁에 대하여 분명히 황환원균이 유리하지만, 짧은 수리학적 체류시간에서는 메탄균이 황환원균보다 더 우세하다고 볼 수 있다.

3.2 황환원균과 메탄균사이의 경쟁

Table 2는 전 실험 기간 동안 반응조의 COD 물질수지를 요약하였다. 반응조를 떠나는 COD 양은 유출수내 COD, 메탄으로 전환된 COD(CH₄-COD)와 황산염 환원에 이용된 COD(Δ SO₄-COD)등으로 구분할 수 있다. Table 2에 의하면, 제거된 COD에 대한 황환원균과 메탄균 사이의 기질이용분포를 보면, 30시간의 수리학적 체류시간에서 황환원균은 40%로 이용되나 1단계말인 15시간의 수리학적 체류시간에서는 73%로 증가되었다. 이는 고농도 황산염 농도의 존재시 운전결과에 따라 황환원균이 메탄균보다 더 우점종으로 전환됨을 의미한다. 황환원균과 메탄균 사이의 이용 가능한 전자 공여체의 경쟁에 관한 동역학 상수에 따르면, Table 3에서와 같이 황환원균이 메탄균에 대해 주요 메탄 전구물질인 수소와 초산에 대하여 더 높은 친화력(K_m)을 갖고 있음을 알 수 있다.9,10)

반응조의 수리학적 체류시간을 더욱 단축시킨 II단계에서의 연구결과에 따르면 수리학적 체류시간을 8시간과 5시간에서 제거된 COD 중 각각 65%와 61%가 황환원균에 의해 이용되었다. 이는 I단계에서의 결과와 정 반대의 결과를 보이고 있다. 즉, 짧은 수리학적 체류시간에서 황환원균과 메탄균에 의해 제거된 COD는 미생물 활성측면에서 볼 때 분명히 메탄균이 황환원균보다 점차 유리하게 진행됨을 알 수 있다. 비슷한 연구결과로서 Schonheit 등11)에 의하면 황환원균은 메탄균보다 초산에 대하여 더 높은 친화력을 지니고 있으며, 초산이 제한된 조건하에서 황환원균이 메탄균보다 더 우세하다고 하였으나, 반대로 Isa 등12)에 의하면 높은 부하로 연속적으로 운전된 혐기성 여상에서 황환원균에 이용된 초산은 단지 15%에

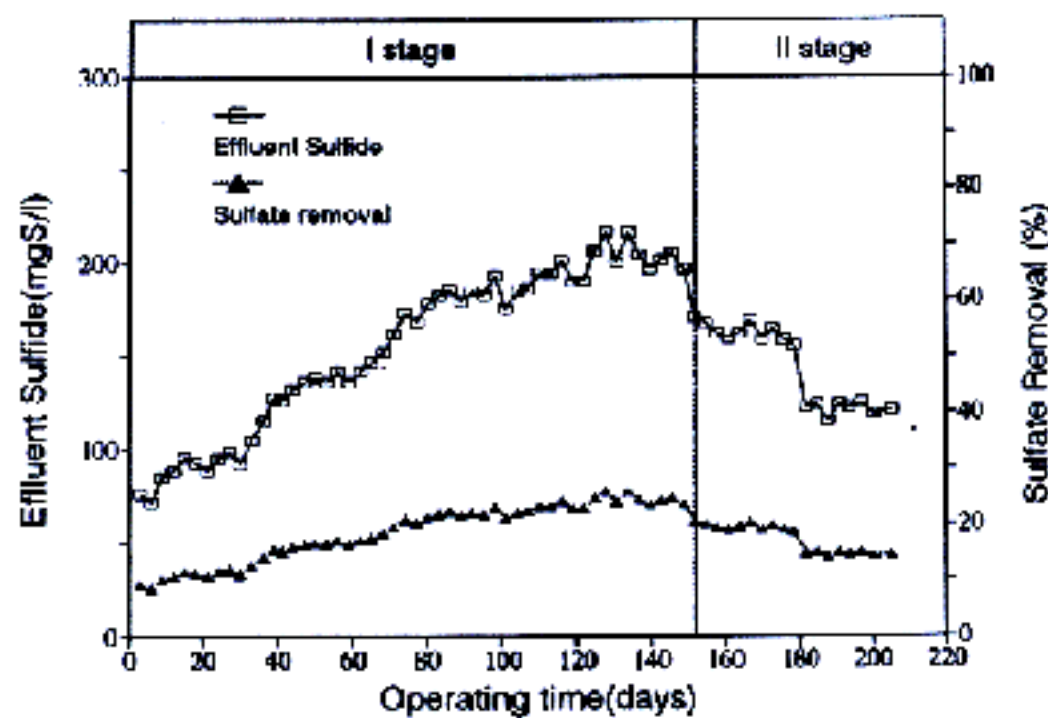


Fig. 4. 운전기간동안 용존성 황화물 농도의 변화

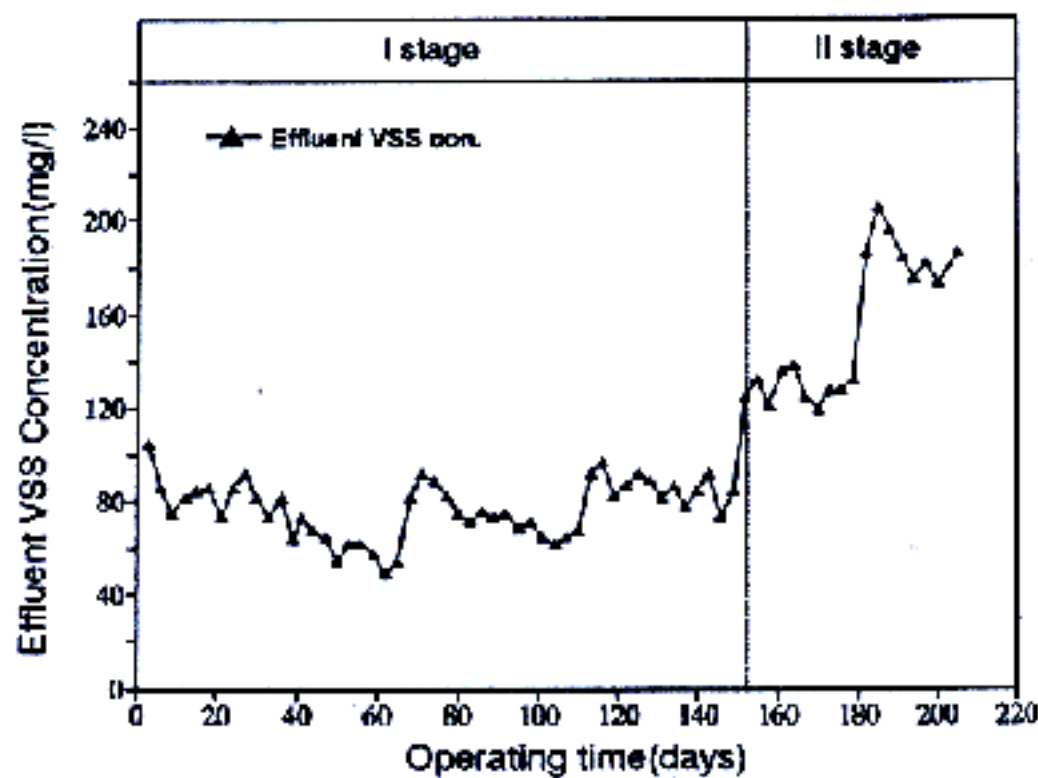


Fig. 5. 운전기간동안 반응조 유출수의 VSS농도 변화

Table 2. 황환원균과 메탄균에 의해 이용된 COD물질수지

Stage No.	HRT (hrs)	CODload (g)	COD/SO ₄ (g)	Effl.-COD (g)	CH ₄ -COD(g)	△SO ₄ -COD(g)	Recovery Electroflow(%)		
							(%)	SRB	MPB
I	30	3.2	0.8	0.4(13)	1.5(46)	1.0(31)	2.9(90)	40	60
	22	4.4	0.8	0.3(7)	1.4(32)	2.3(52)	4.0(91)	62	38
	15	6.6	0.8	1.0(20)	1.3(20)	3.6(54)	5.9(89)	73	27
II	9	11.0	0.8	2.3(21)	2.7(21)	5.0(44)	10(90)	65	35
	5	17.6	0.8	6.7(38)	3.7(21)	5.8(33)	16.2(92)	61	39

1) 값은 각각의 수리학적 체류시간에서의 평균값

Table 3. 황환원균과 메탄균의 초산과 수소에 대한 동역학 상수

Bacteria	Substrate	Km(mM)	Vmax(mM/g.d)
SRB	Acetate	0.2	74
	Hydrogen	0.001	112
MPB	Acetate	3.0	45
	Hydrogen	0.0006	123

Table 4. 운전경과에 따른 슬러지의 활성(gCOD/gVSS.d)변화

Time(day)	System	Total	Methanogen	Sulfidogen
80	+Sulfate	1.01	0.36	0.65
	-Sulfate	0.52	0.52	
140	+Sulfate	0.92	0.28	0.64
	-Sulfate	0.46	0.46	
200	+Sulfate	0.78	0.30	0.48
	-Sulfate	0.54	0.54	

*+황산염의 존재시: -황산염의 부재시

불과한 반면, 초산의 85%는 메탄으로 전환되었다고 보고하고 있다.

한편 Table 4는 연속 운전기간 중 반응조로부터 채취한 슬러지를 회분식 반응조를 이용하여 반응조내 체류한 슬러지의 활성을 측정하여 결과를 보이 주고있다. 이 연구결과에 의하면 I 단계(80, 140일)에서의 메탄균 활성은 황산염의 유, 무에 관계없이 감소되는 추세를 보이고 있다. 한편 II단계 말(200일)에 측정된 회분식 실험결과는 높은 유기부하로 인한 미생물의 저해로 전체적인 활성이 I단계에 비해 감소

되었으나, 메탄균의 활성반은 황환원균에 비해 약간 증가되는 경향을 보이고 있다. 이는 연속운전을 통해 얻은 결과와도 일치한다(Table 2). 따라서 본 연구로부터 얻은 결과를 종합하여 볼 때 수리학적 체류시간의 감소로 인해 유실된 미생물은 메탄균보다는 오히려 황환원균에서 과도하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 한편 Isa 등¹³⁾에 의하면 고율 혐기성 반응조에서 황환원균은 메탄균에 비해 담체에 부착되거나 미생물 자체의 응집력이 부족하므로 보다 많은 황환원균이 메탄균에 비해 반응조로부터

유실된다고 보고 하고 있다.

따라서 본 연구에서 알 수 있듯이 메탄화를 향상 시킬수 있는 방법은 첫째 짧은 수리학적 체류시간에 의해 반응조의 유기부하량을 높이므로서 메탄균이 기질에 대한 제한을 받지 않도록 하여야 하며, 다른 한편 수리학적 체류시간을 짧게 유지시켜 반응조로부터 황환원균이 유실되도록 하여 상대적으로 메탄균이 반응조내에 우점종 되도록 하여야 한다.

3.3 슬러지 특성

Fig. 6는 반응조 하부로부터 채취한 입상슬러지의 입경 크기 분포를 보여주고 있다. 반응조에 투입된 초기 입상슬러지의 입경이 대부분 운전경과에 따라 감소되고 있다. 그러나 높은 유기부하를 적용한 II단계에서는 I단계와는 다른 결과를 얻었다. 즉 메탄균의 활성증가로 반응조내 입경이 커지면서 점차 안정화되는 것을 볼 수 있다. 이는 앞절에서 설명한 바와 같이 메탄균의 성장율과 황환원균을 포함한 분산 박테리아의 유실과 관련이 있다. 일반적으로 네탄시스템에서 형성된 입상슬러지의 강도는 고농도 황산염을 포함한 폐수를 처리하는 시스템에서 형성된 입상슬러지 보다 강하며, 또한 훨씬 안정된 입상슬러지를 형성한다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ 한편 수리학적 부하율, 가스부하율, 메탄생성도 또한 입상화의 주요한 역할을 하는 것으로 알려지고 있다.¹⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 고농도 황산염을 포함한 폐수를 처리하기 위하여 초기에 활성이 대단히 좋은 입상슬러지를 이용하였으며 운전경과에 따라 입상슬러지의 크기에 많은 변화를 관찰할 수 있었다. I단계 즉 긴 수리학적 체류시간에서는 기질의 대부분이 메탄균 보다는 황환원균에 의해 이용됨으로서 메탄활성의 감소 및 황산염 환원의 증가를 초래함으로써 입상을 구성하고 있던 *Methanothrix spp.*가 입상슬러지 표면으로부터 이탈되어 입상의 크기가 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 반면 높은 상향류식 속도를 동반한 짧은 수리학적 체류시간에서는 분명히 황환원균을 포함한 분산미생물의 유실과 메탄균

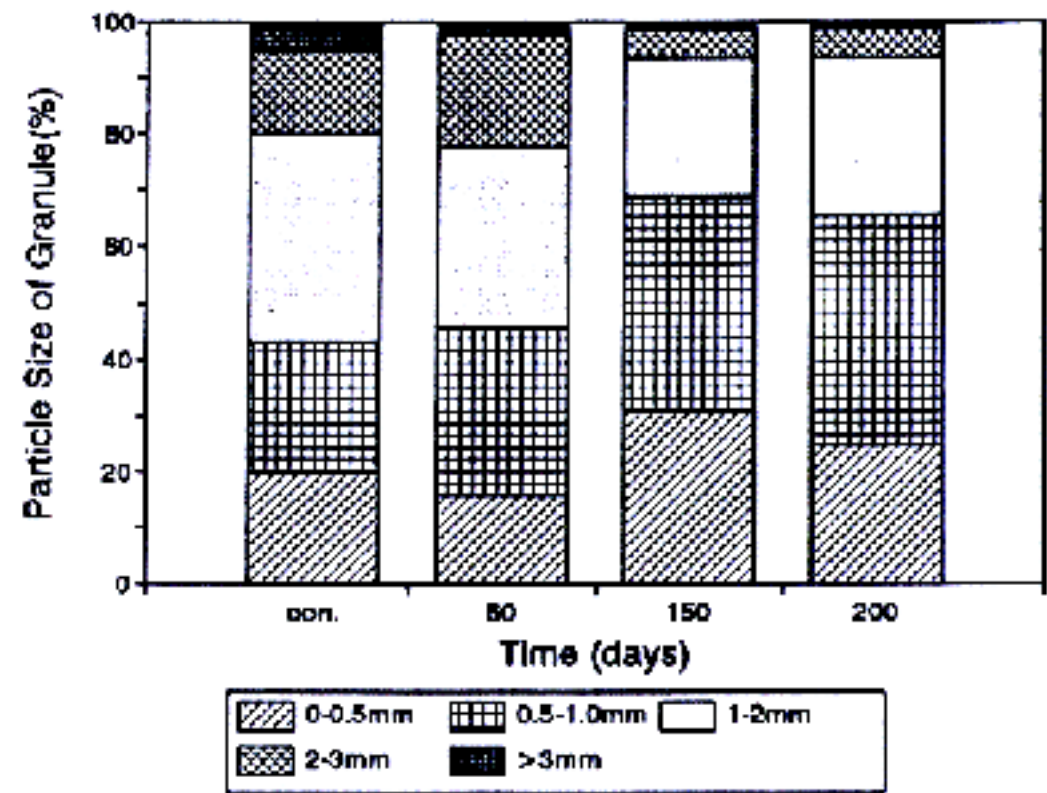


Fig. 6. 반응조내 입경크기의 분포

의 활성증가로 입상의 크기가 점차 안정화되는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

고농도 황산염(2500mgSO₄/l)을 포함한 중간 강도(2000mgCOD/l)의 폐수를 처리하는 UASB 반응조를 210일 동안 수리학적 체류시간 5-30 시간과 유기부하량 1.5-8.0g COD/l.d에서 운전한 결과는 다음과 같다.

1. 수리학적 체류시간을 15시간까지 단축하여도, COD는 85% 이상의 높은 제거효율을 보였으나 수리학적 체류시간을 5시간까지 단축하였을 때는 60%까지 감소되었다. 한편 메탄수율은 초기 0.3에서 1단계말(155일)에서는 0.1lCH₄/gCOD_{removed}로 감소되었다. 반면 수리학적 체류시간이 5-8시간일 때 메탄수율은 0.18lCH₄/gCOD_{removed}로 증가 되었다.

2. 메탄화를 향상 시킬수 있는 방법으로는 짧은 수리학적 체류시간에 의해 반응조의 유기부하량을 높이므로서 메탄균이 기질에 대한 제한을 받지 않도록 하여야 하며, 다른 한편 수리학적 체류시간을 짧게 유지시켜 반응조로부터 황환원균이 유실되도록 하여 상대적으로 메탄균이 반응조내에 우점종 되도록 하여야 한다.

3. 고농도 황산염 존재시 입경크기는 긴 수리학적 체류시간에서는 대부분의 기질이 메탄균 보다는 황환원균에 의해 황산염의 환원에

이용됨으로서 입상을 구성하고 있는 *Methanothrix* spp.와 같은 메탄균의 활성감소로 입상의 격자 구조를 약화시키기 때문에 시킨에 따라 감소 되었다. 반면 짧은 수리학적 체류시간에서 황환원반을 포함한 분산미생물의 유실과 메탄균의 활성증가로 입상의 크기가 점차 안정화되었다.

참고문헌

1. Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. W., Koster, I. W., Wiegant, W. M., de Zeeuw, W. J., Rinzema, A., Grin, P. C., Roersma, R. E. and Hobma, S. W., "High-Rate Anaerobic Wastewater Treatment Using the UASB Reactor Under a Wide Range of Temperature Condition", *Biotech. Genet. Eng. Rev.*, Vol. 2, p.253, 1984.
2. de Zeeuw, W., "Granular Sludge in UASB Reactors", *Proceedings of the GASMAT workshop* eds G. Lettinga, A. J. B. Zehnder, J. T. C. Grotenhuis and L. W. Hulshoff Pol, Lunteren Netherlands, p.132, 1988.
3. Rinzema, A. and Lettinga, G., "Anaerobic Treatment of Sulfate Containing Waste Water", *In Biotreatment System*, Vol. III, pp. 65-109, (1988).
4. Koster, I. W., Rinzema, A., DeVegt, A. L. and Lettinga, G., "Sulfide Inhibition of the Methanogenic Activity of Granular Sludge at Various pH Levels", *Wat. Res.*, Vol. 20, pp.1561-1567, 1986.
5. Parkin, G. F., Lynch, N. L., Kuo, W. C., Van Kueren, E. L. and Bhattacharay, S. K., "Interaction Between Sulfate Reducers and Methanogens Fed Acetate and Propionate", *J. WPCF*, Vol. 62, p. 780, 1990.
6. Anderson, G. K., Donnelly, T. and McKeown, K. J., "Identification and Control of Inhibition in Anaerobic Treatment of Industrial Wastewater", *Proc. Biochem.*, Vol. 17, pp. 28-32, 1982.
7. Visser, A., Gao, Y. and Lettinga, G., "Effects of Short-Term Temperature Increases on the Mesophilic Anaerobic Breakdown of Sulfate Containing Synthetic Wastewater", *Wat. Res.*, Vol. 27, No. 4, pp. 541-550, 1993.
8. APHA, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 16th edn. American Public Health Association, Washington, DC., 1987.
9. Abram, J. W. and Nedwell D. B., "Inhibition of Methanogenesis by Sulfate Reducing Bacteria Competing for Transferred Hydrogen", *Arch. Microbiol.*, Vol. 117, pp. 89-72, 1978.
10. Kristjansson, J. K., Schonheit, P. and Thauer, R. K., "Different K_s Values for Hydrogen of Methanogenic Bacteria and Sulfate Reducing Bacteria : an Explanation for the Apparent Inhibition of Mthanogenesis by Sulfate", *Arch. Microbiol.*, Vol. 131, pp. 278-282, 1982.
11. Schoheit, P., Kristjansson, J. K. and Thauer, R. K., "Kinetic Mechanism for the Ability of Sulfate Reducers to Out-compete Methanogens for Acetate", *Arch. Microbiol.* Vol. 132, pp. 285-288, 1982.
12. Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstrate, W., "Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anaerobic Digestion: Technical Aspects", *Appl. Envir. Microbiol.* Vol. 51, pp. 572-579, 1986a.
13. Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstraete, W., "Sulphate Reduction Relative to Methane Production in High Rate Anaerobic Digestion: Microbiological Aspects", *Appl. Envir. Microbiol.*, Vol. 51, pp. 580-587, 1986b.
14. Alibhai, K. R. K. and Foster, C. F., "An Examination of the Granulation Process in UASB Reactor", *Environ. Technol. Lett.*, Vol. 7, pp. 193-200, 1986b.
15. Alphenaar, P. A., Visser, A. and Lettinga, G., "The Effect of Liquid Upflow Velocity and Hydraulic Retention Time on Granulation in UASB Reactors Treating Wastewater with a High Sulfate Content", *Bioresource Technology*, Vol. 43, pp. 249-258, 1993.