



污泥热水解滤液作为外碳源对生物脱氮系统性能和微生物群落结构的影响

余芬, 韩芸[✉], 周梦雨, 卓杨, 普冰玉, 张瑞方, 冯浩

西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

摘 要 剩余污泥热水解滤液作为生物脱氮系统的外碳源, 可提高污泥中 COD 利用效率, 实现污泥资源化利用。在探究不同热水解预处理温度所得热水解滤液特性的基础上, 采用小试厌氧/缺氧/好氧 (anaerobic/anoxic/oxic, A²/O) 系统探究污泥热水解滤液作为外碳源对生物脱氮过程的影响。结果表明, 不同热水解预处理温度所得污泥热水解滤液最大比反硝化速率无显著差异。热水解预处理条件为 165 ℃、30 min, 剩余污泥中 COD 溶出率和蛋白质溶出率较高, 可分别达 44.23% 和 48.92%。以实际工程所采用的热水解预处理条件 (165 ℃、30 min) 所得污泥热水解滤液作为外碳源进行连续试验。在污泥热水解滤液的体积投配率为 0.6% 时, 系统 TN 去除率和最大反硝化速率最高可达 79.62% 和 17.55 mg N·(g VSS·h)⁻¹, 与添加乙酸钠时脱氮性能相当。对比外碳源为乙酸钠时微生物群落结构, 引入污泥热水解滤液后, 反硝化菌相对丰度增至 18.55%, 且反硝化除磷菌 *Dechloromonas* 相对丰度由 3.04% 增至 3.72%, 说明污泥热水解滤液可强化反硝化过程与生物除磷过程的耦合, 进而提升有机碳源利用效率。综上, 污泥热水解滤液作为外碳源可显著提升 A²/O 系统反硝化性能, 强化反硝化菌群结构, 实现污泥资源化回收利用并同步提升污水营养物去除效率。

关键词 剩余污泥; 热水解预处理; 生物脱氮; 外碳源

作为污水处理过程副产物, 污泥资源化回收利用已然成为污水处理工程的重要内容。预计 2025 年我国剩余污泥年产量可达 9×10^7 t (以含水率 80% 计)^[1]。剩余污泥含有微生物胞外聚合物和细胞内含物等大量有机物质^[2], 通过碱性发酵、湿式氧化、热水解等预处理方法可回收利用剩余污泥中有机碳源^[3]。污泥热水解预处理技术 (thermal hydrolysis pretreatment, THP) 是国际水协会推荐的未来污水处理领域最具前景的 18 项技术之一^[4]。剩余污泥经 165~175 ℃ 水热处理 30~60 min 后, 细胞壁破裂, 胞内物质溶出, 部分大分子有机物被水解为小分子有机物^[5], 如挥发性脂肪酸 (volatile fatty acids, VFAs)^[6], 进而更利于微生物的摄取和利用。与此同时, 我国污水处理厂普遍存在进水 COD/N 较低的问题^[7], 为满足日趋严格的排放标准, 通常需外加甲醇、乙酸钠等有机碳源。据统计, 满足一级 A 排放标准的碳源需求量约为 23.28 kg·m⁻³^[7], 这无疑将大大增加污水处理成本。

非传统碳源的使用可一定程度上降低外碳源的购置费用, 比如天然纤维素物质^[8]、可生物降解聚合物^[9]、污泥或餐厨垃圾发酵液^[10] 等。鉴于 THP 可加速污泥中有机物的溶出, 将其由固相转移至液相。因此, 在 THP 处理的剩余污泥脱水液 (此后称之为污泥热水解滤液) 中富含有机物质, 可将其用作污水处理厂主流或侧流工艺的外碳源, 此举可在实现污泥减量的同时减少外碳源的购置费用。已有研究指出, 污泥热水解滤液作为有机碳源时反硝化速率与乙酸钠相近, 最高可达 3.85 mg·(g VSS·h)⁻¹^[11]。WU 等^[3] 研究表明, 将 80 ℃、90 min 所得污泥热水解滤液用于 A/O 工艺外碳源时, 系统出水可满足排放标准。值得注意的是, 污泥热水解滤液含有一定浓度的氮和磷, 外加污泥热水解滤液可造成系统氮、磷负荷提升, 进而致使生物处理系统性能受到负面影响。除此以外, THP 条件是决定污泥中有机物溶出效率和水解效率的关键因素^[5], 污泥热水解滤液中 COD 浓度与 THP 温度 (130~170 ℃) 和水解时间 (10~60 min) 紧密相关^[12]。然而较高的

收稿日期: 2023-11-23 录用日期: 2024-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52070153; 52200175); 陕西省重点研发计划资助项目 (2023-YBSF-283)

第一作者: 余芬 (2001—), 女, 硕士研究生, yufen@xauat.edu.cn ✉通信作者: 韩芸 (1974—), 女, 博士, 教授, hanyun@xauat.edu.cn

THP 温度可显著促进难降解有机物的生成^[13-14], 这不仅将降低污泥热水解滤液中有机物的可生化性, 而且将对脱氮功能菌产生定向筛选作用^[15], 改变活性污泥中微生物群落结构。因此, 探明污泥热水解滤液添加对生物脱氮过程的影响, 将有助于推动污泥热水解滤液作为非传统碳源的工程化应用。

本研究旨在阐明污泥热水解滤液添加对生物脱氮系统的影响, 首先探究热水解温度与污泥热水解滤液中有机物分布及反硝化速率的相关关系; 其次, 以乙酸钠为对照, 分析污泥热水解滤液作为外碳源对厌氧/缺氧/好氧 (anaerobic/anoxic/oxic, A²/O) 系统的生物脱氮性能和微生物群落结构的影响, 为污泥热水解滤液用作生物脱氮系统外碳源提供一定的理论支撑。

1 材料与方法

1.1 实验原料

污泥热水解滤液。剩余污泥取自陕西省西安市某城市污水处理厂 A²/O 工艺的生物反应池, 过筛 (1.0 mm) 后, 投加聚丙烯酰胺进行沉降脱水, 以将含固率调整为 10%。THP 过程如下: 取 2.5 L 含固率为 10% 的剩余污泥加入高温高压反应釜 (KCF-5, 北京世纪森朗实验仪器有限公司), 分别于 125、145、165 和 185 °C 条件下热水解处理 30 min; 冷却至室温后, 于 10 000 r·min⁻¹、4 °C 下离心 10 min (5804R, 德国 Eppendorf), 上清液即为污泥热水解滤液。

1.2 实验装置

A²/O 反应器有效容积为 30 L, 其中厌氧池、缺氧池和好氧池的池容分别为 4.20、9.02 和 16.70 L, 反应器装置示意图见图 1。水力停留时间分别为 2.0、4.3 和 8.0 h。混合液内回流比和污泥外回流比分别为 2.6 和 0.6。A²/O 系统接种污泥取自上述污水处理厂好氧池, 其 MLSS 为 5.98 g·L⁻¹, MLVSS 为 2.93 g·L⁻¹, MLVSS/MLSS=0.49。连续运行期间, 活性污泥 MLSS 约为 3 g·L⁻¹。

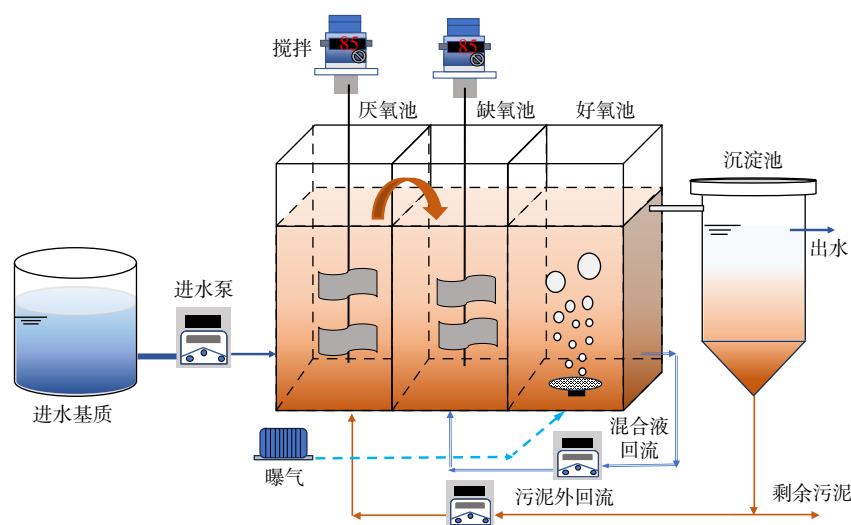


图 1 A²/O 系统装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the A²/O system unit

反应器的进水流量为 50 L·d⁻¹。连续运行试验共进行 120 d, 根据进水水质差异, 将其分为 5 个阶段, 各阶段运行方式和进水水质指标如表 1 所示。

1.3 实验方法

不同 THP 温度下污泥热水解滤液反硝化速率。反硝化速率批次试验所用碳源为 THP 温度分别为 125、145、165 和 185 °C (反应 30 min) 下制备所得污泥热水解滤液。试验污泥取自上述污水处理厂好氧池, 反应装置容积为 1.0 L, 试验开始前添加 NaNO₃ 浓溶液使得初始 NaNO₃ 浓度为 40 mg·N·L⁻¹, 并通过改变污泥热水解滤液投加量使初始 COD/N 为 8, 初始 pH 值调节至 7.5 左右, 通入 N₂ 维持缺氧环境。以 30 min 间隔取样, 测定 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 COD 浓度, 并以 MLVSS 表征微生物浓度。

表 1 A²/O 反应器运行方式和进水水质Table 1 Operation modes and influent quality of A²/O reactor

进水	碳源类型	运行阶段	水质参数			
			COD/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)	COD/N
配制废水	乙酸钠	I	346	30.2	26.9	11.46
	无外碳源	II	253	53.13	50.8	4.77
实际污水	乙酸钠	III	370	47.35	43.87	7.82
	0.3%滤液	IV	408	66.8	60.7	6.11
	0.6%滤液	V	555	67	56.7	8.28

功能微生物活性测定。连续运行期间，定期测定各阶段稳定期时脱氮功能菌的最大活性。微生物活性测定过程主要参照 BRDJANOVIC 等^[16] 推荐方法。氨氧化菌 (ammonia oxidizing bacterium, AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (nitrite oxidizing bacterium, NOB) 活性测定步骤为：从 A²/O 反应器中收集 400 mL 活性污泥，以 3 000 r·min⁻¹ 离心 5 min (TD5M-WS, 上海卢湘仪实验室仪器有限公司)，淘洗 3 次；将离心后的活性污泥添加至烧杯中，使用自来水重悬至 400 mL。试验开始前，向烧杯中加入初始浓度为 30 mg N·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液 (或 20 mg N·L⁻¹ 的 NaNO₂ 溶液) 测定 AOB (或 NOB 活性)，控制溶解氧和温度分别为 2.0~3.0 mg·L⁻¹ 和 30 ℃，并调节 pH 为 7.50~8.40。测定 NH₄⁺-N 或 NO₂⁻-N 浓度变化速率。反硝化菌活性测定步骤为：从 A²/O 反应器中收集 800 mL 活性污泥，以 3 000 r·min⁻¹ 离心 5 min (TD5M-WS, 上海卢湘仪实验室仪器有限公司)，淘洗 3 次；将淘洗后的活性污泥重悬至原体积，初始 NO₃⁻-N 浓度为 20 mg N·L⁻¹，COD 浓度为 200 mg·L⁻¹。调节 pH 为 7.5 左右，通入 N₂ 维持缺氧环境，测定 NO₃⁻-N 和 COD 浓度变化速率。上述活性均以 MLVSS 表征微生物浓度。

1.4 分析方法

NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 分别采用纳氏试剂分光光度法和 N- (1-萘基) -乙二胺分光光度法测定；NO₃⁻-N 测定采用紫外分光光度法 (UV2600, 上海尤尼柯仪器有限公司)^[17]。COD 测定采用快速消解法。总氮 (total nitrogen, TN) 和总磷 (total phosphorus, TP) 测定分别采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法和过硫酸钾氧化-钼酸铵分光光度法；蛋白质采用 Lowry 法^[18]，以牛血清蛋白作为标准品；总 VFAs 测定采用异羟肟酸铁比色法^[19]。TS、VS、MLSS 和 MLVSS 采用重量法测定。

污泥热水解滤液的三维荧光光谱采用荧光分光光度计 (F-7000, 日本株式会社日立制作所) 测定，测试参数如下：发射波长 (E_m) 和激发波长 (E_x) 分别为 250~550 nm 和 200~500 nm，扫描步长 5 nm，扫描速度为 12 000 nm·min⁻¹。荧光物质的相对定量采用荧光区域积分法 (fluorescence regional integration, FRI)^[20]。

1.5 微生物群落结构分析

对各运行阶段的活性污泥样品进行 16S rRNA 基因测序，以研究活性污泥中微生物群落结构变化。活性污泥中 DNA 提取采用 E.Z.N.ATM Mag-Bind Soil DNA Kit (OMEGA, 上海奥米佳测量技术) 试剂盒并按照操作手册进行；采用 1% 琼脂凝胶电泳检测 DNA 的完整性，并使用紫外分光光度计 (NanoDrop 2000, 美国赛默飞世尔科技公司) 测定 DNA 浓度及纯度。以提取的 DNA 为模板，采用 V3-V4 引物 (序列 338F: 5'-ACTCCTAGGGGAGGCAGCAG-3' 和 806R: 5'-GGACTACHVGGGTWTATAAT-3') 在 PCR 仪 (GeneAmp[®] 9700, 爱普拜斯应用生物系统贸易 (上海) 有限公司) 进行 PCR 扩增。扩增产物在 Illumina MiSeq 高通量测序平台进行测序并对数据进行处理分析 (上海生工生物工程股份有限公司)。

2 结果与讨论

2.1 THP 温度对污泥热水解滤液组成的影响

不同 THP 温度 (125、145、165 和 185 ℃) 下制备所得污泥热水解滤液特性见表 2。THP 的关键作用在于促进 COD 的溶出，SCOD 浓度越高，则污泥水解破胞效果越好。由表 2 可知，在反应时间为 30 min 时，随着 THP 温度的增加，污泥热水解滤液中 COD、蛋白质和 VFAs 等均呈现增加趋势。且 THP 温度由 125 ℃ 升至 165 ℃ 时，COD 溶出率 (SCOD/TCOD) 由 38.49% 增加至 44.23%；进一步提高 THP 温度至 185 ℃，COD 溶出率仅增加 1.48%。于秋子等^[21] 研究指出，温度过高并不会显著提高 COD 溶出率。蛋白质

表 2 不同温度热水解液特性比较

Table 2 Comparison of the characteristics of thermal hydrolysis supernatant at different temperatures

测定指标		原泥	热水解温度				g·L ⁻¹
			125 °C	145 °C	165 °C	185 °C	
COD	T	63.27±0.78	60.85±0.39	65.22±0.29	67.56±0.12	76.31±0.55	
	S	1.12±0.09	23.42±0.18	26.10±0.31	29.88±0.53	34.88±0.80	
蛋白质	T	31.37±0.56	33.07±0.17	35.78±0.28	42.60±0.77	52.50±0.32	
	S	0.10±0.02	14.72±0.22	16.92±0.16	20.84±0.60	23.97±0.50	
TN	T	3.13±0.15	3.09±0.12	3.29±0.34	4.07±0.23	5.44±0.08	
	S	0.08±0.01	1.73±0.08	1.84±0.13	2.20±0.25	3.21±0.05	
TP	T	0.42±0.09	0.49±0.05	0.53±0.06	0.51±0.05	0.52±0.11	
	S	0.06±0.01	0.33±0.02	0.27±0.03	0.17±0.01	0.13±0.01	
VFAs	—	0.10±0.02	1.26±0.14	1.51±0.05	2.50±0.37	4.05±0.52	

注：T代表总指标，S代表溶解态指标。

物质是剩余污泥中主要有机组分，约占有机质的 50%~60%^[22]。不同 THP 温度下，高含固剩余污泥中蛋白质溶出率分别为 44.51% (125 °C)、47.29% (145 °C)、48.92% (165 °C) 和 45.66% (185 °C)。在过高的 THP 温度下 (185 °C)，蛋白质水解率下降的主要原因可能是氨基酸类物质和还原性糖类发生 Maillard 反应所致^[23]。THP 温度由 125 °C 升至 185 °C，可溶性 TN 由 (1.73±0.08) g·L⁻¹ 逐渐增至 (3.21±0.05) g·L⁻¹，说明蛋白质释放使得可溶性 TN 增加。不同 THP 温度制备得污泥热水解滤液的 COD/N 约 11~13，高于生物去除 TN 的所需 COD/N (COD/N=6)^[24]，因此污泥热水解滤液具备作为外碳源的潜力。

在不同 THP 温度下，污泥热水解滤液中溶解性有机物的三维荧光光谱图见图 2。由图 2(a)~(d) 可知，

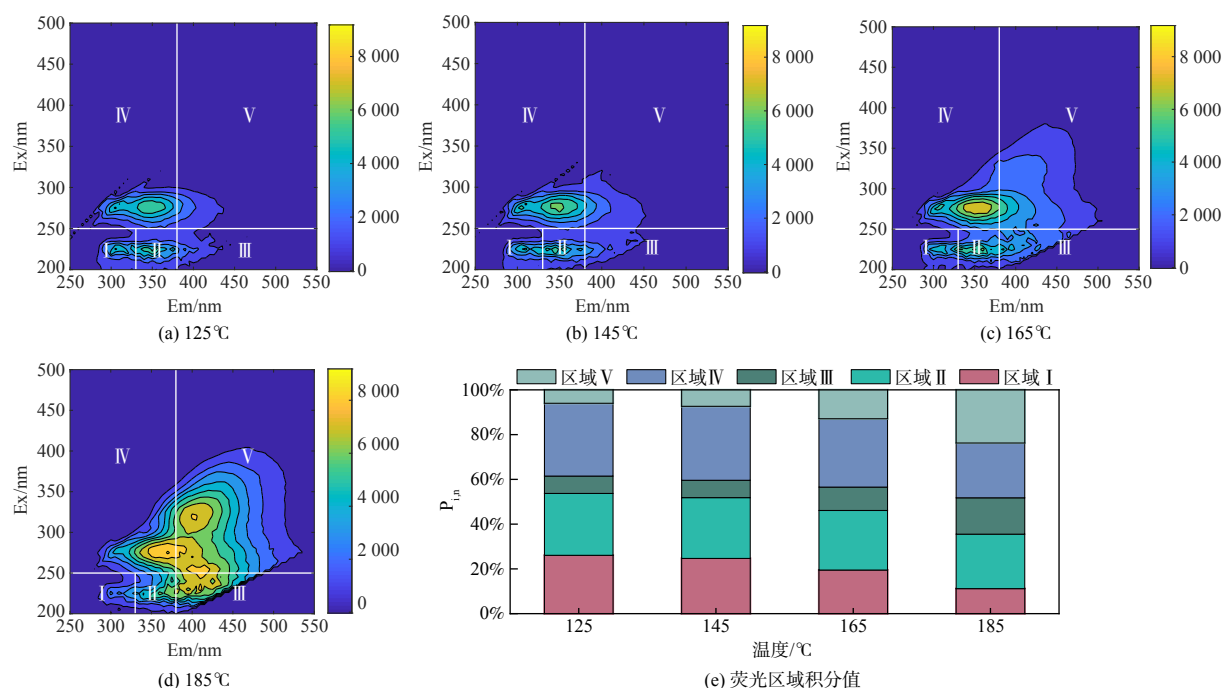


图 2 污泥热水解滤液的三维荧光光谱特征

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectroscopy of thermal hydrolyzed sludge filtrate

高 THP 温度显著促进难降解有机物的生成。THP 温度由 125 °C 升至 185 °C 时, 污泥热水解滤液中Ⅲ区(富里酸类)和 V 区(腐殖酸类)等难降解有机物的荧光信号显著增强。由 FRI 分析所得污泥热水解滤液中各区有机物占比可知(见图 2(e)), 随着 THP 温度的增加, 易生物降解有机物(I、II 和 IV 区)占比由 86.28% (125 °C) 降至 60.02% (185 °C); 而难降解有机物占比分别由 125 °C 的 13.72% 增加至 15.13% (145 °C)、23.35% (165 °C) 和 39.98% (185 °C), 与 STUCHEY 等^[25]研究结论相近。已有研究显示, 由氨基酸和还原性糖类发生的 Maillard 反应可能是剩余污泥 THP 过程中难降解有机物的重要生成途径^[23]。因此, 将污泥热水解滤液用作外碳源时需关注此类难降解物质所造成的可生化性下降及其对系统性能的潜在影响。

2.2 THP 温度对污泥热水解滤液反硝化性能的影响

经热水解预处理后, 污泥中部分颗粒态有机物被释放至液相, 大分子有机物被水解为小分子有机物, 转化为可被反硝化细菌快速利用的有机碳源(如 VFAs)。但不同 THP 温度条件下的污泥热水解滤液中 VFAs 含量有所差异(表 2)。为探究不同 THP 温度下污泥热水解滤液作为有机碳源的反硝化性能, 开展反硝化活性批次试验, 结果见图 3。

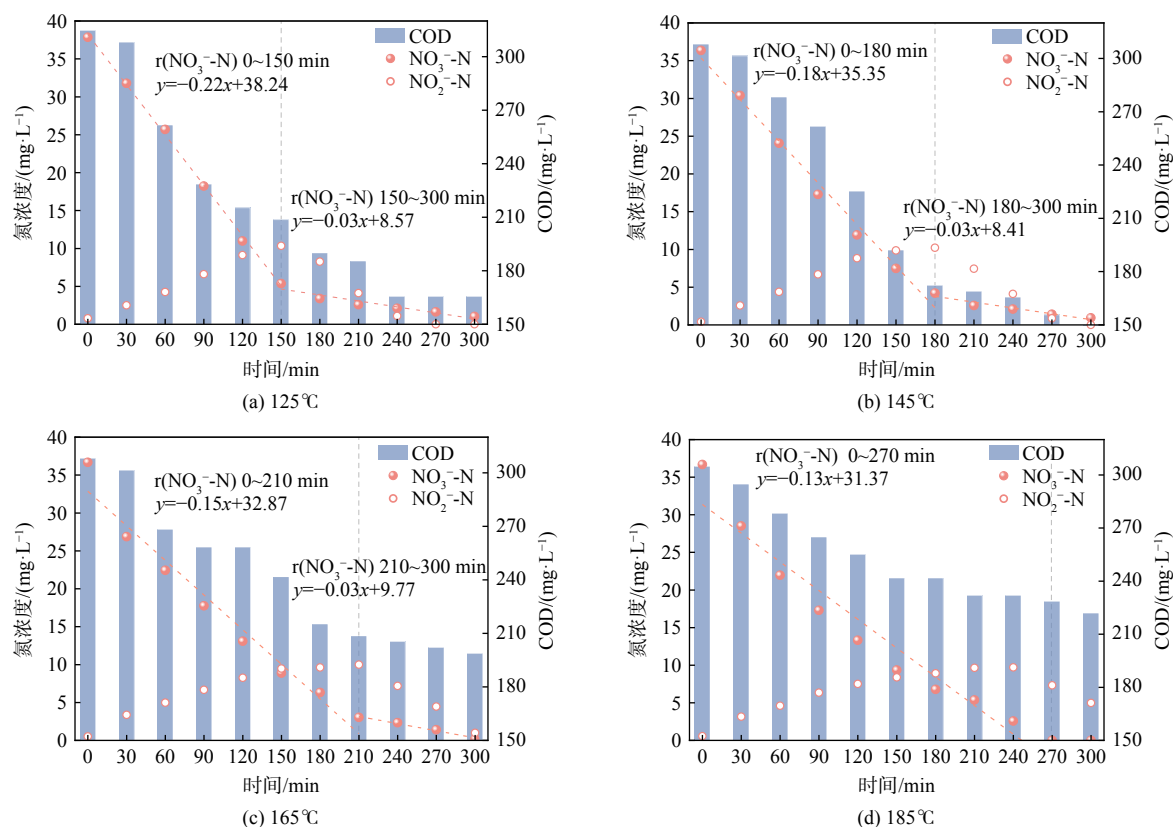


图 3 不同热水解温度下污泥热水解滤液的反硝化过程中物质变化

Fig. 3 Substance changes during denitrification of thermal hydrolyzed sludge filtrate with different thermal hydrolysis temperatures

由图 3 可知, 不同 THP 温度下污泥热水解滤液最大比反硝化速率, 分别为 3.08、2.86、2.93 和 3.27 $\text{mg} \cdot (\text{g VSS} \cdot \text{h})^{-1}$, 可见, THP 温度对污泥热水解滤液的最大比反硝化速率无显著影响。此外, 试验过程中 COD 变化趋势与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 变化趋势相近, 均呈现前期降解速率较高, 而后期速率逐渐降低的趋势, 应是前期消耗物质为易于反硝化菌利用的 VFAs 等, 后期则主要利用如多糖、蛋白质等慢速降解有机物。值得注意的是, 不同 THP 温度下污泥热水解滤液作为碳源时, 均观察到 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的积累, 且 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量最高可达 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。孙洪伟等^[26]研究碳源类型对反硝化过程 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累影响发现, 以快速降解有机物作为反硝化碳源时(如甲醇、乙酸、甲酸等)可获得较高的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 速率, 从而系统出现 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累

现象。THP 温度的升高, 保证相同 CON/TN 前提下所引入的快速降解有机物 (如 VFAs 等) 含量降低, 难降解有机物占比增加, 从而使得 NO_2^- -N 最大积累量呈下降趋势。

2.3 污泥热水解滤液对 A^2/O 系统脱氮性能的影响

考虑目前实际工程中普遍选取 THP 条件为 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min, 且本研究中不同 THP 温度下污泥热水解滤液对最大反硝化速率无显著影响, 故着重探讨典型 THP 条件下制备所得污泥热水解滤液作为外碳源对 A^2/O 系统处理实际生活污水过程的影响。小试 A^2/O 系统共运行 120 d, 连续运行结果见图 4。第 I 阶段 (1~25 d) 采用配制废水, 平均进水 COD/N 为 11.46, 启动 14 d 后处理效果趋于稳定, 出水 COD 浓度为 $20.88 \pm 8.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 和 NH_4^+ -N 浓度分别为 (5.75 ± 4.06) 和 $(1.09 \pm 0.50)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 和 TN 去除率分别达到 93.89% 和 80.96%。第 II 阶段 (26~32 d) 为实际污水运行阶段, 进水 COT/N 降至 4.77, 出水 COD 和 TN 相较于阶段 I 均有所增加, 分别为 (19.98 ± 4.31) 和 $(15.68 \pm 3.35)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 且出水 TN 主要以 NO_3^- -N 形式存在, 达 $14.05 \pm 4.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率降至 71.04%。由于进水 COD/N 过低, 化能异养型反硝化菌缺乏充足的有机碳源作为电子供体完成脱氮过程, 进而致使 TN 去除率降低。基于此, 第 III 阶段 (33~68 d) 根据实际污水水质向反应器中添加乙酸钠作为外碳源, 控制进水 COD/N 为 7.82, 稳定期时 TN 去除率提升至 80.43%。

为探究污泥热水解滤液作为外碳源的效能, 在第 IV 阶段 (69~97 d), 以 0.3% 的体积投加率添加污泥热水解滤液, 其所提供的 COD 约占进水总 COD 的 36.11%。由于污泥热水解滤液中存在一定量 TN (约 $6.60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 导致进水 COD/N 比仍处于较低水平 (约为 6.1)。运行稳定后系统出水 COD 和 TN 分别为 (63.73 ± 32.12) 和 $(31.32 \pm 6.13)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率下降至 53.16%。相较于阶段 II, 在较高的 COD/N 下并未达到理想的 TN 去除率, 可能缘于反硝化功能菌尚未适应成分复杂的污泥热水解滤液, 且污泥热水解滤液所提供碳源仍有不足。第 V 阶段 (98~123 d) 进一步将污泥热水解滤液体积投加率提升至 0.6%, 此时进水中由污泥热水解滤液提供的 COD 约占总 COD 的 49.84%, 进水 COD 和 TN 分别达到 554.63 ± 87.94 和 $67.03 \pm 11.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在稳定期时, 出水 TN 降至 $(13.90 \pm 4.25)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率达 79.26%, 与阶段 III 的 TN 去除率相近。ZHU 等^[10] 研究指出, 以污泥发酵液作为外碳源 TN 去除率由 65.3% 提升至 77.5%。综上所述, 经微生物适应期后, 以污泥热水解滤液为外碳源提供约 50% 进水 COD 可实现良好的生物脱氮效率。尽管污泥热水解滤液的加入导致系统进水 COD 和 TN 负荷分别增加 49.84% 和 21.67%, 但鉴于污泥热水解滤液的 COD/N 约为 11~13, 使得引入的有机碳源具备去除污水中 TN 的能力。另外, 在阶段 IV 和阶段 V 中系统出水 COD 浓度均因污泥热水解滤液的介入而有所提升, 这主要因为污泥热水解滤液中含有一定量的难降解有机物。已有众多研究显示, 非传统外碳源在实际应用时可能会抬升出水 COD 浓度, 如厨余废水^[27]、污泥发酵液^[28-29] 等。因此, 在采用污泥热水解滤液等复杂碳源作为生物脱氮系统外碳源时, 需特别关注可能由难生物降解物质所引起的出水 COD 浓度变化。

2.4 污泥热水解滤液对功能微生物代谢活性的影响

为探究污泥热水解滤液对活性污泥中功能菌活性的影响, 在各阶段稳定运行期测定各功能菌最大活性, 见图 5。以污泥热水解滤液为外碳源的第 IV 阶段和第 V 阶段 AOB 和 NOB 最大活性分别为 3.14 和 $2.96\text{ mg N}\cdot(\text{g VSS}\cdot\text{h})^{-1}$, 相较于添加乙酸钠作为外碳源阶段 (阶段 III), 活性分别降低约 37.21% 和 19.25%。尽管污泥热水解滤液的添加导致 AOB 最大活性受到影响, 但系统出水 NH_4^+ -N 仍低于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可见硝化性能未受到显著影响, 这与 WU 等^[3] 研究结果一致。硝化菌为化能自养菌, 因此硝化菌活性降低一方面可能由于污泥热水解滤液中可生物降解有机化合物对硝化细菌的直接抑制作用^[15] 及化能异养菌对 DO 的竞争, 导

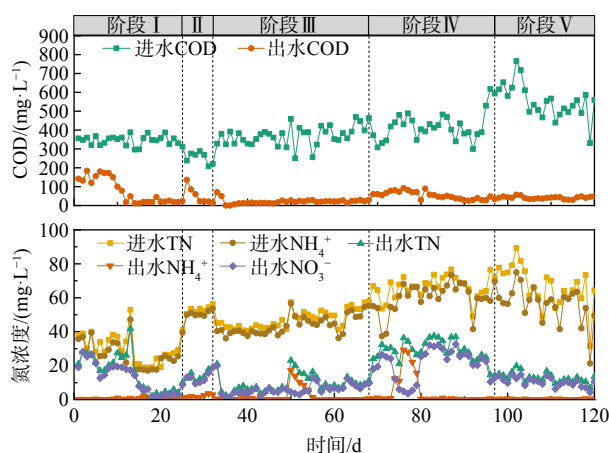


图4 A^2/O 系统进出水水质变化

Fig. 4 Variations in the quality of influent and effluent of the A^2/O system

致硝化细菌的生长速率降低；另一方面可能缘于颗粒和大胶体颗粒态有机物所造成的氧传质阻力增加^[30]。

就反硝化菌最大活性而言，添加乙酸钠提升 COD/N 至 7.82 (由阶段 II 至阶段 III)，最大反硝化速率由 $14.73 \text{ mg N} \cdot (\text{g VSS} \cdot \text{h})^{-1}$ 增加至 $17.97 \text{ mg N} \cdot (\text{g VSS} \cdot \text{h})^{-1}$ ，提高约 22%。对于阶段 IV，在碳源由乙酸钠置换为污泥热水解滤液后，反硝化活性有所降低，降幅约 32.89%，这可能是由于污泥热水解滤液投加量不足且反硝化菌尚处于适应期所致，此阶段 TN 去除率也有所降低 (图 4)。通过提高污泥热水解滤液体积投加率 (阶段 V)，COD/N 达到 8.27，反硝化菌活性增至 $17.55 \text{ mg N} \cdot (\text{g VSS} \cdot \text{h})^{-1}$ ，与阶段 III 相近。在污泥热水解滤液作为外碳源处理实际污水时，反硝化菌活性最高可达 $16.01 \text{ mg N} \cdot (\text{g VSS} \cdot \text{h})^{-1}$ ^[31]，而污泥碱性发酵液的反硝化速率为 $7.94 \text{ mg N} \cdot (\text{g VSS} \cdot \text{h})^{-1}$ ^[29]，略低于本研究。可见，以污泥热水解滤液作为外碳源可维持系统反硝化能力，从而改善系统的脱氮性能。

2.5 污泥热水解滤液对微生物群落结构的影响

与乙酸钠相比，添加污泥热水解滤液后具有更高的微生物多样性指数。污泥热水解滤液添加前后活性污泥中微生物群落属水平相对丰度变化如图 6 所示。

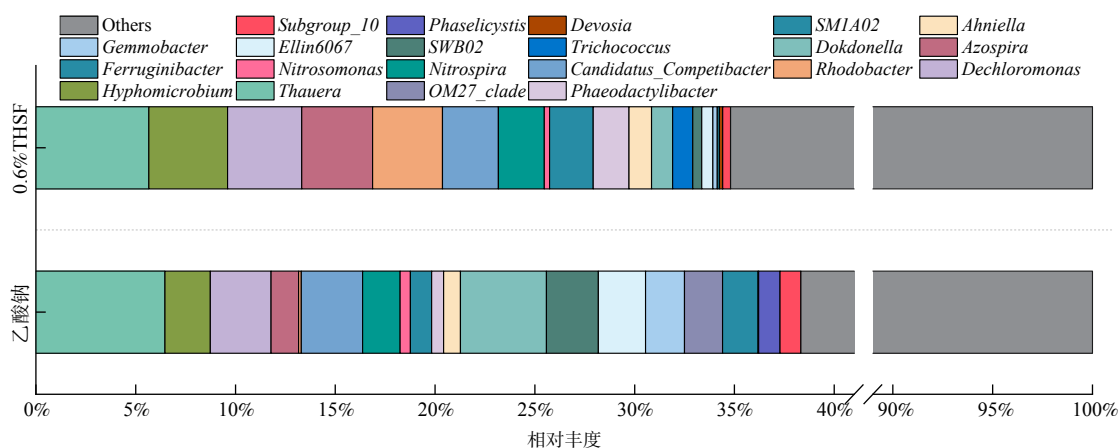


图 6 第 I 阶段和第 V 阶段微生物群落结构变化 (属水平)

Fig. 6 Various in microbial community structure at the genus level in stage I and stage V

Nitrosomonas (0.52%)、*Nitrospira* (1.88%) 和 *Ellin6067* (2.37%)^[32]、*SM1A02* (1.78%)^[33] 为第 I 阶段主要的硝化细菌，加入污泥热水解滤液后，*Nitrosomonas* 和 *Ellin6067* 相对丰度分别降低 50.77% 和 76.48%，*Nitrospira* 相对丰度由 1.88% 增加至 2.30%，这可能是污泥热水解滤液对微生物产生了定向选择。*Devosia*^[34] 可同时利用无机铵和有机氮 (芳香族硝基化合物) 产生 NO_2^- -N 或 NO_3^- -N；污泥热水解滤液投加后，其相对丰度由 0.03% 升至 0.16%，这可能是由于污泥热水解滤液中部分难降解物质与芳香族硝基化合物结构类似，进而有利于 *Devosia* 的生长。

污泥热水解滤液显著改变了反硝化菌的群落组成。污泥热水解滤液投加后典型部分反硝化菌 *Thauera* 相对丰度由 6.47% 降至 5.66%，有研究显示富里酸类物质可抑制 *Thauera* 的生长^[35]。*Rhodobacter*^[36] 和 *Phaeodactylibacter*^[37] 为好氧反硝化细菌，引入污泥热水解滤液后两者相对丰度分别提高至 3.50% 和 1.79%，这有助于提升 COD 利用率和总氮去除率。加入污泥热水解滤液后，以甲醇为电子供体参与反硝化过程的 *Hyphomicrobium*^[38] 相对丰度由 2.27% 增加至 3.94%，说明 THP 可能促进了后续反应过程中甲醇的生成，进而有利于 *Hyphomicrobium* 的生长。此外，*Azospira* 中部分属具有强还原 N_2O 能力^[39]，其相对丰度

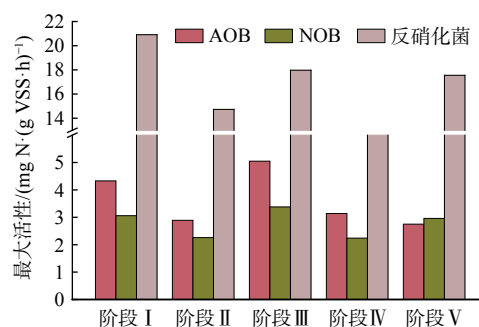


图 5 系统各阶段功能微生物活性变化

Fig. 5 Variations in activity of the functional microorganism at different stages of the system

由 1.38% 增加至 3.56%, 污泥热水解滤液作为外碳源可能存在降低温室气体排放能力, 但仍需进一步研究予以证实。

Dechloromonas 被认为是反硝化除磷系统中主要的功能菌^[40], 可使用 VFAs 作为可用底物进行除磷代谢^[41]。在污泥热水解滤液投加后, *Dechloromonas* 相对丰度由 3.04% 增加至 3.72%, 说明污泥热水解滤液的投入可在一定程度上强化反硝化除磷效果, 提高生物系统对有机碳源的利用效率。

综上, 将污泥热水解滤液作为外碳源应用于实际污水, 一方面可获得与乙酸钠相似的脱氮性能, 降低成本和有机固体废弃物对环境的影响; 其次, 污泥热水解滤液成分复杂, 有利于促进不同代谢类型微生物协同作用, 提高群落丰富度, 进而提升系统抗冲击负荷的能力。

3 结论

1) 随着热水解温度的增加, COD 溶出率逐渐增加, 但存在最大溶出率。过高的热水解温度可显著增加难降解有机物生成量, 降低污泥热水解滤液的可生化性。

2) 以 125、145、165 和 185 °C 的污泥热水解滤液作为反硝化外碳源, 最大比反硝化速率分别为 3.08、2.86、2.93 和 3.27 mg·(g VSS·h)⁻¹, 无明显差异。但 NO₂⁻-N 的最大积累量与污泥热水解滤液中各有机物组分存在关联。

3) 污泥热水解滤液作为生物脱氮系统的外碳源处理实际污水时, TN 去除率最高可达 79.26%, 与乙酸钠脱氮效果相当, 说明污泥热水解滤液作为外碳源可强化生物反硝化过程, 是回收生物能源和生物资源的有效途径。

4) 添加污泥热水解滤液后 AOB 与 NOB 活性分别降低 37.21% 和 19.25%, 但系统实际硝化性能未受影响; 反硝化最大活性可达 17.55 mg·(g VSS·h)⁻¹, 与添加乙酸钠时活性相当。污泥热水解滤液可增加活性污泥中微生物群落丰富度, 反硝化细菌相对丰富度提高至 18.55%, 有利于提升系统的抗冲击负荷能力。

参考文献

- [1] 戴晓虎. 我国污泥处理处置现状及发展趋势[J]. 科学, 2020, 72(6): 30-34.
- [2] LIU H B, WANG Y Y, WANG L, et al. Stepwise hydrolysis to improve carbon releasing efficiency from sludge[J]. *Water Research*, 2017, 119: 225-233.
- [3] WU Y Q, SONG K, JIANG Y H, et al. Effect of thermal hydrolysis sludge supernatant as carbon source for biological denitrification with pilot-scale two-stage anoxic/oxic process and nitrogen balance model establishment[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2018, 139(1): 132-138.
- [4] ANDREWS N, WILLIS J, MULLER C. Assessment of technology advancements for future energy reduction[M]. New York: IWA Publishing, 2016.
- [5] BARBER W P F. Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2016, 104(1): 53-71.
- [6] ZHU Y F, LIU H B, LIU H, et al. Filtration characteristics of anaerobic fermented sewage sludge for fatty acids production[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 142: 8-13.
- [7] ZHANG J B, SHAO Y T, WANG H C, et al. Current operation state of wastewater treatment plants in urban China[J]. *Environmental Research*, 2021, 195: 110843.
- [8] BIKEM O. Batch biological denitrification using *Arundo donax*, *Glycyrrhiza glabra*, and *Gracilaria verrucosa* as carbon source[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(6): 1289-1295.
- [9] TOKIWA Y, CALABIA B P, UGWU C U, et al. Biodegradability of plastics[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10(9): 3722-3742.
- [10] ZHU X Y, CHEN Y G. Reduction of N₂O and NO generation in anaerobic-aerobic (low dissolved oxygen) biological wastewater treatment process by using sludge alkaline fermentation liquid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2137-2143.
- [11] 韩露, 韩芸, 代洋. 等. 污泥热水解滤液作污水反硝化碳源的脱氮性能[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(8): 3653-3659.
- [12] LU H W, XIAO S, LE T, et al. Evaluation of solubilization characteristics of thermal hydrolysis process[J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2014, 2014(15): 6312-6336.
- [13] 王治军, 王伟. 热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能[J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 68-71.
- [14] WANG Q D, XU Q Y, DU Z L, et al. Mechanistic insights into the effects of biopolymer conversion on macroscopic physical properties of waste activated sludge during hydrothermal treatment: Importance of the Maillard reaction[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 144798.
- [15] ZHANG Q, VLAEMINCK S E, DEBARBADILLO C, et al. Supernatant organics from anaerobic digestion after thermal hydrolysis cause direct and/or diffusional activity loss for nitrification and anammox[J]. *Water Research*, 2018, 143(1): 270-281.
- [16] LOOSDRECHT M C M V, NIELSEN P H, LOPEZ-VAZQUEZ C M, et al. Experimental methods in wastewater treatment[M]. IWA Publishing, 2016.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] WANG W G, YAN Y, ZHAO Y H, et al. Characterization of stratified EPS and their role in the initial adhesion of anammox consortia[J]. *Water Research*, 2020, 169: 115223.
- [19] SIEDLECKA E M, KUMIRSKA J, OSSOWSKI T, et al. Determination of volatile fatty acids in environmental aqueous samples[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2008, 17(3): 351-356.

- [20] WEN C, PAUL W, 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.
- [21] 徐秋子, 段娜, 林聪, 等. 不同温度水热处理脱水污泥试验研究[J]. *中国沼气*, 2019, 37(1): 31-35.
- [22] CHEN S S, LI N, DONG B, et al. New insights into the enhanced performance of high solid anaerobic digestion with dewatered sludge by thermal hydrolysis: Organic matter degradation and methanogenic pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 1-9.
- [23] ZHANG D, FENG Y M, HUANG H B, et al. Recalcitrant dissolved organic nitrogen formation in thermal hydrolysis pretreatment of municipal sludge[J]. *Environment International*, 2020, 138: 105629.
- [24] LI Y Y, HU Y Y, WANG G H, et al. Screening pretreatment methods for sludge disintegration to selectively reclaim carbon source from surplus activated sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255(1): 365-371.
- [25] STUCKEY D C, MCCARTY P L. The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge[J]. *Water Research*, 1986, 18(11): 1343-1353.
- [26] 孙洪伟, 王淑莹, 王希明, 等. 低温 SBR 反硝化过程亚硝态氮积累试验研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(19): 3619-3623.
- [27] ZHENG X, ZHOU W N, WAN R, et al. Increasing municipal wastewater BNR by using the preferred carbon source derived from kitchen wastewater to enhance phosphorus uptake and short-cut nitrification-denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344(1): 556-564.
- [28] HU H D, MA S J, ZHANG X X, et al. Characteristics of dissolved organic nitrogen in effluent from a biological nitrogen removal process using sludge alkaline fermentation liquid as an external carbon source[J]. *Water Research*, 2020, 176: 115741.
- [29] SUN J, SUN M, GUO L, et al. The effects of denitrification with sludge alkaline fermentation liquid and thermal hydrolysis liquid as carbon sources[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(76): 72333-72341.
- [30] ZHANG Q, DE CLIPPELEIR H, SU C Y, et al. Deammonification for digester supernatant pretreated with thermal hydrolysis: overcoming inhibition through process optimization[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2016, 100(12): 5595-5606.
- [31] ZHOU M Y, HAN Y, ZHUO Y, et al. Effect of thermal hydrolyzed sludge filtrate as an external carbon source on biological nutrient removal performance of A²/O system[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 332: 117425.
- [32] WU N P, ZHANG Q, TAN B, et al. Integrated fixed-film activated sludge systems in continuous-flow and batch mode acclimated from low to high aniline concentrations: Performance, mechanism and metabolic pathways[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 379: 129043.
- [33] ZHANG L F, FU G K, Z ZHANG. Simultaneous nutrient and carbon removal and electricity generation in self-buffered biocathode microbial fuel cell for high-salinity mustard tuber wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 105-113.
- [34] DING S Z, BAO P, WANG B, et al. Long-term stable simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process treating real domestic sewage using suspended activated sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339(2018): 180-188.
- [35] DOU Q H, ZHANG L, DONG T G, et al. Degradation properties of fulvic acid and its microbially driven mechanism from a partial nitrification bioreactor through multi-spectral and bioinformatic analysis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 135(1): 318-331.
- [36] ZHOU S L, SUN Y, LI Z X, et al. Characteristics and driving factors of the aerobic denitrifying microbial community in Baiyangdian Lake, Xiong'an New Area[J]. *Microorganisms*, 2020, 8(5): 714.
- [37] WANG J L, ZHOU J, WANG Y M, et al. Efficient nitrogen removal in a modified sequencing batch biofilm reactor treating hypersaline mustard tuber wastewater: The potential multiple pathways and key microorganisms[J]. *Water Research*, 2020, 177: 115734.
- [38] LAYTON A C, KARANTH P N, LAJOIE C A, et al. Quantification of *Hyphomicrobium* populations in activated sludge from an industrial wastewater treatment system as determined by 16S rRNA analysis[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(311): 1167-1174.
- [39] PARK H J, KWON J H, YUN J, et al. Characterization of nitrous oxide reduction by *Azospira* sp. HJ23 isolated from advanced wastewater treatment sludge[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2020, 55(12): 1459-1467.
- [40] ZHAO W H, PENG Y Z, WANG M X, et al. Nutrient removal and microbial community structure variation in the two-sludge system treating low carbon/nitrogen domestic wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294: 122161.
- [41] KIM J M, LEE H J, JEON C O, et al. Characterization of the denitrification-associated phosphorus uptake properties of “*Candidatus Accumulibacter phosphatis*” clades in sludge subjected to enhanced biological phosphorus removal[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, 79(6): 1969-1979.

(责任编辑: 金曙光)

Effect of thermal hydrolyzed sludge filtrate as an external carbon source on the performance and microbial community structure of a biological nitrogen removal system

YU Fen, HAN Yun*, ZHOU Mengyu, ZHUO Yang, PU Bingyu, ZHANG Ruifang, FENG Hao

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

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

Abstract Thermal hydrolyzed sludge filtrate (THSF) can be used as an external carbon source for biological nitrogen removal system, which can improve the efficiency of COD utilization in sludge and achieve the resourceful utilization of sludge. Based on the exploration of the characteristics of THSF obtained at different thermal hydrolysis pretreatment temperatures, the effect of THSF as an external carbon source on the biological nitrogen removal process was investigated by using a lab-scale anaerobic/anoxic/oxic(A^2/O) system. The results showed that there was no significant difference in the maximum specific denitrification rate of THSF obtained from different thermal hydrolysis pretreatment temperatures. Under the thermal hydrolysis pretreatment conditions of 165 °C and 30 min, the COD and protein dissolution rates in the waste-activated sludge were higher, which could be up to 44.23% and 48.92%, respectively. The THSF obtained from the thermal hydrolysis pretreatment conditions (165 °C, 30 min) used in the actual project was used as the external carbon source for continuous testing. The TN removal efficiency and maximum denitrification rate of the system reached up to 79.62% and $17.55 \text{ mg N} \cdot (\text{g VSS} \cdot \text{h})^{-1}$ at 0.6% volumetric addition ratio of the THSF, which were comparable to the denitrification performance when sodium acetate was added. Comparing the microbial community structure when the external carbon source was sodium acetate, the relative abundance of conventional denitrifying bacteria increased to 18.55% after the introduction of THSF, and the relative abundance of denitrifying phosphorus-removing bacteria *Dechloromonas* increased from 3.04% to 3.72%, which indicated that the THSF could strengthen the coupling between denitrifying process and biological phosphorus-removing process, and then enhance the efficiency of the utilization of organic carbon source. In conclusion, the THSF as an external carbon source can significantly enhance the denitrification performance of A^2/O system and strengthen the structure of denitrifying bacterial community, which in turn can achieve the recycling of sludge resources and simultaneously enhance the removal efficiency of wastewater nutrient.

Keywords waste-activated sludge; thermal hydrolysis pretreatment; biological nutrient removal; external carbon sources