

EGSB 厌氧发酵垃圾渗滤液制氢的启动特性研究

刘强, 许惠, 李蜜, 徐质轶, 钱光人

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要:利用厌氧膨胀颗粒污泥床(EGSB),对生活垃圾堆肥厂初期渗滤液的厌氧生物发酵制氢启动特性进行了研究,探讨了反应器对渗滤液中 COD、总氮、总磷的去除效果和产氢能力.结果表明在中温 $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,有机负荷 $1.4 \sim 16.7 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$,pH 为 $5.0 \sim 5.5$ 的条件下,经过20 d的适应期后,EGSB反应器可以实现连续稳定产氢.在水力停留时间为30 h,液体上升流速为 3.0 m/h 的稳定运行阶段,最高产氢率为 $1460 \text{ mL}/(\text{L}\cdot\text{d})$,氢气含量为 $19\% \sim 33\%$,COD去除率为 $50\% \sim 70\%$,总磷、总氮的去除率稳定在 $40\% \sim 70\%$ 、 $32\% \sim 65\%$.液相末端发酵产物中乙醇和乙酸总含量占挥发性脂肪酸(VFA)总量的 80% 以上,发酵类型以乙醇发酵型为主.

关键词:垃圾渗滤液;EGSB;厌氧发酵;制氢

中图分类号:X382.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)08-2491-06

Start-up of EGSB for Biohydrogen Production from Compost Leachate

LIU Qiang, XU Hui, LI Mi, XU Zhi-yi, QIAN Guang-ren

(School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: An expanded granular sludge bed reactor (EGSB) was employed to evaluate the start-up process of fermentative biohydrogen production from compost leachate. The removal performance of COD, total nitrogen, total phosphorus in leachate as well as the hydrogen production ability of EGSB was investigated. The results showed that at $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, organic loading rate of $1.4\sim 16.7 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$, the main pH of 5.0 to 5.5 , the continuous hydrogen production by EGSB reactor using the compost leachate as substrate could be achieved after 20d's acclimatization. Under conditions of HRT of 30 h and liquid flow rate of 3.0 m/h , the COD removal rate of between 50% to 70% , the content of hydrogen in the biogas of between $19\%\sim 33\%$, the maximal hydrogen production rate of $1460 \text{ mL}/(\text{L}\cdot\text{d})$, total phosphorus and total nitrogen removal rate of between $40\%\sim 70\%$ and $32\%\sim 65\%$ respectively, were achieved. The total ethanol and acetic acid content was more than 80% in liquid end products (VFAs), suggesting the main fermentation is ethanol fermentation type.

Key words: leachate; expanded granular sludge bed(EGSB); anaerobic fermentation; hydrogen bio-production

发酵法生物制氢具有能源回收和废物处理的功能^[1~3],该过程的生物反应特性非常近似于厌氧消化中的产酸相,大分子的有机物在微生物的作用下水解、发酵进而转化为小分子的挥发酸、氢气和二氧化碳等,同时合成细胞物质.目前,发酵法生物制氢的研究受到较多关注,葡萄糖、蔗糖、淀粉废水等^[4,5]常被作为发酵制氢的底物,利用秸秆、餐厨垃圾、城市有机固体废弃物和生活垃圾等进行发酵法制氢的研究也有相关报道^[6~9].有研究利用糖蜜废水连续运行生物制氢反应器获得了连续制氢生产的小试和中试实验结果^[10~13].

厌氧膨胀颗粒污泥床(expanded granular sludge bed, EGSB)是以厌氧生物处理为理论依据开发的第3代高效厌氧反应器,具有有机容积负荷高、生物截留量高、固液传质好、投资省、能耗低、占地小、产泥少等优点^[14~16].

生活垃圾堆肥厂初期渗滤液中有机物浓度高,可生化性较好.因此,利用堆肥厂渗滤液进行发酵制氢,既可实现污染物的清洁能源转化,又有助于渗滤

液的后续处理.目前,关于填埋场渗滤液处理已有了相关研究^[17],而针对堆肥厂垃圾初期渗滤液的独立处理工艺和方法还没有相关报道,更未有利用生活垃圾堆肥厂初期渗滤液进行产氢利用方面的研究.本实验利用EGSB反应器对生活垃圾堆肥厂初期渗滤液进行发酵制氢,研究反应器在启动期内对渗滤液中COD、N、P等的去除效果及产氢能力,旨在为降低垃圾渗滤液的污染,实现废物资源化提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验所采用的EGSB反应器和系统流程如图1所示.反应器主体由玻璃制成,总有效体积 10.0 L ,其中反应区高度为 1200 mm ,内径为 80 mm ,反应区体积 6.0 L .反应器顶部三相分离器内装有在线pH

收稿日期:2008-09-28;修订日期:2008-12-27

基金项目:上海市科委科技重大攻关项目(08dz1208003);上海市重点学科(第三期)项目(S30109)

作者简介:刘强(1978~),男,博士,副教授,主要研究方向为空气污染控制和固体废物资源化, E-mail: qliu@staff.shu.edu.cn

计,实时检测反应器沉淀区内 pH 值的变化.反应器内温度通过水浴夹套实现保温,且通过三相分离器内的温度计测温.

实验过程中,进水通过蠕动泵打入缓冲罐与部分出水混合后进入 EGSB 反应器.产生的混合气经三相分离器分离后收集于气体计量罐中,满容后自动排空,气体计量罐体积为 0.26 L.

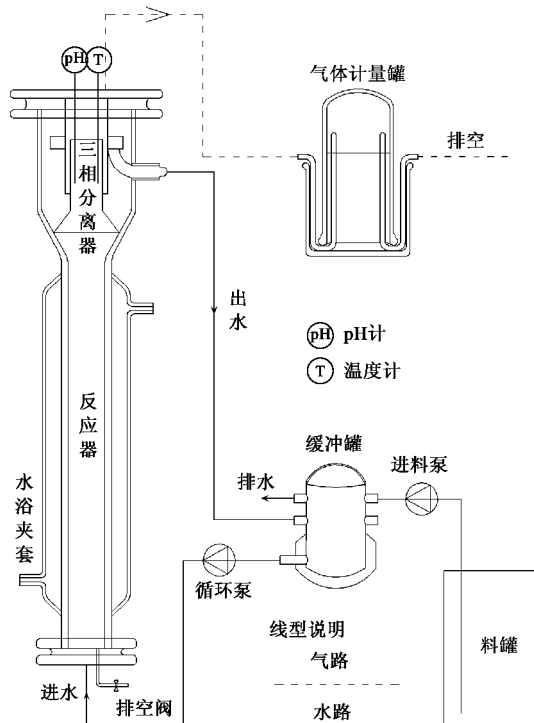


图 1 EGSB 反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of EGSB

1.2 实验用水与接种污泥

实验废水取自某生活垃圾堆肥厂一次发酵产生的初期渗滤液, COD 51 000 ~ 71 000 mg/L, SS 20 000 ~ 34 000 mg/L, pH 4.0 ~ 6.0, 氨氮 200 ~ 800 mg/L. 原水经静止沉淀 24 h 后,取上层水体稀释后作为实验用废水,废水 pH 调节使用碳酸氢钠^[18]和盐酸.

反应器接种污泥取自无锡某柠檬酸生产企业正在运行的厌氧反应器中的厌氧颗粒污泥,其外形接近球体,色泽乌黑, MLSS 与 MLVSS 分别为 41 362 mg/L 和 30 472 mg/L, 粒径主要分布在 0.28 ~ 2 mm. 结合本反应器实际,接种污泥体积控制在 3.2 L 左右,实际总接种污泥量约为 13.7 g/L. 该值与 Lettinga 等^[19,20]推荐的 UASB 反应器初次启动时的接种量 10 ~ 15 g/L 相似.

1.3 分析方法

实验进出水中 COD、BOD、SS、MLSS、MLVSS、

NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、总氮、总磷采用国家标准方法分析^[21]. 进水 pH 和缓冲罐 pH 采用 Delta320 型酸度计 (Mettler-toledo) 测定,装置主体 pH 采用在线 pH 测定仪 (Mettler-toledo) 测定. 气体产量通过实验装置中的集气罐和电子计数器进行计量,当集气罐集满容量后,通过传感器自动排空并由电子计数器自动累计计数,根据气罐的容积与排空次数,计算气体产量.

水中挥发性脂肪酸 (volatile fatty acids, VFAs) 组分及含量采用 GC-900A 气相色谱仪测定^[22], FID 检测器, FFAP 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm). 柱温采用程序升温: 升温至 70℃ 停留 1 min 后,以 30 °C/min 速率升至 130℃ 停留 1 min,再以 10 °C/min 速率升至 195℃,紧接着以 30 °C/min 速率升温至 220℃ 停留 5 min,最后降温至 70℃. 汽化室温度 220℃,检测器温度 240℃. 载气采用氮气、流量 80 mL/min, 空气流量 30 mL/min, 氢气流量 20 mL/min. 样品预先调 pH 至 1 ~ 2, 经 12 000 r/min 离心 20 min 后取上清液进样.

氢气、甲烷采用 9800 气相色谱热导检测器 (TCD) 测定^[23], TD-01 型填充柱 (1 m × 3 mm), 柱温: 30℃, 汽化室温度: 50℃, 检测器温度: 55℃; 载气为氮气, 流速 15.5 mL/min, 进样量 100 μL; 氢气, 甲烷标准气体购自上海伟创标准气体有限公司.

1.4 实验方法

实验采用逐渐提高进水负荷的方法对接种颗粒污泥进行驯化,使其适应渗滤液水质. 启动温度控制在 (35 ± 1) °C, 反应器初始进水 COD 浓度控制在 1 200 mg/L 左右, 有机容积负荷率 (organic loading rate, OLR) 为 1.4 g/(L·d), 维持反应器内 pH 在 5.0 ~ 5.5^[24], 水力停留时间为 20h, 液体上升流速为 2.6 m/h. 当反应器 COD 去除率稳定后,调整水力停留时间为 30 h, 液体上升流速达到 3.0 m/h, 并逐步提高进水 COD 浓度,直到系统稳定运行. 根据产氢效果,将实验分为 2 个阶段: I (1 ~ 20 d) 和 II (21 ~ 70 d).

2 结果与分析

2.1 pH 变化

pH 对产酸发酵微生物的生长和代谢有很大影响, pH 过高, 不能达到抑制产甲烷菌的目的, pH 过低则微生物失去活性. 一般来说, 产氢产乙酸菌适宜 pH 范围为 4.7 ~ 5.8 之间, 而产甲烷菌最佳适宜 pH 范围在 6.8 ~ 7.2^[25] 之间, 保持反应器的 pH 处于较低的水平, 是实现稳定发酵产氢的基础.

实验中通过调节进水 pH 来控制缓冲罐 pH, 从

而达到调节系统 pH 的目的.系统出水、缓冲罐 pH 变化如图 2 所示.实验过程中缓冲罐 pH 控制在 5.0 ~ 5.5. 在第 I 阶段,出水 pH 随缓冲罐 pH 波动,轻度升高;在第 II 阶段,特别是 34d 以后,pH 变化相对稳定,出水 pH 稳定在 7.0 ~ 8.0 之间,出水 pH 均高于缓冲罐 pH.

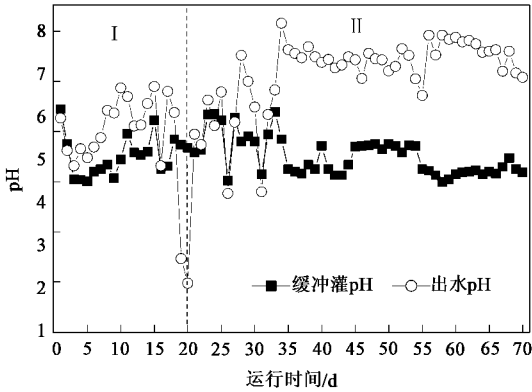


图 2 运行期间系统 pH
Fig.2 pH variation of system

2.2 COD 的去除效果

微生物对有机物的利用表现为对 COD 去除.实验进出水 COD 浓度及去除率如图 3 所示,第 I 阶段进水 COD 浓度在 1 200 ~ 5 880 mg/L,反应器处于初始启动阶段,微生物活性较低,在水力停留时间 20 h,液体上升流速 2.6 m/h 条件下,COD 去除率仅有 15% ~ 20%.第 II 阶段 COD 浓度逐步提高,在 5 900 ~ 14 000 mg/L,经过第 I 阶段的驯化,反应器对 COD 的处理效果明显提高,在水力停留时间 30 h,液体上升流速 3.0 m/h 时,去除率可以保持在 50% ~ 70%,表明 EGSB 反应器抗冲击负荷能力较强^[13].

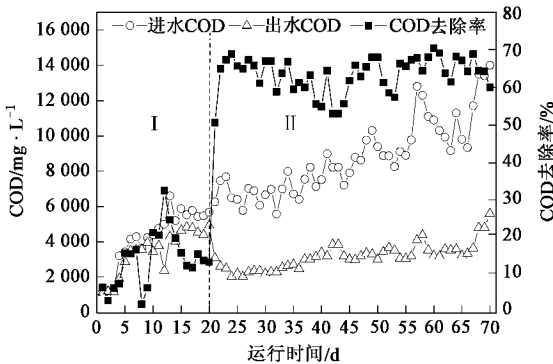


图 3 COD 处理效果
Fig.3 COD removal efficiency of EGSB

2.3 总氮,总磷,氨氮的变化

实验采用的进水垃圾渗滤液 C:N:P 比例为 330

~ 400:10:1,相比厌氧消化系统适宜的 C:N:P 比例 200 ~ 300:5:1^[25]而言,渗滤液中 N 过剩,而 P 不足,本实验未补充额外的 N、P 元素.

如图4(a)所示,系统对总磷的处理效果相对较好.第 I 阶段,随着进水 COD 浓度的增加,总磷的处理效果呈上升趋势,去除率在 6% ~ 20% 之间.第 II 阶段,系统趋于稳定,微生物活性较高,总磷去除率稳定在 40% ~ 70%,最高去除率达到 82%.

如图4(b)所示,整个过程中进水总氮浓度范围在 188 ~ 1 270 mg/L 之间.第 I 阶段,总氮处理效果较低.在第 II 阶段,特别是 37 d 以后,总氮去除率稳定在 32% ~ 65%,最高达到 69%.

如图4(c)所示,进出水中氨氮浓度分别为 15 ~ 264 mg/L 和 18 ~ 340 mg/L,整个启动阶段中反应器出水氨氮浓度均高于进水.

为了考察总氮的去除机制,实验对进出水中硝酸盐氮浓度也进行了测定,如图4(d)所示,进出水中硝酸盐氮浓度分别为 300 ~ 450 mg/L、30 ~ 213 mg/L,出水硝酸盐氮浓度均低于进水.一般而言,反硝化作用最佳的 pH 值为 6.5 ~ 8,适宜的温度为 20 ~ 35℃^[26],而本实验的温度为 35℃ ± 1℃,出水 pH 为 6 ~ 8,适合反硝化过程发生,从而使系统对硝酸盐氮和总氮起到了一定的去除率.

2.4 液相末端产物挥发性脂肪酸的比例分布

在运行参数一定的条件下,生物制氢反应系统的液相末端发酵产物 VFAs 的组成及含量应该是稳定的.由图 5 所示,对系统第 II 阶段出水 VFAs 测定表明,乙醇和乙酸的含量在 VFAs 中的波动相对稳定,分别在 30% ~ 56%、41% ~ 60%,两者总含量占挥发性脂肪酸总含量的 80% 以上.而丙酸、丁酸和戊酸的含量均在 60 mg/L 以下,三者 VFAs 总含量中所占比例较小.表明本实验中发酵类型以乙醇型发酵为主.厌氧发酵制氢分为 3 种类型:乙醇型发酵、丁酸型发酵、丙酸型发酵,有研究认为乙醇型发酵的产氢能力最强,更有利于产氢的进行^[27,28].

2.5 系统的产氢能力

图 6 为系统运行中 OLR、氢气产率及氢气含量的变化.实验中 OLR 在 1.4 ~ 16.7 g/(L·d) 范围内稳定上升[图6(a)],系统对 OLR 提高造成的冲击具有一定的适应能力.如图6(b)所示,第 I 阶段,微生物处于适应阶段,无氢气产生;第 II 阶段,系统经过约 20 d 的驯化后,环境相对稳定,微生物逐渐适应,氢气产率从 288 mL/(L·d) 开始逐渐升高,随后稳定在 900 ~ 1 460 mL/(L·d) 之间,平均氢气产率为 1 025

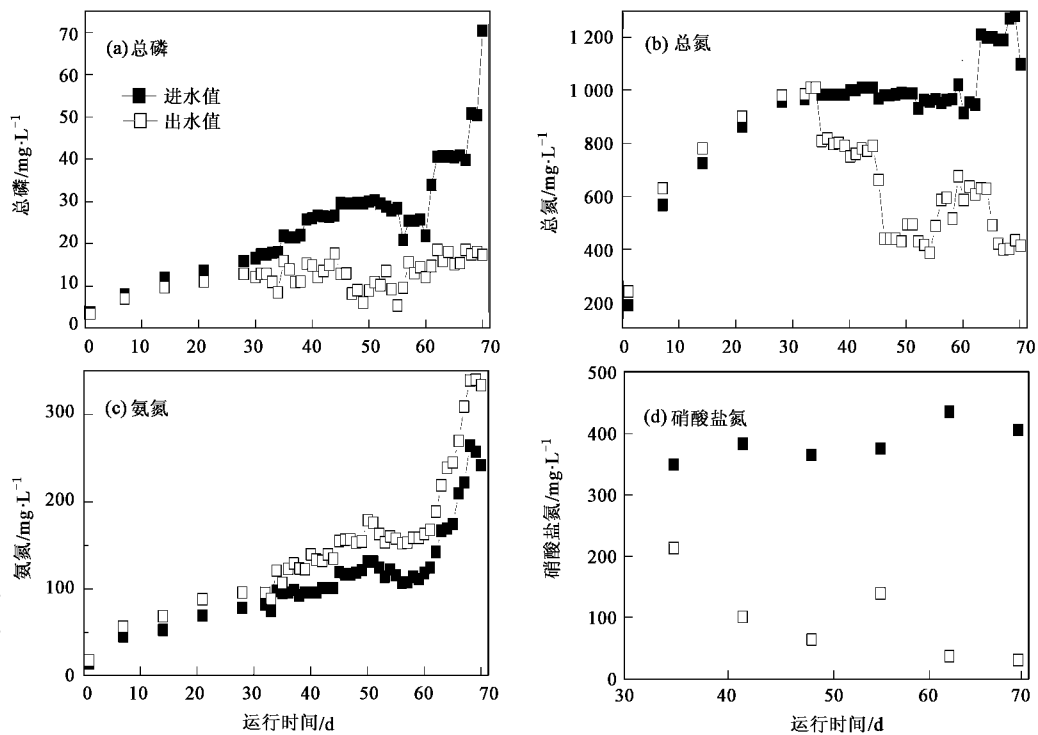


图 4 进出水中总磷、总氮、氨氮、硝酸盐氮含量

Fig.4 Contents of TN, TP, NH_4^+-N , NO_3^--N in influent and effluent

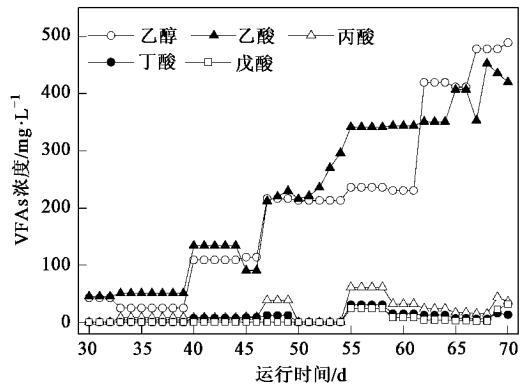


图 5 液相末端产物挥发性脂肪酸(VFAs)的组成

Fig.5 Composition of liquid end products(VFAs)

mL/(L·d), 氢气的含量在 19% ~ 33% 之间[图 6(c)].

3 讨论

从实验结果可以看出,伴随着系统产氢能力和 COD 去除效果的提高,反应器出水 pH 和氨氮浓度有一定的升高.类似的结果在餐厨垃圾的发酵产氢中也有报道^[29].对比图 2 和图 4(c),可以发现 pH 和氨氮具有较好的一致性,二者均从反应器启动的 34 d 开始出现了较大幅度的升高.推测认为这与垃圾渗滤液中蛋白质含量丰富^[30]有关.在厌氧消化过程

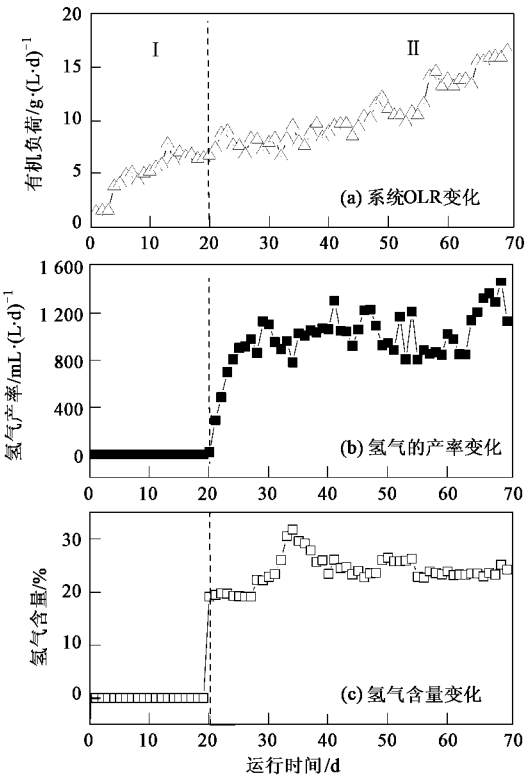
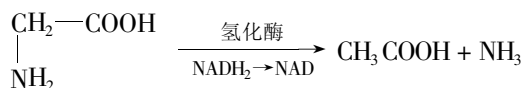


图 6 系统的产氢能力

Fig.6 Hydrogen bio-production capability of the system

中,产酸菌将有机物迅速转化为 VFAs, 导致 pH 下

降;同时含氮有机物(如蛋白质、氨基酸等)在厌氧还原脱氮的作用下产生 NH_3 , 导致 pH 升高, 反应式为^[18]:



尽管 pH 值升高容易使发酵过程向产甲烷方向转变,但在本实验的产气中均未检测出甲烷,表明缓冲罐中较低的 pH 值对产甲烷菌起到了抑制作用。

含氮有机物的厌氧还原脱氮作用使出水中氨氮浓度升高。Salerno 等^[31]的研究结果表明高浓度的氨氮对连续流反应器的发酵制氢具有抑制作用,但当氨氮浓度低于 0.8 g/L 时,抑制作用不明显。本实验中氨氮浓度最高仅 340 mg/L,低于该值,推测氨氮浓度的升高对系统产氢效果影响不大。

本实验系统中存在一定程度的反硝化过程,必然导致 N_2 的释放,从而降低产气中的氢气的含量和分压。Mizuno 等^[32]采用向连续搅拌反应器中喷射 N_2 的方法降低氢气的分压,提高系统产氢能力。结果表明,在 N_2 喷射量约为 15 倍氢气产率的情况下,可使系统产氢能力提高 68%。在本实验中,产气中 N_2 的含量未进行测定,依据进出水中硝酸盐氮浓度的变化进行估算, N_2 的含量约在 3% ~ 7%,可以推测反硝化过程对系统产氢能力的提升作用不大。

对比图4(b)和图4(d)可以发现,在第Ⅱ阶段进出水中总氮的减少量大于硝酸盐氮的减少量,结合总磷浓度的下降[图4(a)],作者推测这部分 N、P 主要被微生物摄取用于自身生长。P 是微生物必需的营养元素,对生物发酵制氢过程有重要的影响^[33]。由于本实验中所用的渗滤液中 N 过剩,而 P 不足,因此能否通过补充适量的 P 元素提高系统的产氢能力,有待更进一步深入研究。

与文献[11~13]关于糖蜜废水生物制氢的结果相比,本实验的氢气含量偏低,这可能与渗滤液成分有关,本实验中渗滤液的平均酸化率仅为 33%,相对糖蜜废水的平均酸化率而言较低^[34]。有研究认为底物对产氢效果影响较大,蛋白质在产酸相中的水解酸化效率较差,产氢效果不佳^[35]。Chu 等^[29]对餐厨垃圾发酵产氢产甲烷的研究中表明,产氢过程对碳氢化合物的去除效率可达到 90.5%,而对蛋白质的去除效率仅为 47.4%。从本实验结果可以发现,系统对 COD 的去除效果在 21 d 就有了显著的升高(图 3),而出水中 pH(图 2)和氨氮[图4(c)]的显著升高起始于 34 d,根据前述分析,pH 和氨氮的变化

与蛋白质(氨基酸)的分解有关,表明微生物利用蛋白质(氨基酸)产氢的能力较弱。而渗滤液中蛋白质含量较高是导致本实验氢气产率较低的原因之一。此外,渗滤液中含有较高浓度的 Cl^- 、多种重金属离子等^[36],可能对微生物的活性产生一定的抑制作用。

4 结论

(1)以堆肥厂垃圾初期渗滤液为底物,以厌氧颗粒污泥为接种物,在温度为 $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,水力停留时间 30 h,液体上升流速 3.0 m/h,系统 pH 和有机负荷范围分别为 5.0 ~ 5.5、7.0 ~ 16.7 g/L·d 的条件下,可实现 EGSB 反应器厌氧发酵制氢连续稳定运行。

(2)在上述条件下,EGSB 反应器厌氧消化产氢稳定运行期 COD 的去除率 50% ~ 69%,总磷、总氮的去除率稳定在 40% ~ 70%、32% ~ 65% 之间,平均产氢速率和最高产氢速率分别为 1 025 mL/(L·d)、1 460 mL/(L·d),氢气含量约为 19% ~ 33%。

(3)液相末端发酵产物 VFAs 中乙醇和乙酸的总含量占挥发酸总含量的 80% 以上,表明生活垃圾堆肥厂初期渗滤液 EGSB 制氢发酵类型以乙醇型发酵为主。

参考文献:

- [1] Xiao B Y, Liu J X. Effects of thermally pretreated temperature on biohydrogen production from sewage sludge [J]. J Environ Sci, 2006, 18(1): 6-12.
- [2] Ting C H, Lee D J. Production of hydrogen and methane from wastewater sludge using anaerobic fermentation [J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(6): 677-682.
- [3] Das D, Verziroglu T N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature [J]. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26(1): 13-28.
- [4] Ueno Y, Otsuka S, Morimoto M. Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostate culture [J]. J Ferment Bioeng, 1996, 83(2): 194-197.
- [5] Yokoi H, Maki R, Hirose J, et al. Microbial production of hydrogen from starch manufacturing wastes [J]. Biomass Bioenerg, 2002, 22(5): 389-395.
- [6] Lay J J, Lee Y J, Noike T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste [J]. Water Res, 1999, 33(11): 2579-2586.
- [7] Nielsen A T, Amandusson H, Bjorklund R, et al. Hydrogen production from organic waste [J]. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26(6): 547-550.
- [8] 周俊虎, 戚峰, 程军, 等. 秸秆发酵产氢的影响因素研究[J]. 环境科学, 2007, 28(5): 1153-1157.
- [9] Shin H S, Youn J H, Kim S H. Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis [J]. Int J

- Hydrogen Energy, 2004, **29**(13): 1355-1363.
- [10] 宫曼丽, 任南琪, 邢德峰. 丁酸型发酵生物制氢反应器的运行特性研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(2): 275-278.
- [11] 任南琪, 宫曼丽, 邢德峰. 连续流生物制氢反应器乙醇型发酵的运行特性[J]. 环境科学, 2004, **25**(6): 113-116.
- [12] Ren N Q, Guo W Q, Wang X J, *et al.* Hydrogen energy recovery from high strength organic wastewater with ethanol type fermentation using acidogenic EGSB reactor [J]. J Harbin Inst Technol (New Series), 2005, **12**(6): 603-607.
- [13] Wang X J, Ren N Q, Xiang W S, *et al.* The start-up of biohydrogen producing process by bioaugmentation in the EGSB reactor [J]. High Technol Lett, 2006, **12**(3): 328-332.
- [14] 严永红, 任洪强, 祁佩时. EGSB 反应器与 UASB 反应器处理有机废水的性能比较研究[J]. 中国沼气, 2005, **23**(3): 3-6.
- [15] Jeison D, Chamy R. Comparison of the behaviour of expended granular sludge bed and upflow anaerobic sludge blanket reactor in dilute and concentrated wastewater treatment [J]. Water Technol, 1999, **40**(8): 91-97.
- [16] 仲海涛, 胡勇有, 颜智勇. 环境温度下 EGSB 处理高浓度有机废水的研究[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(19): 68-70.
- [17] 李海生, 刘光辉, 刘亮, 等. 城市垃圾填埋场渗滤液处理研究进展[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(1): 77-80.
- [18] 张希衡. 废水厌氧生物处理工程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 117-121.
- [19] Lettinga G, Rebac S, Parshina S, *et al.* High-rate anaerobic treatment of wastewater at low temperatures [J]. Appl Environ Microbiol, 1999, **65**(4): 1969-1702.
- [20] Lettinga G. Sustainable integrated biological wastewater treatment [J]. Water Sci. Technol, 1996, **33**(3): 85-98.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [22] Shin H S, Han S K, Song Y C, *et al.* Performance of UASB reactor treating leachate from acidogenic fermenter in the two-phase anaerobic digestion of food waste [J]. Water Res, 2001, **35**(14): 3441-3447.
- [23] Peck M W, Skilton J M, Hawkes F R, *et al.* Effects of temperature shock treatments on the stability of anaerobic digesters operated on separated cattle slurry [J]. Water Res, 1986, **20**(4): 453-462.
- [24] Venkata M S, Vijaya B Y, Sarma P N. Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia [J]. Water Res, 2007, **41**(12): 2652-2664.
- [25] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [26] 庞朝晖. 电极-生物膜法处理渗滤液中硝酸盐氮的实验研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2007. 1-10.
- [27] Li Y F, Ren N Q, Chen Y, *et al.* Ecological mechanism of fermentative hydrogen production by bacteria [J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, **32**(6): 755-760.
- [28] Ren N Q, Chua H, Chan S Y, *et al.* Assessing optimal fermentation type for bio-hydrogen production in continuous-flow acidogenic reactors [J]. Biores Technol, 2007, **98**(9): 1774-1780.
- [29] Chu C F, Li Y Y, Xu K Q, *et al.* A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste [J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, **33**(18): 4739-4746.
- [30] 柯水洲, 欧阳衡. 城市垃圾填埋场渗滤液处理工艺及其研究进展[J]. 给水排水, 2004, **30**(11): 26-33.
- [31] Salerno M B, Park W, Zuo Y, *et al.* Inhibition of biohydrogen production by ammonia[J]. Water Res, 2006, **40**(6): 1167-1172.
- [32] Mizuno O, Dinsdale R, Hawkes F R, *et al.* Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging [J]. Bioresour Technol, 2000, **73**(1): 59-65.
- [33] Hawkes F R, Dinsdale R, Hawkes D L, *et al.* Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization [J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, **27**(11): 1339-1347.
- [34] 郭婉茜, 任南琪, 王相晶, 等. 接种污泥预处理对生物制氢反应器启动的影响[J]. 化工学报, 2008, **59**(15): 1283-1287.
- [35] 刘敏, 任南琪, 丁杰, 等. 糖蜜、淀粉与乳品废水厌氧发酵法生物制氢[J]. 环境科学, 2004, **25**(5): 65-69.
- [36] 倪晋仁, 邵世云, 叶正芳. 垃圾渗滤液特点与处理技术比较[J]. 应用基础与工程科学学报, 2004, **12**(2): 148-160.