

吴光学, 李延晖, 王莹莹, 等. 电子受体冲击条件下低有机质剩余污泥的高温厌氧水解酸化性能[J]. 环境工程技术学报, 2016, 6(1): 1-7.

WU G X, LI Y X, WANG Y Y, et al. Characteristics of thermophilic anaerobic hydrolysis and acidification of low-organic carbon sludge under electron acceptor shocking conditions [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2016, 6(1): 1-7.

电子受体冲击条件下低有机质剩余污泥的高温厌氧水解酸化性能

吴光学¹, 李延晖¹, 王莹莹¹, 郭玉梅², 吴毅晖², 郭昉²

1. 清华大学深圳研究生院, 深圳市环境微生物利用与安全控制重点实验室, 广东 深圳 518055

2. 滇池水务股份有限公司, 云南 昆明 650228

摘要 剩余污泥水解酸化是其后续能源资源化的重要前提保障技术。针对低有机质剩余污泥, 在55℃高温运行条件下, 研究了电子受体冲击对剩余污泥水解酸化运行性能的影响, 重点考察了水解酸化过程中水解、酸化效果和氮磷营养元素的释放。结果表明: 采用短时曝气冲击模式能够有效提高厌氧水解酸化过程中污泥的去除率, 短时曝气和对照组条件下污泥挥发性悬浮固体去除率分别为40%和31%。电子受体冲击条件下增加了溶解性化学需氧量(重铬酸钾法)的产率, 尤其是蛋白质产率。引入电子受体冲击主要改善固体物质的降解效率, 并不影响酸化的代谢模式, 酸化产生的挥发性脂肪酸主要以丁酸型为主。氨氮释放、三维荧光和分子量分布均表明蛋白质类物质的差异主要在于水解阶段产生溶解性蛋白质浓度不同, 而不是酸化阶段造成的差异。电子受体冲击尤其是短时曝气冲击是强化污泥水解酸化的有效技术途径。

关键词 低有机质污泥; 水解酸化; 电子受体冲击; 高温厌氧消化

中图分类号: X703 文章编号: 1674-991X(2016)01-0001-07 doi: 10.3969/j.issn.1674-991X.2016.01.001

Characteristics of Thermophilic Anaerobic Hydrolysis and Acidification of Low-organic Carbon Sludge under Electron Acceptor Shocking Conditions

WU Guangxue¹, LI Yanxuan¹, WANG Yingying¹, GUO Yumei², WU Yihui², GUO Fang²

1. Key Laboratory of Microorganism Application and Risk Control (MARC) of Shenzhen, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China

2. Kunming Dianchi Water Service Co., Ltd., Kunming 650228, China

Abstract Hydrolysis and acidification of residual sludge is the prerequisite for its consequent energy and resource utilization. As to the low-organic carbon sludge, the characteristics of thermophilic anaerobic hydrolysis and acidification under electron acceptor shocking conditions were examined, especially for hydrolysis, acidification and nitrogen/phosphorus nutrient release. The results showed that under short-term aeration shocking conditions, efficiency of anaerobic hydrolysis and acidification was enhanced significantly, with the volatile suspended solids reduction percentage of 40% compared to 31% without shocking effect. Concurrently, the shock condition enhanced soluble chemical oxygen demand production, especially for protein. By incorporating the electron shock, it mainly affected the hydrolysis efficiency rather than the acidification mode, with the acidification type of butyrate fermentation. The release of ammonia and also measurements by both excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and molecular distribution indicated that the difference of protein-type substances was mainly contributed from hydrolysis rather than acidification. Electron acceptor shocking, especially short-term aeration, is

收稿日期: 2015-09-16

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2011ZX07317-001); 昆明市科技计划项目(2014-04-A-S-01-3065)

作者简介: 吴光学(1979—), 男, 副教授, 博士, 主要从事污水脱氮除磷及废物资源化回收利用研究, wu.guangxue@sz.tsinghua.edu.cn

an effective technique to enhance anaerobic hydrolysis and acidification of residual sludge.

Key words low-organic carbon sludge; hydrolysis and acidification; electron acceptor shocking; thermophilic anaerobic digestion

污水处理过程中会产生大量的剩余污泥,其处理处置费用较高,一般占污水处理厂运行费用的 25% ~ 65%^[1-2]。剩余污泥最终处置方式包括填埋、堆肥和焚烧等途径,对其进行资源化和能源化回收利用是未来的发展方向,如剩余污泥厌氧消化产甲烷是实现能源化常用的技术途径。剩余污泥主要由生物体组成,其有机物浓度为 40% ~ 70%。在厌氧条件下,生物作用将剩余污泥中有机物首先进行水解,然后酸化生成挥发性脂肪酸(VFAs),产生的 VFAs 可作为污水脱氮除磷所需碳源、厌氧产甲烷的底物和合成可生物降解塑料的原料等;同时,剩余污泥水解酸化也可以实现污泥减量化,缓解污水处理厂污泥处理处置压力。

由于剩余污泥中细胞壁等组分属于慢速生物降解物质,采用常规中温水解酸化具有效率较低等特征。因此,对污泥水解酸化过程进行优化或采用预处理强化模式是当今研究的重点。优化水解酸化过程包括调节 pH、提高温度、联合不同固体废物等。Kim 等^[3]研究得到污泥在高温条件下厌氧处理时,添加微量元素能提高酸化效率和产甲烷效率。Jia 等^[4]研究发现,剩余污泥和草同时水解酸化时,碳氮比为 20 时能够抑制产甲烷菌活性,同时提高水解酸化率,得到单位总污泥浓度的化学需氧量(COD)产率为 368.7 mg/g。此外,预处理技术也常被用来强化水解酸化过程。Liu 等^[5]研究了超声处理后碱性条件下厌氧发酵剩余污泥在 pH 为 10 时,蛋白质和多糖浓度逐渐增加,但蛋白酶活性有所降低。现今很多污水处理厂面临剩余污泥中有机质浓度低的问题。采用传统低温水解酸化时,生化代谢效率较低。李延晖等^[6]研究得到高温条件下能有效提高水解酸化效率和污泥降解效率。水解酸化过程限制因素主要是固体颗粒物的水解过程,而水解主要由蛋白水解酶和淀粉水解酶等起作用。因此,如果能够强化该类水解酶的合成,则能强化剩余污泥水解酸化过程。微生物交替经历好氧/厌氧或者缺氧/厌氧,能促进对活性污泥的降解;还能促进相关酶的合成,强化产甲烷效率^[7-8]。上述研究主要针对污泥消化处理,厌氧和好氧处理时间较长(几小时至几天)。但基于该类原理,在短时电子受体冲击条件

下(曝气充氧或投加硝态氮提供不同电子受体抑制产甲烷菌活性,同时可能会促进水解酶的合成等)能否会强化污泥水解,促进 VFAs 的积累,仍需深入研究。

笔者针对低有机质浓度的剩余污泥,采用 55 °C 的高温运行条件,研究电子受体冲击(在厌氧水解酸化开始时进行短时曝气或投加硝态氮)对剩余污泥水解酸化运行性能的影响,重点考察了水解酸化过程中水解、酸化效果和氮磷营养元素的释放,以期对剩余污泥的资源化提供预处理技术和参考。

1 材料与方法

1.1 剩余污泥水解酸化试验

研究了短时曝气反应器(SBR-O₂)、硝酸盐反应器(SBR-NO₃)和亚硝酸盐反应器(SBR-NO₂)中 3 种不同电子受体的冲击,同时设置无电子受体冲击的厌氧水解酸化反应器(SBR-C)作对照。采用容积为 5 L 的具盖螺纹玻璃瓶作为反应器,其有效反应容积为 4 L;通过加热装置控制水解酸化反应温度为(55 ± 1) °C;反应器用转速为 150 r/min 的磁力搅拌器进行搅拌。反应采用序批式运行模式,每天进料和排料一次,进、排泥时通氮气作为保护气。进泥后向 SBR-O₂ 内通气 15 min;向 SBR-NO₃ 中投加硝酸盐,使初始硝酸盐氮(NO₃⁻-N)浓度为 10 mg/L;向 SBR-NO₂ 中投加亚硝酸盐,使初始亚硝酸盐氮(NO₂⁻-N)浓度为 10 mg/L;SBR-C 不投加其他物质作为对照。每天排泥量为 1 L,控制污泥龄为 4 d。

试验所用污泥取自昆明市某水质净化厂二沉池,污泥取出后静置沉淀,排出上清液以浓缩污泥。运到实验室于 4 °C 冰箱内保存,待用。预处理后的浓缩污泥主要指标: pH 为 6.5,溶解性 COD(重铬酸钾法,全文同)为 70 mg/L,总 COD 为 11 430 mg/L,氨氮(NH₄⁺-N)浓度为 6.95 mg/L,正磷酸盐(PO₄³⁻-P)浓度为 1.08 mg/L,溶解性蛋白质浓度为 9.3 mg/L,溶解性多糖浓度为 6.9 mg/L,悬浮固体(SS)浓度为 15.52 g/L,挥发性悬浮固体(VSS)浓度为 8.86 g/L, VFAs 浓度为 22.63 mg/L。

1.2 分析方法

COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P、SS 和

VSS 的分析测定依据标准方法^[9]。pH 采用哈希便携式检测仪 (HQ11d, HACH, USA) 和 pH 电极 (PHC101, HACH, USA) 进行测定。蛋白质浓度采用 Lowry 法测定^[10]; 多糖浓度采用苯酚-浓硫酸法测定^[11]。

VFAs 浓度采用气相色谱仪进行测定。气相色谱进样瓶加入 1 mL 样品, 然后加入 30 μ L 纯甲酸, 使样品 pH 小于 3.0; 检测器为氢离子火焰检测器 (FID), 色谱柱型号为 HP-5 毛细管柱 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m); 以高纯氮气为载气, 分流比为 20:1, 进样量为 2.0 μ L; 进样口温度为 200 $^{\circ}$ C; FID 检测器温度为 240 $^{\circ}$ C。柱温升温程序: 初始温度为 80 $^{\circ}$ C, 保留 2 min; 升温速率 10 $^{\circ}$ C/min; 温度升至 200 $^{\circ}$ C 时保留 2 min。柱流量为 3.5 mL/min。运行时间为每个样品约 16 min。2 个平行样每个指标各测量 1 次, 取 2 个平行样数据的平均值为试验数据。

三维荧光光谱采用 HITACHI F-7000 荧光分光光度计测定。激发波长扫描范围为 220 ~ 450 nm, 扫描间隔为 5.0 nm, 发射波长扫描范围为 240 ~ 600 nm, 扫描间隔为 1.0 nm, 激发和发射狭缝宽度均为 5 nm, 扫描速度为 30 000 nm/min。

分子量分布采用凝胶排阻色谱法测定。仪器为高效液相色谱仪 (HPLC, Shimadzu LC-20AD) 及在线型 TOC 分析仪 (GE Sievers 900)。色谱柱为 TSK-GEL G3000PWXL (7.8 mm \times 300 mm) 与 TSK-GEL G2500PWXL (7.8 mm \times 300 mm), 柱温为 40 $^{\circ}$ C, 流动相为 0.105 mol/L 磷酸盐缓冲液。

2 结果与讨论

2.1 污泥水解效率分析

进料污泥 SS 和 VSS 浓度分别为 15.52 和 8.86 g/L, 不同电子受体冲击时各高温反应器污泥 (SS 和 VSS) 浓度随时间变化如图 1 所示。由图 1 可见, 反应器在运行 35 d 后达到稳定, 短时曝气、投加 NO_3^- -N、投加 NO_2^- -N 和对照组条件下, 污泥 SS 浓度分别为 (10.53 \pm 0.11)、(10.79 \pm 0.08)、(11.22 \pm 0.08) 和 (11.96 \pm 0.07) g/L; 而 VSS 浓度分别为 (5.30 \pm 0.04)、(5.86 \pm 0.12)、(6.05 \pm 0.12) 和 (6.11 \pm 0.06) g/L; 各条件下污泥 SS 去除率分别为 32%、30%、28% 和 23%; 污泥 VSS 去除率分别为 40%、34%、32% 和 31%。采用不同电子受体冲击模式, 尤其是采用短时曝气模式, 能够强化污泥减量效率。相对于对照组条件, 短时曝气 VSS 去除率提

高 9 个百分点, 投加 NO_3^- -N 时提高 3 个百分点, 投加 NO_2^- -N 时提高 1 个百分点。因此, 短时曝气模式能够更有效地促进污泥降解, 主要是污泥交替经历厌氧/好氧环境有利于强化 VSS 的降解。Novak 等^[7]得到厌氧/好氧 (15 d 厌氧/5 d 好氧) 条件下 VSS 去除率为 62%, 而仅采用厌氧 (20 d) 时为 50%。Mshandete 等^[8]研究表明, 好氧预处理 (9 h) 剑麻浆能够提高酶活性, 进而促进后续厌氧发酵甲烷产量。但以上研究大多采用较长的好氧或厌氧时间, 主要目标为污泥减量或产甲烷, 而非优化水解酸化使其效率最大化。本试验结果证明, 通过采用短时电子受体冲击模式, 也能有效提高剩余污泥削减率。可能原因为尽管冲击条件持续时间比较短, 但也能优化微生物生存环境, 例如改变反应器氧化还原电位等, 由此改善生物代谢模式。

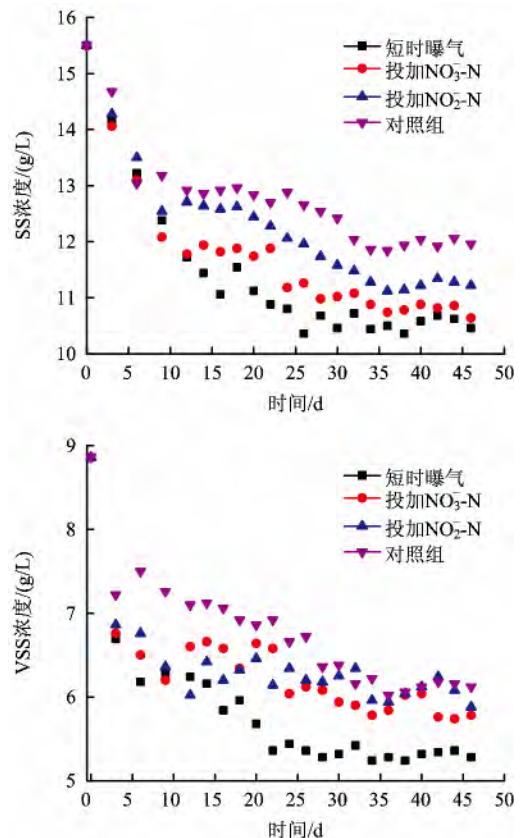


图 1 电子受体冲击条件下污泥 SS 浓度和 VSS 浓度变化

Fig. 1 Dynamics of sludge SS concentration and VSS concentration under electron shocking conditions

伴随着剩余污泥的水解, 固体有机物逐渐转化为液态有机物。试验过程中 COD、蛋白质和多糖浓度随时间变化如图 2 所示。

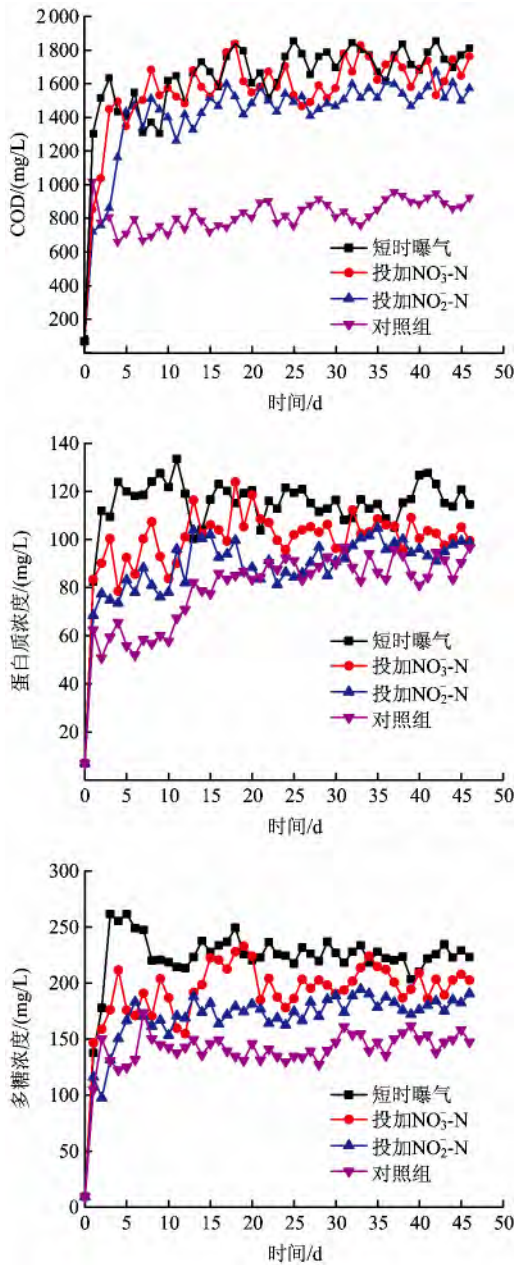


图 2 电子受体冲击条件下 COD、蛋白质和多糖浓度变化

Fig.2 Dynamics of soluble COD , protein and carbohydrate under electron shocking conditions

由图 2 可见 ,在稳定条件下 ,短时曝气、投加 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、投加 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和对照组反应器溶液中 COD 平均值分别为 1 747、1 676、1 559 和 904 mg/L ,蛋白质浓度平均值分别为 221. 9、200. 7、180. 7 和 149. 4 mg/L ,多糖浓度平均值分别为 116. 9、102. 8、97. 1 和 88. 9 mg/L。相对于对照组条件下 ,短时曝气条件下 COD 提高近 2 倍 ,而投加硝态氮条件下提高 1. 5 ~ 1. 8 倍。蛋白质浓度差别为 1. 2 ~ 1. 5 倍 ,而多糖浓

度差别较小。可能是剩余污泥主要以蛋白质为主 ,而多糖比例相对较低造成的。因此 ,通过电子受体条件的冲击 ,不但改变了污泥减量效果 ,也改变了溶解性有机物的代谢效率。

短时曝气、投加 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、投加 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和对照组条件下 ,单位 VSS 溶出的 COD 分别为 197、189、176 和 102 mg/g ,其可以表征为水解效率。酸化过程一般去除的 COD 较少 ,而产甲烷过程则会降低 COD。因此 ,电子受体冲击条件下增加了 COD 的产率。可能是因为: 1) 强化了固体水解效率; 2) 抑制了产甲烷过程。Liu 等^[12] 研究发现 ,随着温度升高 ,脱水污泥水解酸化效率增强; 中温、高温和极高温条件下溶解性 COD 与总 COD 的溶出率分别为 182、185 和 226 mg/g 和本研究结果类似。

2.2 污泥酸化效率分析

不同电子冲击条件下各反应器 VFAs 浓度及其组分如图 3 所示。

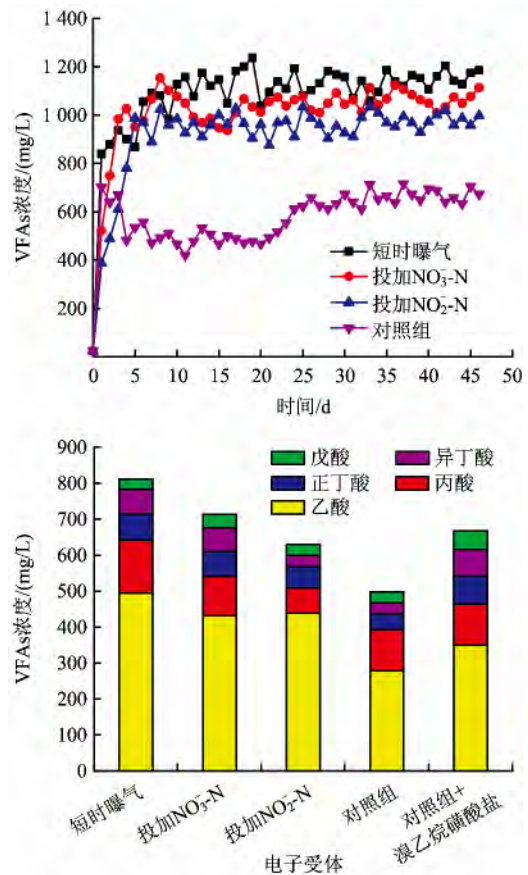


图 3 电子受体冲击条件下 VFAs 浓度及其组分分布

Fig.3 Dynamics of VFAs concentrations and its components under electron shocking conditions

由图 3 可见,短时曝气、投加 NO_3^- -N、投加 NO_2^- -N 和对照组在稳定条件下,VFAs 浓度分别为 1 156、1 071、975 和 669 mg/L。所有条件下 VFAs 主要以乙酸和丁酸为主,丙酸和戊酸仅有少部分。所以,酸化类型为丁酸型,而非丙酸型或者乙醇型发酵^[13]。也即在各种条件下,VFAs 代谢模式没有太大区别。这与其他高温水解酸化研究类似。例如,Zhang 等^[14]研究得到,在高温条件下 VFAs 组分主要以乙酸、丙酸和戊酸为主。Xiong 等^[15]得到在 40、50 和 60 °C 条件下,发酵 VFAs 主要是戊酸、乙酸和丁酸。此外,为研究产甲烷过程对系统 VFAs 浓度的影响,增加运行了投加产甲烷抑制剂溴乙烷磺酸盐(BES)的反应器。当抑制产甲烷过程后,相比于对照组反应器,VFAs 浓度有所提高,介于投加 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 之间,但仍小于短时曝气冲击条件下的浓度。因此,短时曝气对 VFAs 积累的促进作用,除了抑制产甲烷活性外,还包括其他原因。其中之一可能是短时曝气会提高生物对固体有机物质的酶降解活性^[8]。因此,引入电子受体冲击主要是改善固体物质的降解效率(包括水解和酸化 2 个过程),并没有影响酸化的代谢模式。

短时曝气、投加 NO_3^- -N、投加 NO_2^- -N 和对照组条件下,以 VFAs 和总 COD 的比值表征酸化效率,得到其值分别为 101、94、86 和 59 mg/g。和水解部分得到的溶解性 COD 产率相比,酸化率相对较低。说明产生溶解性 COD 的酸化速率比水解速率低,或者产生的溶解性 COD 不易于转化为 VFAs。此外,如果以 VFAs 和溶解性 COD 作比,得到比率分别为 51%、50%、49% 和 58%。对照条件下 VFAs 和溶解性 COD 比值较高的原因,可能是溶解性 COD 较低造成。Liu^[12]得到对总 COD 为 137 400 mg/L 的脱水污泥,在中温、高温和极高温条件下,批处理厌氧发酵试验中 VFAs 浓度分别为 2 850、6 128 和 5 463 mg/L。

2.3 污泥水解酸化过程中氮磷营养元素释放

不同电子冲击条件下各反应器中 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度随时间变化如图 4 所示。由图 4 可见,在稳定条件下,短时曝气、投加 NO_3^- -N、投加 NO_2^- -N 和对照组条件下, NH_4^+ -N 浓度分别为 277、279、263 和 265 mg/L, PO_4^{3-} -P 浓度分别为 23.7、

23.3、22.9 和 21.3 mg/L。 NH_4^+ -N 释放主要是由于蛋白质类有机物水解产生氨基酸,酸化时产生 VFAs 和 NH_4^+ -N。由于 NH_4^+ -N 浓度相似,说明酸化过程中降解的氨基酸类有机物量相似。蛋白质类物质的差异主要在于水解阶段产生溶解性蛋白质浓度不同,而非酸化阶段造成的差异。也即酸化阶段是蛋白质类物质去除的限制因素而非水解阶段,这与 Ahn 等^[16]得到在 55 °C 条件下酸化是限制因素的结果一致。 PO_4^{3-} -P 释放浓度较低,远低于能够进行资源化回收的 50 ~ 75 mg/L 的底限浓度范围^[17],因此不利于 PO_4^{3-} -P 的资源化回收利用。

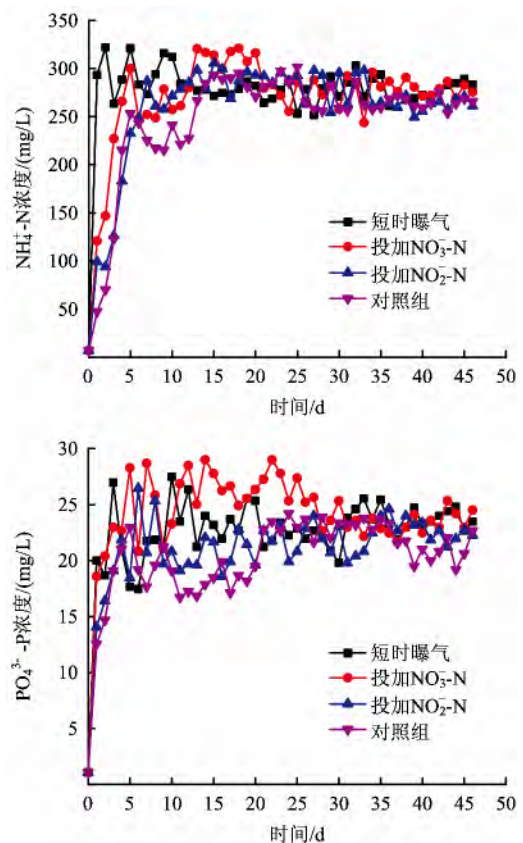


图 4 电子受体冲击条件下 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度变化

Fig. 4 Ammonia and phosphorus release under electron shocking conditions

2.4 反应器出水有机组分分析

反应器出水中有机物的分子量大小和不同组分的分布,能在一定程度上反应水解酸化效率。不同电子冲击条件下各反应器溶液中有机物分子量分布如图 5 所示。

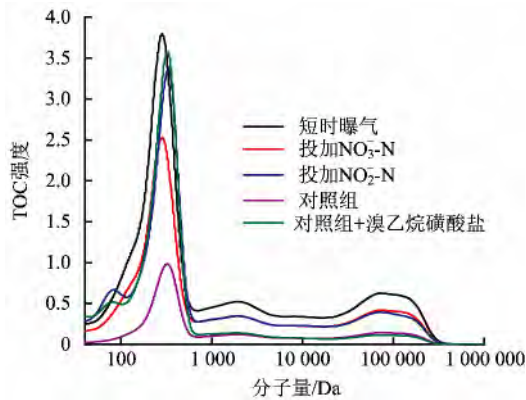


图 5 电子受体冲击条件下出水有机物分子量分布
Fig. 5 Molecular distribution for effluent organic carbons under electron shocking conditions

小于 500 Da 的主要是葡萄糖、乙酸钠等小分子物质, 500 ~ 3 000 Da 为腐殖酸类等难降解物质, 而 10 000 ~ 30 000 Da 主要是生物代谢物质^[18]。在稳

定条件下, 各反应器出水中有机物主要以分子量小于 1 000 Da 为主, 且以无电子冲击厌氧条件下强度最低, 与其 VFAs 等浓度较低相一致。短时好氧冲击条件下, 所有分子量有机物的强度均较高, 说明其浓度也较高, 主要与其固体颗粒物的水解酸化程度较高有关。

反应器中有机物的三维荧光分布如图 6 所示。由图 6 可见, 在分布的 5 个区域内, 以 IV 区为主要类型, 其次为 I 和 II 区物质, III 区和 V 区内物质强度相对较低。同时, 以短时好氧冲击条件下强度最高。由此也证明, 好氧冲击条件有利于有机物的水解酸化, 能提高溶液中有机物的浓度。V 区和 I / II 区对应的物质主要是色氨酸(激发波长为 230 nm)和酪氨酸(激发波长为 275 nm)^[19]。该类物质主要是外源有机物, 是典型的污水或垃圾渗滤液中的溶解性有机物^[20]。因此, 三维荧光检测的主要物质为蛋白

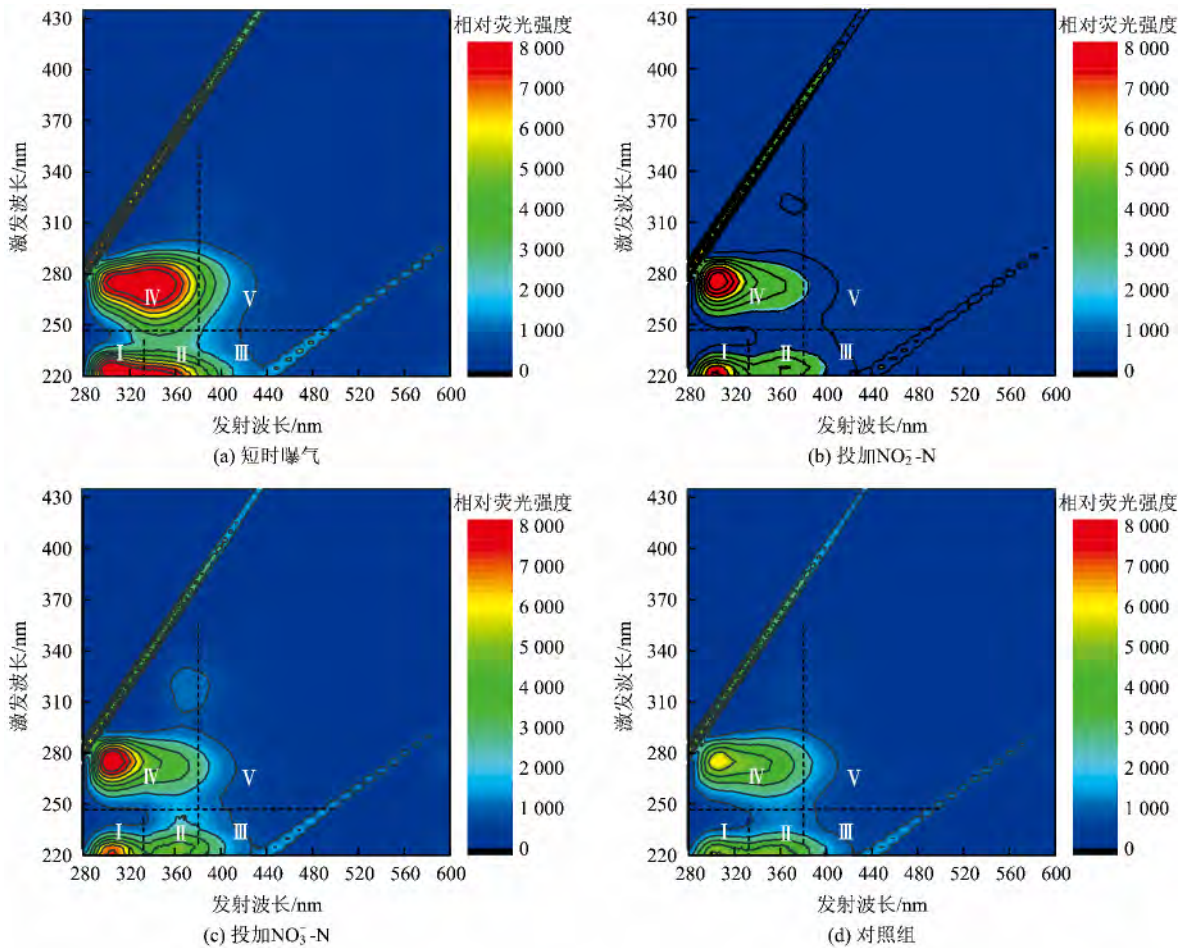


图 6 电子受体冲击条件下出水有机物三维荧光分布

Fig. 6 Organic carbon types analyzed by the excitation emission matrix fluorescence spectroscopy under electron shocking conditions

质类有机物,尤其是在短时曝气冲击条件下,浓度更高。这与以上 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 释放等得到的结论一致,也即蛋白质类物质的累积是由于强化水解效率导致。因此,进一步研究有必要强化酸化过程,例如采用高温水解和中温酸化相结合的模式,促进蛋白质类物质的酸化过程。

3 结论

(1) 采用短时曝气冲击模式,能够有效提高厌氧水解酸化过程中污泥去除效率。短时曝气和对照组条件下,污泥 VSS 去除率分别为 40% 和 31%。

(2) 短时曝气、投加 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、投加 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和对照组条件下,单位 VSS 溶出的 COD(重铬酸钾法)分别为 197、189、176 和 102 mg/g。电子受体冲击条件下增加了 COD 的产率,尤其是蛋白质浓度。

(3) 引入电子受体冲击主要是改善固体物质的降解效率,并没有影响酸化的代谢模式,产生的 VFAs 主要以丁酸型发酵为主。

(4) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 释放、三维荧光和分子量分布均表明蛋白质类物质的差异主要在于水解阶段产生溶解性蛋白质浓度不同,而非酸化阶段造成。

参考文献

[1] GEOL R K ,NOGUERA D R. Evaluation of sludge yield and phosphorus removal in a Cannibal solids reduction process [J]. Journal of Environmental Engineering 2006 ,132: 1331-1337.

[2] SABY S ,DJAFAER M ,CHEN G H. Effect of low ORP in anoxic sludge zone on excess sludge production in oxic-settling-anoxic activated sludge process [J]. Water Research 2003 ,37: 11-20.

[3] KIM M ,AHN Y H ,SPEECE R E. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic [J]. Water Research 2002 ,36: 4369-4385.

[4] JIA S ,DAI X ,ZHANG D ,et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by perennial ryegrass addition [J]. Water Research 2013 ,47: 4576-4584.

[5] LIU Y ,LI X ,KANG X ,et al. Short chain fatty acids accumulation and microbial community succession during ultrasonic-pretreated sludge anaerobic fermentation process: effect of alkaline adjustment [J]. International Biodeterioration and Biodegradation 2014 ,94: 128-133.

[6] 李延晖,郭玉梅,王莹莹,等.不同温度条件下低有机质剩余污泥水解酸化试验研究[C]//第九届中国城镇水务发展国际研讨会论文集.北京:中国城镇供水排水协会,2014: 234-238.

[7] NOVAK J T ,BANJADE S ,MURTHY S N. Combined anaerobic

and aerobic digestion for increased solids reduction and nitrogen removal [J]. Water Research 2011 ,45: 618-624.

[8] MSHANDETE A ,BJORNSSON L ,KIVAIISI A K ,et al. Enhancement of anaerobic batch digestion of sisal pulp waste by mesophilic aerobic pre-treatment [J]. Water Research 2005 ,39: 1569-1575.

[9] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

[10] LOWRY O H ,ROSEBROUGH N J ,FARR A L ,et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. The Journal of Biological Chemistry ,1951 ,193: 265-275.

[11] DUBOIS M ,GILLES K A ,HAMILTON J K ,et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. Analytical Chemistry ,1956 ,28: 350-356.

[12] LIU X ,DONG B ,DAI X. Hydrolysis and acidification of dewatered sludge under mesophilic , thermophilic and extreme thermophilic conditions: effect of pH [J]. Bioresource Technology 2013 ,148: 461-466.

[13] REN N Q ,WANG B Z ,HUANG J C. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor [J]. Biotechnology and Bioengineering ,1997 ,54(5) : 428-433.

[14] ZHANG P ,CHEN Y ,ZHOU Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: effect of pH [J]. Water Research 2009 , 43: 3735-3742.

[15] XIONG H ,CHEN J ,WANG H ,et al. Influence of volatile solid concentration , temperature and solid retention time for the hydrolysis of waste activated sludge to recover volatile fatty acids [J]. Bioresource Technology 2012 ,119: 285-292.

[16] AHN Y H ,SPEECE R E. Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge [J]. Water Research ,2006 ,40: 2210-2220.

[17] BENISCH M ,BAUR R ,BRITTON A ,et al. Utilizing phosphorus recovery for optimization of the biological nutrient removal process [C]//2nd IWA Specialized Conference on Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes ,Krakow: Poland International Water Association 2009.

[18] ZHOU Z ,QIAO W ,XING C ,et al. Characterization of dissolved organic matter in the anoxic-oxic-settling-anaerobic sludge reduction process [J]. Chemical Engineering Journal 2015 ,259: 357-363.

[19] SUOR D ,MA J ,WANG Z ,et al. Enhanced power production from waste activated sludge in rotating-cathode microbial fuel cells: the effects of aquatic worm predation [J]. Chemical Engineering Journal 2014 ,248: 415-421.

[20] GUO W ,XU J ,WANG J ,et al. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. Journal of Environmental Sciences 2010 ,22: 1728-1734. ○