



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201912011

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

高源, 韩芸, 韩露, 等. 不同温度水热处理对高含固污泥有机物转化及组分的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2823-2830.

GAO Yuan, HAN Yun, HAN Lu, et al. Effect of thermal hydrolysis treatment temperature on transformation and composition of organic matter in high solid content sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2823-2830.

不同温度水热处理对高含固污泥有机物转化及组分的影响

高源^{1,2}, 韩芸^{1,2,*}, 韩露^{1,2}, 杨培真^{1,2}, 连洁^{1,2}, 钟晨³

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055

3. 中国葛洲坝集团水务运营有限公司, 武汉 430000

第一作者: 高源(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 污泥热水解。E-mail: 773821108@qq.com

*通信作者: 韩芸(1974—), 女, 博士, 教授。研究方向: 污泥处理。E-mail: hanyun@xauat.edu.cn

摘要 以城市污水处理厂的高含固污泥为研究对象, 探讨其不同水热预处理温度条件下, 污泥中有机物水解效果及组分构成的变化情况。结果表明: 在不同的水热预处理温度下(140、170、200、230和260℃), 均可有效地水解污泥中有机物; 在温度170℃的条件下预处理30 min, 水解后的污泥中, SCOD、溶解性蛋白质和溶解性碳水化合物浓度均达到最高, 分别为40.71、20.56和9.10 g·L⁻¹。对水解上清液进行傅里叶红外分析发现, 在170℃时, 污泥中的蛋白质和碳水化合物被充分水解, 上清液中含有大量O—H键。对水解上清液进行三维荧光检测结合积分区域法(FRI)分析发现, 在170℃时, 可生物利用的微生物代谢产物所占比例最大(38.68%), 微生物难降解的腐殖酸类物质所占比例最小(37.47%)。高含固污泥在170℃、30 min的预处理条件下, 污泥中大分子有机物被分解为小分子有机物; 同时, 可供微生物利用物质所占比例最大, 更有利于污泥后续的资源化利用。
关键词 高含固污泥; 污泥资源化; 水热预处理; 积分区域法; 三维荧光检测

随着我国城市污水处理量的增加, 污泥产量也急剧增加^[1]。污泥若得不到妥善处置, 会给环境带来二次污染。因此, 污泥的减量化和资源化利用已成为研究热点^[2]。针对剩余污泥单独厌氧消化处理效率低的缺点, 水热预处理+厌氧消化的组合工艺, 可有效提高污泥水解效率, 在国内外污水处理厂已有成功运行的案例^[3-5]。如能进一步提高剩余污泥含固率, 采用高含固污泥进行水热预处理, 则可大幅提高生物质能转化效率并降低整个工艺能耗^[6]。水热预处理通过高温将污泥中微生物絮体解体, 使得胞内有机物释放至液相, 转化为溶解态有机物(dissolved organic matter, DOM), 从而提高后续厌氧消化效率^[7]。

预处理温度和时间是热水解的主要影响因素^[8]。程瑶等^[9]研究发现, 在不同的温度下, 对含固率为10%污泥进行水解时, 170℃、50 min条件下水解效果最佳, 污泥中大部分固相有机物水解为溶解态物质转移至液相。污泥固态有机物水解为溶解态有机物的效果通常采用挥发性悬浮固体

收稿日期: 2019-12-02; 录用日期: 2020-03-19

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2017JM5090); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTZDSF04-02-02)

(volatile suspended solid, VSS)的水解率来表征。王治军等^[10]研究发现,在水解过程中,VSS的溶解速度常数与温度的关系符合 Arrhenius 方程,验证了温度为热水解重要的影响因素。卓杨等^[11]在 165 ℃、50 min 条件下对 10% 高含固污泥进行热水解得出 1 g VSS 约产生 1.48 g 溶解化学需氧量(soluble chemical oxygen demand, SCOD),表明污泥中的固体有机物在此条件下充分溶解。

污泥中有机物类型通常可分为酪氨酸类、色氨酸类、富里酸类、可溶性微生物产物和腐殖酸类物质 5 种,不同有机物组分及含量对后续处理效率影响较大^[12]。目前的研究多关注污泥热水解过程中溶解性有机物变化,对于水解后溶解性有机物的官能团构成以及组分变化的研究较少。由于污泥热水解属于物化反应,从有机官能团变化的视角分析污泥热水解过程,可为污泥热水解后资源的回收利用提供一定的理论基础。本研究针对含固率为 10% 的高含固污泥在不同温度下进行水热预处理,分析水热处理前、后污泥溶解性指标的变化;在此基础上,进行傅里叶变换红外光谱和三维荧光光谱分析,进一步探讨热水解对污泥有机物官能团影响和有机物组分变化情况,探究污泥热水解效果和物质转化规律,以期为后续污泥资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验污泥取自西安市某污水处理厂(A²/O 工艺)剩余污泥。将剩余污泥用筛(1.0 mm)过滤后,投加絮凝剂(PAM)沉降脱水,用自来水将含固率调至 10% 作为污泥热水解预处理的实验用泥。

1.2 实验装置

热水解实验使用热水解预处理实验装置,高压反应釜(KCF-5 型,北京世纪森朗有限责任公司)有效容积为 5 L,工作温度 < 350 ℃,工作压力 < 10 MPa。实验针对高含固污泥(10% 含固率)采用不同预处理温度(分别为 140、170、200、230 和 260 ℃)进行热水解预处理,反应釜投加 1.2 L 实验污泥,在设定温度下热水解 30 min,待热水解反应结束后停止加热,当反应釜自然冷却至室温,再取出水解污泥并置于 4 ℃ 冰箱保存待分析。

1.3 实验分析指标及测定方法

热水解实验过程中测定的样品指标主要分为 2 类:总指标和溶解态指标。总指标测定的预处理方法:取 5 mL 左右热水解后污泥(简称水解液)置于超声波细胞破碎仪(JY-92II 型,上海比昂仪器制造有限公司)中,待测样品在超声波细胞破碎仪中充分破碎后置于冰箱待用。溶解态指标测定的预处理方法:取经热水解后污泥约 80 mL 于 100 mL 离心管,置于离心机(5804R 型,德国 Eppendorf 公司)中离心(10 000 r·min⁻¹, 10 min)后,取上清液经快速定性滤纸过滤后置于冰箱待用。

COD 采用重铬酸钾法^[13]测定;蛋白质采用 Folin-酚试剂法测定,以牛血清蛋白作为标准样品^[14];碳水化合物采用苯酚-硫酸法测定,以葡萄糖为标准样品^[15];SS、VSS 采用称重法测定氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;TN 采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定;TP 采用过硫酸钾氧化-钼酸铵分光光度法^[16]测定。

傅里叶红外光谱^[16]可探究上清液中官能团存在形式,三维荧光光谱^[17]则可探究溶解有机物组分处理前后变化情况。傅里叶红外光谱仪(Nicolet6700,深圳市瑞盛科技有限公司)采用溴化钾压片法检测,首先将热水解预处理过后的污泥水解上清液进行冷冻干燥预处理,再用溴化钾作为稀释剂稀释样品(待测样品 1 mg,溴化钾 150 mg),充分研磨后压成薄片^[18]待测;三维荧光分光光度计(F-7000,日立高新技术公司),将各个热水解处理温度水样稀释相应的倍数后使用比色皿进行测试。

2 结果与讨论

2.1 水解温度对污泥特性的影响

热水解预处理可以促使污泥中固体有机物的水解,使得溶解态有机物增加。SCOD 浓度是污

泥破碎程度的重要指标, SCOD 浓度越高, 污泥水解破胞效果越好, 碳水化合物和蛋白质是污泥细胞的主要组成部分, 易于微生物利用^[19]。

高含固污泥在不同温度热水解前后特性变化见表 1。由表 1 可知, 在预处理时间为 30 min 时, 随着温度的增加, 热水解后污泥的 SCOD、溶解性蛋白质和溶解性碳水化合物浓度均呈现先略微增加后稍有降低的趋势。在 170 °C 时, 3 个指标均达到最大值。当温度从 140 °C 升至 170 °C 时, COD 的水解率由 38.26% 升高到 43.59%; 200 °C 以上 COD 溶出效果与 170 °C 相差并不大。溶解性蛋白质在 170 °C 达到最大值 20.56 g·L⁻¹; 随着温度的升高溶解性蛋白质浓度降低。溶解性碳水化合物在 140 °C 和 170 °C 时浓度基本相同为 9 g·L⁻¹ 左右; 当热水解温度高于 170 °C 时, 随着温度的提高溶解性碳水化合物快速降低。170 °C 为热水解最佳温度, 污泥中蛋白质和碳水化合物均达到水解阈值。

从各物质水解率进行分析可知, 与未预处理污泥相比, 170 °C 时, COD 的水解率为 43.59%, 和蛋白质水解率 44.41% 接近。这是因为蛋白质为 SCOD 的主要贡献者; 同时, 碳水化合物的水解率为 61.78%。这一实验结论与 DONOSO-BRAVO 等^[20]的研究结果一致。溶解性 TN 随处理温度的升高相差并不大, 各个处理温度浓度基本为 4 g·L⁻¹ 左右; 随着处理温度的升高, SS 浓度降低, 在 260 °C 时, 达到最小值 50.78 g·L⁻¹; VSS 随着处理温度的升高, 呈现出先增高再减小的趋势, 在 170 °C 浓度达到最大值 40.2 g·L⁻¹。

表 1 污泥热水解预处理前后特性比较

Table 1 Characteristics of sludge before and after thermal hydrolysis pretreatment

实验组	pH	COD(g·L ⁻¹)		TN(g·L ⁻¹)		氨氮(g·L ⁻¹)	TP(g·L ⁻¹)	
		总指标	溶解态指标	总指标	溶解态指标		总指标	溶解态指标
未预处理	7.01±0.02	93.39±1.10	1.65±0.15	6.52±0.29	0.17±0.01	0.01±0.00	2.49±0.05	0.15±0.02
140 °C组	5.91±0.12	92.84±0.42	35.73±1.03	6.76±0.03	3.78±0.07	0.61±0.03	2.40±0.06	0.78±0.01
170 °C组	5.53±0.10	89.06±2.04	40.71±0.11	6.59±0.17	3.56±0.05	0.99±0.03	2.37±0.03	0.82±0.04
200 °C组	5.44±0.18	89.79±2.96	40.37±0.30	6.75±0.11	3.98±0.07	0.77±0.02	2.35±0.06	0.79±0.02
230 °C组	6.58±0.22	83.08±0.45	40.08±0.15	6.17±0.30	4.22±0.04	0.76±0.02	2.29±0.01	0.67±0.01
260 °C组	6.69±0.27	84.78±1.06	38.31±0.28	6.40±0.15	4.70±0.09	2.12±0.08	2.41±0.06	0.53±0.01

实验组	pH	蛋白质(g·L ⁻¹)		碳水化合物(g·L ⁻¹)		SS(g·L ⁻¹)	VSS(g·L ⁻¹)
		总指标	溶解态指标	总指标	溶解态指标		
未预处理	7.01±0.02	46.30±0.98	0.14±0.01	15.49±0.41	0.93±0.03	99.97±1.23	67.99±0.74
140 °C组	5.91±0.12	42.25±1.02	18.80±0.25	15.43±0.04	8.74±0.35	62.43±1.11	37.39±1.33
170 °C组	5.53±0.10	42.03±0.57	20.56±0.13	14.73±0.05	9.10±0.03	55.77±0.57	40.20±0.40
200 °C组	5.44±0.18	33.16±0.64	11.68±0.08	10.81±0.05	1.92±0.02	53.36±0.34	28.55±1.55
230 °C组	6.58±0.22	32.15±0.26	16.87±2.20	6.06±0.84	0.79±0.01	52.48±0.32	26.23±1.06
260 °C组	6.69±0.27	28.05±0.45	14.93±0.10	6.59±0.09	0.65±0.01	50.8±0.49	22.25±0.55

2.2 污泥水解上清液红外光谱分析

由图 1 可以看出, 未处理污泥上清液与通过水热预处理污泥水解上清液相比, 性质发生了较大变化。可以看出, 在 3 050~3 600 cm⁻¹ 和 1 300~1 480 cm⁻¹ 区域内, 170 °C 的荧光峰强度明显强于其他温度和未预处理污泥。傅里叶红外光谱振动频率所对应的各个基团^[21-22] 如表 2 所示。可以看出, 3 050~3 600 cm⁻¹ 区域吸收峰为糖类 O—H 伸缩振动; 1 300~1 480 cm⁻¹ 区域吸收峰为糖类 CH₃、CH₂ 和 CH 变角振动。这表明 170 °C 热水解高含固污泥, 细胞中大量碳水化合物溶出并被水解为二

糖和单糖；当预处理温度为 140 °C 时，O—H 振动峰强弱于 170 °C，表明污泥中的多糖还未完全水解；当热水解温度高于 170 °C 后，O—H 伸缩振动的峰强随温度升高而降低，170 °C 达到碳水化合物水解阈值；再升高温度水解液中的碳水化合物浓度会变低。这一结果与前面分析出的碳水化合物随热水解温度升高降低的趋势相符合。

1 400~1 700 cm^{-1} 的吸收峰主要表现为蛋白质吸收峰^[23]。其中，1 600~1 660 cm^{-1} 吸收峰为氨基酸 NH_3^+ 不对称变角振动。温度由 140 °C 升高 170 °C 时，此区域峰强明显增加；当处理温度继续升高时，这一区域峰强开始减弱，直到 260 °C 时，此区域峰强消失。这表明热水解液中的溶解性蛋白质浓度随处理温度的升高而降

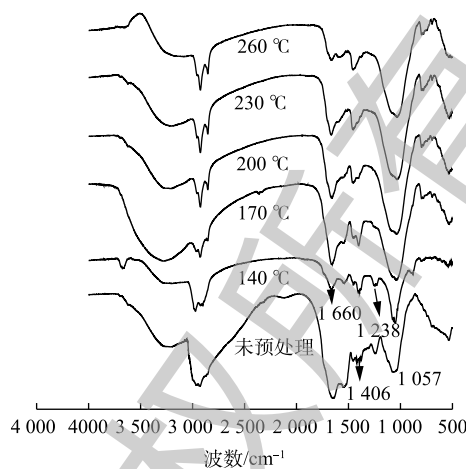


图 1 未预处理和不同温度预处理后污泥水解上清液的红外图谱

Fig. 1 Infrared spectra of untreated sludge and hydrolyzed supernatant of pretreated sludge at different temperatures

表 2 傅里叶红外光谱振动频率所对应的基团

Table 2 Functional groups corresponding to vibrational frequencies of Fourier infrared spectra

波数/ cm^{-1}	对应官能团及其振动类型	波数/ cm^{-1}	对应官能团及其振动类型
3 050~3 600	多糖类O—H伸缩振动峰	1 365~1 625	芳环碳骨架振动峰
3 000~3 100	烯类, 芳香基, 三元环类—CH	1 300~1 480	糖类 CH_3 、 CH_2 和CH变角
2 850~3 000	脂肪族C—H, C—H ₂ , C—H ₃ 伸缩振动峰	1 200~1 350	芳香族仲胺C—N伸缩振动峰
2 960	CH_3 不对称伸缩振动峰	1 050~1 250	醇、酚、酯和醚类相关C—O吸收峰
1 600~1 660	氨基酸 NH_3^+ 不对称变角	650~1 000	=C—H, —N—H
1 620~1 640	氨基酸 NH_3^+ 变角振动峰	500~800	C—Cl, C—Br, C—I

低。1 200~1 350 cm^{-1} 区域吸收峰代表芳香族仲胺 C—N 伸缩振动，大分子有机物碳水化合物和蛋白质含有大量的芳环结构，当处理温度高于 170 °C 时，这一区域的峰强明显减弱。

2.3 污泥水解上清液三维荧光分析

为了后续对污泥水解液资源化利用，需了解热水解上清液中 DOM 组成性质以及不同预处理温度热水解液的变化。本研究采用三维荧光光谱对污泥热水解上清液进行分析，研究不同温度热水解液中溶解有机物的组成。由于不同温度处理后水解液中 DOM 三维荧光光谱强度差别过大，所以分别对水解上清液进行不同倍数的稀释后再进行测定。不同温度处理后的水解上清液荧光光谱见图 2。

三维荧光光谱可分为五个区域：区域 I(Ex=200~250 nm, Em=260~320 nm) 主要是由酪氨酸等蛋白质类物质组成；区域 II(Ex=200~250 nm, Em=320~380 nm) 则与色氨酸有关；区域 III(Ex=200~250 nm, Em>380 nm) 由类富里酸类物质组成；区域 IV(Ex=250~450 nm, Em=260~380 nm) 由微生物的代谢产物构成，如蛋白质、色素、小分子有机酸、辅酶等；区域 V(Ex=250~450 nm, Em>380 nm) 则由可见光区类富里酸类、腐殖酸类及多环芳香烃等大分子有机物构成^[12]。由图 2(a) 可知，未处理的高含固污泥 DOM 中主要成分为色氨酸类物质和可溶性微生物代谢产物，经过热水解预处理后，水解上清液 DOM 的性质发生了较大变化。由图 2(b) 和图 2(c) 可知，当预处理温度为 140 °C 和

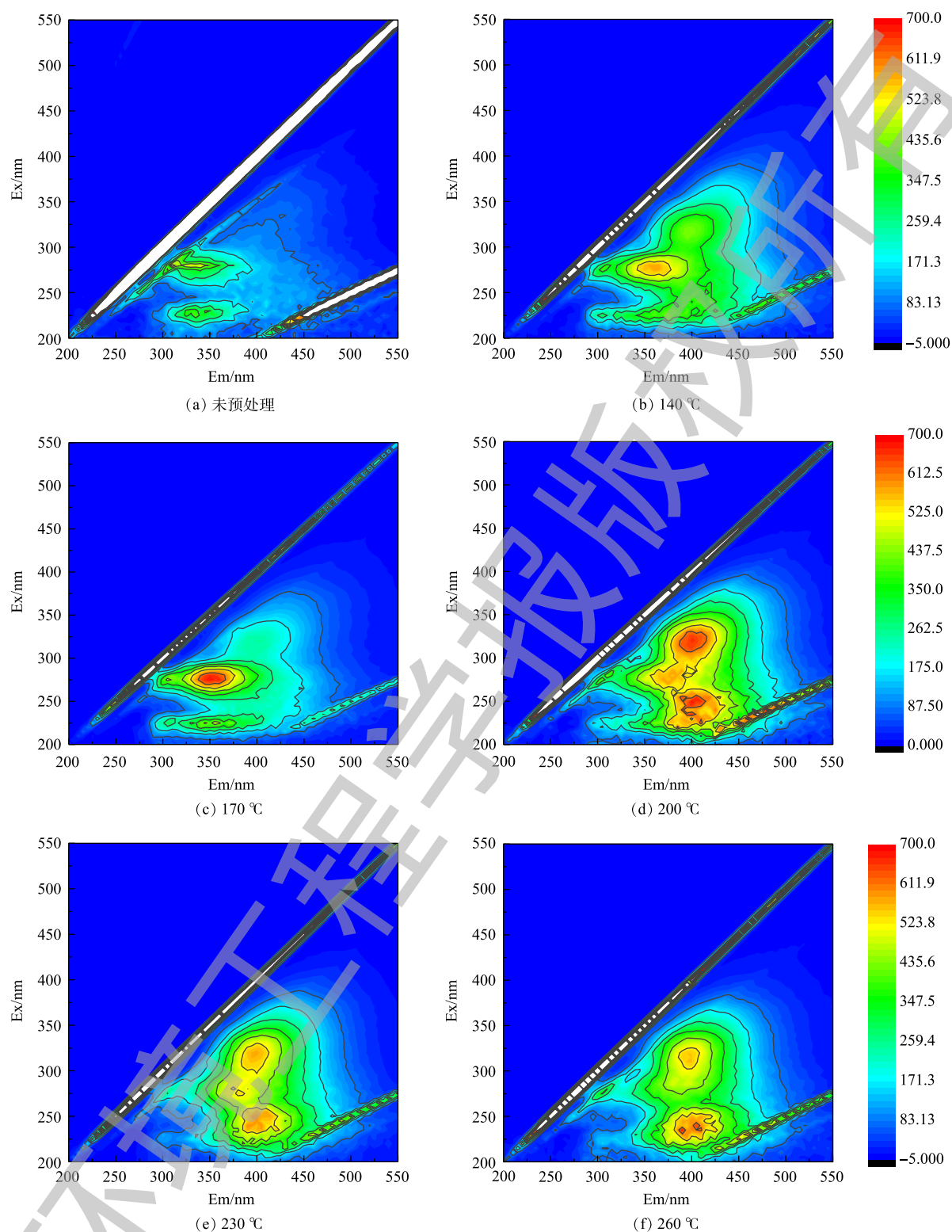


图 2 未预处理和不同温度预处理后污泥水解上清液 DOM 的荧光等高线谱图

Fig. 2 Fluorescence contour spectra of DOM of untreated sludge and hydrolyzed supernatant of pretreated sludge at different temperatures

170 °C，热水解上清液中的 DOM 中可溶性微生物代谢产物浓度明显升高；而当预处理温度高于 170 °C 时 (图 2(d)、图 2(e)、图 2(f))，则会产生大量的腐殖酸类物质。为了更准确的分析预处理温度

对水解上清液中 DOM 的影响,对三维荧光图谱使用积分区域法 (fluorescence regional integration, FRI) 进行三维荧光数据解析^[24]。该方法计算的是某一区域有机化合物含量的相对值,不同的稀释倍数并不会影响三维荧光的分析结果。FRI 方法中不同荧光区域^[25]分别代表 5 类有机物:酪氨酸类、色氨酸类、富里酸类、可溶性微生物产物和腐殖酸类物质^[26]。依据 FRI 算法,计算出 DOM 三维荧光光谱的 5 个荧光区域积分标准体积,见图 3。各个区域的积分标准体积可以间接的表征各个区域所代表有机物质的相对含量。

在图 3 中,纵坐标为某一荧光区域积分标准体积占总积分标准体积比例。由图 3 可知,未处理的高含固污泥 DOM 中,IV 微生物代谢产物和 V 腐殖酸类占主要成分,分别占 58.14% 和 30.59%。经热水解后由于微生物絮体破碎、胞外聚合物打开,污泥中的蛋白质和碳水化合物溶解至液相中。其中的部分大分子有机物还会进一步发生水解作用,生成多肽、二肽以及氨基酸等,部分氨基酸也可能会进一步水解为低分子有机酸、氨以及二氧化碳^[27-28]。

针对 5 类物质热水解前、后 DOM 组分变化可知,I 酪氨酸类所占比例较小,约为 2.01%~4.90%。II 色氨酸类属易生物降解物质,水解后含量较原污泥略微升高,170 °C 时,色氨酸类所占比例最高为 7.71%,随着预处理温度的升高,其占比略微减小为 5.04%~6.07%。III 富里酸类物质在不同处理温度下含量相差不大,约为 10.35%~11.24%。IV 微生物代谢产物易于被微生物利用,随着温度的升高呈现先增加再减少的趋势,在 170 °C 所占比例最大为 38.68%,在 200、230 和 260 °C 时所占比例分别为 28.10%、23.77%和 21.00%,主要是由于温度升高部分蛋白质类物质变性^[29]。V 腐殖酸类物质不利于微生物的利用,170 °C 所占比例最少为 37.47%。这是由于富里酸类大分子、腐殖酸类大分子有机物会分解成不具有荧光特性的小分子物质。170 °C 水热预处理后水解上清液中的可生物降解物质所占比例最高,生物难降解物质所占比例最少;同时,相比其他处理温度 170 °C 蛋白质和糖类的水解率最高,所以 170 °C 更有利于后续污泥水解液的回收利用。

3 结论

1) 对含固率为 10% 的高含固污泥,比较 140、170、200、230 和 260 °C 下的水热预处理效果表明,在水热预处理条件为 170 °C、30 min 时,污泥中蛋白质和碳水化合物充分水解,SCOD、溶解性蛋白质和溶解性碳水化合物浓度达到最大值。

2) 在水热预处理温度为 170 °C 时,大分子有机物分解为小分子有机物,高含固污泥中多糖分解为二糖和单糖,含有大量 O—H 键。

3) 高含固污泥经水解后,DOM 中可被生物利用的微生物代谢产物所占比例随水热预处理温度的升高先增大再减小,在 170 °C 时所占比例达到最大;并且,该温度下难被生物利用的腐殖酸类物质所占比例最小。综合考虑,170 °C 为最佳水热预处理温度,更有利于后续污泥的资源化利用。

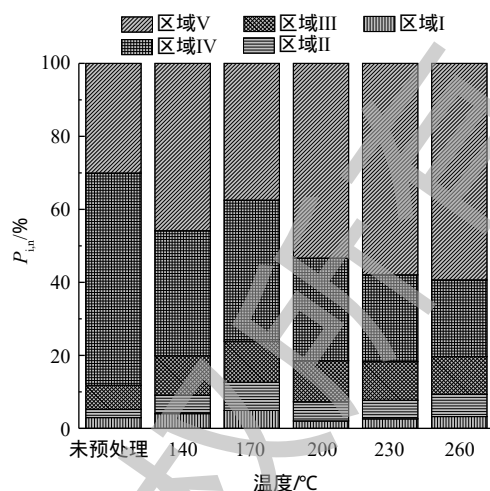


图 3 未预处理和不同温度预处理后污泥水解上清液 DOM 中荧光区域标准积分体积组成

Fig. 3 Distribution of FRI in DOM of untreated sludge and hydrolyzed supernatant of pretreated sludge at different temperatures

参 考 文 献

- [1] LI H, LI C, LIU W J, et al. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 189-194.
- [2] ZHEN G Y, LU X, KATO H, et al. Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 559-577.
- [3] KEPP U, MACHENBACH I, WEISZ N, et al. Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis-three years of experience with full scale plant[J]. *Water Science & Technology*, 2000, 42(9): 89-96.
- [4] 李孟, 章蕾, 张倩, 等. 污泥高温热水解预处理的影响条件及机理研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2013(10): 121-125.
- [5] ZHUO Y, HAN Y, QU Q L, et al. Pre-separation of ammonium content during high solid thermal-alkaline pretreatment to mitigate ammonia inhibition: Kinetics and feasibility analysis[J]. *Water Research*, 2018, 139: 363-371.
- [6] 何选明, 王春霞, 付鹏睿, 等. 水热技术在生物质转换中的研究进展[J]. *现代化工*, 2014, 34(1): 26-29.
- [7] HAN Y, ZHUO Y, PENG D C, et al. Influence of thermal hydrolysis pretreatment on organic transformation characteristics of high solid anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 836-843.
- [8] 杜元元, 汪恂, 王姗. 热水解温度和时间对污泥中物质的释放的影响[J]. *水处理技术*, 2017, 43(8): 78-81.
- [9] 程瑶, 韩芸, 卓杨, 等. 温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 334-338.
- [10] 王治军, 王伟. 污泥热水解过程中固体有机物的变化规律[J]. *中国给水排水*, 2004, 20(7): 1-5.
- [11] 卓杨, 韩芸, 程瑶, 等. 高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律[J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 1006-1012.
- [12] 李倩倩, 郭亮, 赵阳国, 等. 热处理温度对污泥水解效果的影响及其三维荧光光谱特征[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(9): 102-106.
- [13] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [14] SAWASAKI T, HASEGAWAY, TSUCHIMUCHI M, et al. A bilayer cell-free protein synthesis system for high-throughput screening of gene products[J]. *FEBS Letters*, 2002, 514(1): 102-105.
- [15] SPONZA D T. Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady and unsteady-state activated sludge systems[J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37(9): 983-998.
- [16] 李海兵, 刘志英, 林承顺, 等. 微波预处理对剩余污泥生化处理的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(4): 1254-1260.
- [17] 李定昌, 王琦, 高景峰, 等. 不同粒径成熟好氧颗粒污泥EPS的三维荧光光谱特性[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(7): 26-31.
- [18] 翁诗甫, 徐怡庄, 等. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [19] 李广, 李晶, 焦晓霞, 等. 剩余污泥热水解特性试验研究[J]. *给水排水*, 2015, 41(1): 129-131.
- [20] DONOS-OBRAVO A, PEREZELVIRA S, AYMERICH E, et al. Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge.[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 660-666.
- [21] 郑蕾. 活性污泥胞外聚合物吸附重金属效能与机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006
- [22] 韩芸, 王晓飞, 卓杨, 等. 预处理条件对高含固污泥热水解有机物组分转化的影响[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(4): 1527-

1532.

- [23] 李瑞. 活性污泥法除磷过程中胞内储存物质的红外光谱解析与应用[D]. 合肥: 安徽建筑工业学院, 2012.
- [24] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence Excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [25] 李卫华, 盛国平, 王志刚, 等. 废水生物处理反应器出水的三维荧光光谱解析[J]. *中国科学技术大学学报*, 2008, 38(6): 39-46.
- [26] ZHEN G Y, LU X, WANG B, et al. Synergetic pretreatment of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation under mild temperature for enhanced dewaterability[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 29-36.
- [27] SHANABLEH A, JOMAA S. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment[J]. *Water Science & Technology*, 2001, 44(10): 129-135.
- [28] 欧阳二明, 王伟. 污泥热水解过程中有机物分子量和荧光特征变化规律[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(12): 8-13.
- [29] HANER A, MASON C A, HAMER G. Death and lysis during aerobic thermophilic sludge treatment: Characterization of recalcitrant products[J]. *Water Research*, 1994, 28(4): 863-869.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Effect of thermal hydrolysis treatment temperature on transformation and composition of organic matter in high solid content sludge

GAO Yuan^{1,2}, HAN Yun^{1,2,*}, HAN Lu^{1,2}, YANG Peizhen^{1,2}, LIAN Jie^{1,2}, ZHONG Chen³

1. School of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

3. Gezhouba Group Water Operation Co. Ltd., Wuhan 430000, China

*Corresponding author, E-mail: hanyun@xauat.edu.cn

Abstract In this study, high solid content sludge in municipal wastewater treatment plant (WWTP) was taken as the research object, the changes in hydrolysis effect and composition of organic matter in sludge under different hydrothermal pretreatment temperatures were discussed. The results showed that organic matter in the sludge could be effectively hydrolyzed at different hydrothermal pretreatment temperatures of 140, 170, 200, 230 and 260 °C. After 30 min treatment at 170 °C, the concentrations of SCOD, soluble proteins and soluble carbohydrates reached their own highest value of 40.71, 20.56 and 9.10 g·L⁻¹, respectively. Fourier infrared analysis of the hydrolyzed supernatant revealed that at 170 °C, the protein and carbohydrates in the sludge were sufficiently hydrolyzed, and a large number of O—H bonds appeared in the supernatant. Three-dimensional fluorescence analysis and fluorescence regional integration (FRI) of hydrolyzed supernatant revealed that the bioavailable microbial metabolites accounted the largest proportion of 38.68% at 170 °C, while the hardly micro-biological degradable humic acids accounted for the smallest proportion of 37.47%. When the high solids content sludge was pretreated for 30 min at 170 °C, the macromolecular organics in the sludge were decomposed into small molecular organics. At the same time, the proportion of microbially available substances reached the largest value, which was more conducive to the subsequent resource utilization of sludge.

Keywords high solid content sludge; resource reuse of sludge; thermal hydrolysis pretreatment; fluorescence regional integration; three-dimensional fluorescence analysis