

Research
Environmental Engineering—Article

市政污泥热水解—真菌发酵产菌丝纤维回收有机质资源的研究

梁嘉晋^{a,b}, 李炳^{a,b}, 温磊^d, 李若泓^{a,b}, 李晓岩^{a,b,d,*}^a Shenzhen Engineering Research Laboratory for Sludge and Food Waste Treatment and Resource Recovery, Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China^b Guangdong Provincial Engineering Research Center for Urban Water Recycling and Environmental Safety, Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China^c Shenzhen Environmental Science and New Energy Laboratory, Tsinghua-Berkeley Shenzhen Institute, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China^d Environmental Engineering Research Centre, Department of Civil Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 March 2020

Revised 17 July 2020

Accepted 20 July 2020

Available online 25 September 2020

关键词

市政污泥
热水解
真菌发酵
菌丝纤维
厌氧消化
污泥处理

摘要

市政污泥的处理已成为许多大城市的环境治理难题。本研究提出了基于热水解—真菌发酵—厌氧消化的三阶段精炼策略,旨在实现市政污泥的减量化和资源化。在市政污泥热水解处理中,当热水解温度由140 °C升至180 °C时,可以显著地提升市政污泥的减量效果和有机物的释放效率 ($p < 0.05$)。市政污泥经过140 °C、160 °C和180 °C两级热水解处理后,总挥发性固体(TVS)的去除率分别为36.6%、47.7%和58.5%,总有机碳(TOC)的溶解释放效率分别达到28.0%、38.0%和45.1%。在160 °C下,污泥热水解上清液中的多糖和蛋白质的含量最为丰富,而在180 °C时,由于在热水解过程中发生了美拉德反应,污泥热水解上清液的腐殖酸类物质的含量显著增加 ($p < 0.05$)。采用黑曲霉(*Aspergillus niger*)进行真菌发酵,可以将市政污泥热水解上清液中的有机物转化为高附加值的菌丝纤维。在140 °C和160 °C下,污泥热水解上清液经过真菌发酵后,菌丝纤维的生物量分别达到1.30 g·L⁻¹和1.27 g·L⁻¹,对应的有机物转化率为24.6%和24.0%。从污泥热水解上清液真菌中回收的菌丝纤维可以用于生产纸基材料等高附加值产品。菌丝纤维纸结构致密,具有较好的力学性能,抗张强度可以达到10.75 N·m·g⁻¹。在160 °C下,污泥热水解上清液经真菌发酵耦合厌氧消化两级生物处理,能将热水解上清液超过75%的有机物进行综合利用以回收菌丝纤维和沼气。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

市政污泥是污水处理过程中的副产物,当采用活性污泥法处理市政污水时,污泥的产率系数接近0.5 [1–3]。市政污水主要采用活性污泥法处理,污水中30%~50%的有机物、30%~45%的氮(N)和80%以上的磷(P)最终被迁移转化到剩余污泥中[4]。市政污泥由于产量大、易腐化变质、环境风险大和处置成本高,已经成为

一个重大的社会环境问题。特别是对于大城市而言,市政污泥的处理压力尤为突出[5–6]。现阶段,市政污泥的处理方法主要包括填埋、焚烧、厌氧消化和土地利用[7]。市政污泥的处理成本超过污水处理总成本的50% [8]。市政污泥脱水性能差以及缺乏高效的高附加值资源化开发技术是污泥处理面临的两大核心挑战[9–11]。典型的市政污泥含有丰富的有机营养物质,包括蛋白质(约40%)、多糖(约14%)和脂类(10%~25%) [12]。

* Corresponding author.

E-mail address: xlia@hku.hk (X.Y. Li).

然而, 现有的市政污泥处理技术还很难将污泥中大量的有机物和营养物质转化为高附加值产品。因此, 开发新型高效和可持续的市政污泥精炼策略是破解污泥处理难题的根本出路。

近年来, 热水解作为一种有效的污泥处理技术得到了广泛的应用, 该技术可以实现污泥的快速减量和大幅改善污泥的脱水性能[13]。污泥热水解技术虽然具有提高脱水性能、促进有机物溶解释放以及同步实现生物灭菌等诸多优点, 但如何进一步提高污泥热水解效率和热水解产品的再利用效益仍是污泥资源化研究的重点。现阶段, 科研工作者开发了多种调控手段来提高市政污泥的热水解效率, 包括优化操作条件(如温度、停留时间和固体含量)和添加化学助剂等[14,15]。前期的研究发现, 多级热水解也是提高生物质基物料有机物整体释放效率的有效途径[16]。然而, 关于多级热水解能在多大程度上提升市政污泥的减量效果、促进有机物的释放以及多级热水解产物的生物适用性如何等问题目前还鲜见报道。

厌氧消化产甲烷是目前市政污泥热水解后进行有机物资源转化的主流技术, 其中Cambio THP[®]和Biothelys工艺是典型代表[8,17]。污水处理厂的运行经验表明, 市政污泥经过热水解处理后可以由沼气发电净输出量提高20%以上[17,18]。然而, 近年来由于受全球天然气产量大幅增加和沼气的市场价格持续下降的影响, 甲烷的附加值并不高。因此, 开发新型市政污泥资源化精炼技术, 将污泥中的有机物转化为更高附加值产品是更为明智的处理策略。与厌氧消化相比, 真菌发酵过程中多细胞真菌能够迅速增殖生长, 产生大量的真菌菌丝, 纤维状的菌丝相互缠绕连接形成具有三维(3D)网状结构的菌丝球, 可以很容易地从发酵液中被分离回收[19]。若能通过真菌发酵将市政污泥热水解上清液有机物转化为菌丝纤维, 则可进一步提高污泥生物转化终端产品的附加值。真菌菌丝作为前驱体可以被进一步用于开发制备多种功能性产品, 如纸张、纺织品、生物吸附剂、催化剂载体和碳基储能材料等[20-22]。此外, 菌丝纤维生物质基材料具有可持续、生物相容和可生物降解等特点, 近年来受到越来越多的关注[23]。市政污泥经过热水解后, 上清液有机物含量丰富且同步实现了生物灭菌, 热水解上清液可以作为真菌发酵纯培养的营养基质。然而, 现阶段将市政污泥热水解上清液用于真菌发酵产菌丝纤维回收有机质资源还未见报道。

本研究旨在开发市政污泥热水解减量耦合热水解上

清液真菌发酵产菌丝纤维的资源化新技术; 开展市政污泥多级热水解试验, 综合评价多级热水解对市政污泥减量、脱水性能、有机物释放及热水解上清液-固两相产物特性的影响; 在市政污泥热水解产物进行厌氧消化处理前, 将市政污泥热水解上清液用于真菌发酵, 优先通过菌丝生长增殖将有机物转化为高附加值的生物质基材料菌丝纤维; 研究市政污泥热水解上清液真菌发酵产菌丝纤维的生物适用性及发酵效率, 表征菌丝纤维制备纸基产品的力学性能。

2. 材料和方法

2.1. 材料

市政污泥取自深圳某大型水质净化厂, 该水质净化厂采用无初沉单元的活性污泥法工艺处理市政污水。本研究取用的市政污泥为二级沉淀池排出的剩余污泥, 其典型理化特性如表1所示。用于真菌发酵的供试菌株黑曲霉(CCTCC AF 2014010)购自中国典型培养物保藏中心(CCTCC)。黑曲霉具有环境适应性强、菌丝增殖速度快以及易形成菌丝球颗粒等优点。

2.2. 市政污泥热水解试验

市政污泥热水解试验在高压反应釜(GSA-1, 北京世纪森朗实验仪器有限公司)中进行。将600 g的污泥样品加入体积为1.0 L的釜体内, 并将其从室温加热至100 °C, 保持1 h, 然后再继续升温至预设的热水解温度, 终温停留时间为1 h。前期的研究表明, 1 h的热水解停留时间可以满足污泥减量和有机物释放的需求[24-26]。在热水解过程中, 反应器以(200 ± 2) r·min⁻¹的速度连续

表1 本研究选用的市政污泥的典型理化特性

Parameter	Value
Total solid (TS) content (g·L ⁻¹)	64.39 ± 4.16
Total volatile solid (TVS) content (g·L ⁻¹)	37.68 ± 2.03
Total chemical organic demand (TCOD) (g·L ⁻¹)	52.24 ± 0.71
Total organic carbon (TOC) (g·L ⁻¹)	18.96 ± 0.74
pH	6.96 ± 0.02
Ash (dry wt%)	41.40 ± 0.81
Carbon (C) (dry wt%)	30.24 ± 0.33
Hydrogen (H) (dry wt%)	5.10 ± 0.07
N (dry wt%)	4.42 ± 0.09
Sulfur (S) (dry wt%)	0.70 ± 0.03
P (dry wt%)	1.84 ± 0.02

搅拌。在热水解反应结束后，快速通入冷凝水对热水解污泥进行降温冷却，在3 min内将物料温度降至50 °C以下。采用离心机对热水解污泥进行固液分离，分别回收污泥热水解上清液和固体残渣。前期的研究表明，在4000 r·min⁻¹的条件下进行离心，可以去除污泥中的游离水，结合水的去除则需要更严苛的离心条件和更高的能量消耗[27]。在4000 r·min⁻¹的速度下，对本研究中的热水解污泥离心10 min，然后收集热水解上清液用于真菌发酵试验。

为了进一步提高市政污泥有机物的释放效率，本研究开展了市政污泥两级热水解试验。在第二级热水解（TH2）时，污泥从室温直接升温至第一级热水解（TH1）时的终温，并停留1 h。在热水解结束后，采用与第一级热水解相同的操作对热水解污泥进行减压降温。第一级和第二级热水解污泥分别被命名为第一级热水解污泥和第二级热水解污泥。在本研究中，将市政污泥热水解终温分别设定为140 °C、160 °C和180 °C。市政污泥两级热水解及污泥热水解上清液生物利用的示意图见附录A中的图S1。每组热水解试验（不同温度和级数）均进行三次重复。

在试验结束后，采集样品，分析热水解对市政污泥体积、质量、固体含量、热水解上清液有机物浓度、热水解上清液有机物组成、热水解上清液分子量分布和污泥脱水性能的影响。市政污泥热水解过程中特定组分的释放效率采用公式（1）进行评价：

$$\text{Conversion efficiency (\%)} = \frac{V_s \cdot C_s}{M \cdot \text{TS} \cdot X_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中， V_s 为热水解污泥经离心后上清液的体积(L)； C_s 为上清液中某一种有机物的浓度(g·L⁻¹)； M 为热水解前污泥的质量(600 g)；TS为热水解前市政污泥的固体含量(%)； X_i 为某一种有机物质(干基)在市政污泥中的占比(%)。热水解污泥的脱水性能根据污泥脱水(在4000 r·min⁻¹的条件下离心10 min)后残渣的含水率进行评价。热水解污泥的体积减量效率采用公式(2)进行评价：

$$\text{Volume reduction efficiency (\%)} = \frac{V_i - V_s}{V_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中， V_i 是离心前污泥混合物的体积(L)。

2.3. 真菌发酵

将市政污泥热水解上清液作为营养基质进行真菌发

酵纯培养产菌丝纤维。为了更加准确地测量发酵过程中菌丝纤维的生物量，在真菌发酵试验前，将热水解市政污泥在12 000 r·min⁻¹的条件下离心10 min，以进一步去除所有颗粒物后收集上清液。将无菌处理后的90 mL热水解上清液加入体积为250 mL的锥形瓶，然后接入5 mL黑曲霉菌丝球悬液进行真菌发酵。真菌发酵试验在恒温振荡培养箱中进行，培养温度为28 °C，转速为150 r·min⁻¹，每组试验分别设置三个重复。真菌发酵试验结束后，用孔径为0.45 μm的滤膜过滤收集菌丝体，并在105 °C下对其进行干燥，然后测定菌丝纤维的生物量。同时，收集真菌发酵后的上清液样品，并测定有机物和营养物质的浓度变化，然后分析真菌发酵有机物的转化和利用效率。真菌发酵回收的菌丝纤维用于制备菌丝纸片。此外，将真菌发酵后的剩余发酵液用于厌氧消化，以进一步提高有机物的整体利用水平和分析剩余真菌发酵液产沼气的潜力。菌丝纤维制备菌丝纸片和厌氧消化试验的详细步骤见附录A（厌氧消化的接种污泥特性见附录A中的表S1）。

2.4. 分析方法

在分析市政污泥热水解上清液前，先用孔径为0.45 μm的滤膜过滤样品，然后将其用于后续的理化特性分析。样品的总化学需氧量(TCOD)、化学需氧量(COD)、总磷(TP)、氨氮(NH₄⁺-N)、总固体(TS)含量和总挥发性悬浮固体(TVS)含量的测定参考水质分析标准方法[28]。上清液的pH采用pH计(PHB-4, 上海仪电科学仪器股份有限公司)测定；总有机碳(TOC)和总氮(TN)的浓度采用总有机碳分析仪(TOC-L, 日本岛津公司)测定。在分析市政污泥热水解上清液多糖时，以葡萄糖作为参照物，采用苯酚硫酸法[29]测定。采用改良的Lowry法[30]分析热水解上清液中蛋白质和腐殖酸类物质含量。采用凝胶渗透色谱法(GPC-20A, 日本岛津公司)分析上清液中有机物的分子量分布。市政污泥固态样品的碳(C)、氢(H)、N、硫(S)元素采用元素分析仪(Vario EL, 德国艾力蒙塔公司)测定。市政污泥和热水解后污泥残渣经烘干后，用马弗炉于575 °C下灼烧4 h，然后测定其灰分含量。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)半定量追踪研究市政污泥热水解后，固相产物化学结构的演变特性[31]。真菌菌丝和菌丝纸品的形态使用扫描电子显微镜(SEM, Supra 55 Sapphire; Carl Zeiss Microscopy GmbH, Germany)观察。

本研究涉及的热水解、真菌发酵和厌氧消化试验分

别在不同处理条件下进行三次重复，每个样品分析也同样进行三次重复测定。不同热水解条件对市政污泥减量效果、真菌发酵性能和厌氧消化潜力的影响采用SPSS软件(v 17.0)进行单因素方差分析(ANOVA), $p < 0.05$ 被认为是统计检验的显著值。

3. 结果与讨论

3.1. 市政污泥热水解有机物的释放特性

市政污泥经过热水解处理后可有效地促进有机物溶解释放到上清液，有助于更好地实现有机物的回收和再利用。市政污泥经两级热水解处理后上清液的表现特性和有机物浓度变化如图1所示。由于市政污泥组成的复杂性以及热水解反应后产物种类繁多，本研究统一采用TOC来表征热水解上清液中有机物含量，并使用公式(1)计算市政污泥热水解有机物的释放效率。市政污泥在第一级热水解时，随着热水解温度从140 °C升高到180 °C，有机物释放效率显著提高 ($p < 0.05$)。在140 °C、160 °C和180 °C条件下，第一级热水解上清液的平均TOC浓度分别为5590 mg·L⁻¹、7548 mg·L⁻¹和10 280 mg·L⁻¹，相较未经处理的原污泥，热水解后有机碳的溶解释放率分别为20.1%、27.8%和34.1%。在第二级热水解时，虽然第二级热水解上清液的TOC浓度仍然随着热水解温度的升高而增加，但第二级热水解上清液有机物的释放量明显低于第一级热水解上清液 ($p < 0.05$) [图1(b)]。市政污泥经过两级热水解后，有机物的释放效率降低，一方面是由于市政污泥中的复杂有机物，如腐殖质类物质、纤维素和细胞壁等在热水解的过程中解聚困难，经过1 h热水解处理后仍难以溶解；另一方面，市政污泥在热水解过程中还会发生脱水、脱氢、脱羧、脱羧和缩聚等一系列的二次反应，这些反应在一定程度上导致了市政污泥中有机物的碳化和芳构化，限制了污泥有机物的进一步转化，后续的FTIR分析也证明了这一现象。上述的两方面因素降低了市政污泥的热化学转化活性，限制了市政污泥固体有机物的溶解释放，并且随着热水解级数的增加，有机物的增溶难度进一步提高。

经过两级热水解后，TOC的累计转化率分别达到28.0% (140 °C)、38.0% (160 °C)和45.1% (180 °C)。试验结果表明，温度仍然是影响市政污泥有机物释放效率的关键因素。与此同时，市政污泥的TS和挥发性有机物(VS)含量经过热水解处理后也显著降低(见附录A中的图S2)。在140 °C、160 °C和180 °C条件下，第

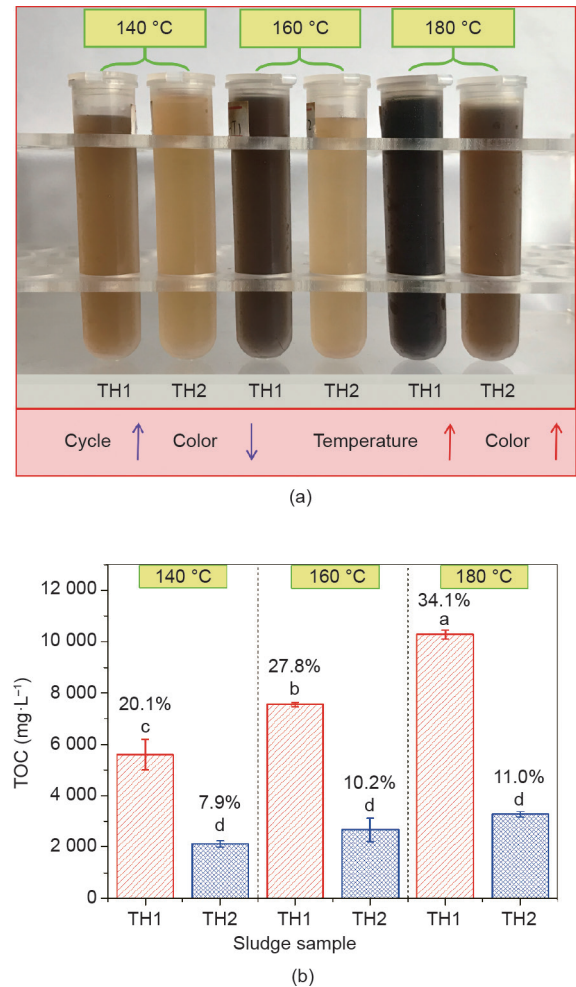


图1. 热水解温度和级数对市政污泥热水解上清液表现特性和有机物转化效率的影响。(a) 污泥热水解上清液照片；(b) 热水解上清液的TOC浓度和溶解转化率。TH1: 第一级热水解；TH2: 第二级热水解。(b) 图中误差棒上方不同的小写字母表明不同处理之间的显著性差异 ($p < 0.05$)。

一级热水解市政污泥的平均TS去除率分别达到15.8%、21.2%和28.3%，VS去除率分别为26.0%、34.4%和45.8%。经过两级热水解后，VS累计去除率达到36.6%、47.7%和58.5%。试验结果表明，市政污泥经热水解处理后，有利于提高其脱水性能，实现污泥减量，促进有机物的溶解释放并为后续发酵提供营养基质。虽然市政污泥采用热水解技术进行处理会增加污泥的处理成本和能量消耗，但考虑到在大规模工业化实践中可以采用热交换的方式回收能量降低能耗，以及市政污泥通过厌氧消化产沼气也有望实现污泥处理过程的净能量输出，因此市政污泥热水解技术仍具有较好的应用前景[26]。

通过对市政污泥在不同热水解条件下的TP、TN和NH₄⁺-N的溶解和释放效果进行分析发现，经140 °C处理的第一级热水解上清液具有最高的TP含量，浓度达

到 $52.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ （见附录A中的表S2）。前期的研究发现，污泥热水解上清液中TP的浓度可以高达 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，远高于本试验中污泥热水解上清液中TP的释放量[32]。在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下，经过两级热水解后，市政污泥只有4.5%的TP被溶解释放到热水解上清液，与前期的研究结果，即热水解后污泥中的TP溶解率仅为1.5%相似[33]。有趣的是，与TOC浓度随热水解温度升高而释放效率提升的趋势不同，TP的释放效率随着热水解温度的升高而降低。Brooks [34]在研究污泥热水解时注意到TP的释放效率也具有类似的趋势，即当污泥热水解温度超过 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，溶解性TP的浓度降低。市政污泥TP的释放率较低可能是由于热水解过程中磷酸盐与钙和镁发生了沉淀[33,35]。对于市政污泥N元素的释放情况，随着热水解温度的升高，热水解上清液中TN和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度明显升高 ($p < 0.05$)。在第一级热水解时，当热水解温度从 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，第一级热水解上清液的TN浓度从 $1585 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2812 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。经过两级热水解后，市政污泥在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的累积TN转化率分别达到53.8%、71.5%和84.2%。污泥热水解上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度随热水解温度的升高而不断上升的主要原因是蛋白质的分解转化， $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的污泥热水解上清液中蛋白质的浓度 ($3272 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 低于 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的蛋白质浓度 ($4084 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 也进一步证实了这一分析。

3.2. 污泥热水解上清液的化学特性

在热水解过程中，市政污泥的微生物细胞、胞外多聚物（EPS）以及其他有机物被降解成可溶性的生物大分子。如图2所示，在热水解过程中，市政污泥的大分子物质，如多糖、蛋白质和腐殖酸类物质溶解释放到热水解上清液中。在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热水解条件下，第一级热水解上清液的多糖浓度分别达到 $1741 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2117 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1672 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与多糖类似，热水解上清液中蛋白质的浓度也在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 热水解时达到最高 ($4084 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。市政污泥热水解时释放到水解液中的可溶性有机物，如多糖和蛋白质等为微生物的生长提供了营养基质[36,37]。与两级热水解时总有机物释放趋势一致，第二级热水解时的可溶性多糖和蛋白质的浓度也较第一级热水解时显著降低。

腐殖酸类物质是具有脂肪族和芳香族结构的一类物质，其含有羰基、羧基、醇、烯醇、羟基和酚基等官能团[38]。通过市政污泥两级热水解试验发现，腐殖酸类

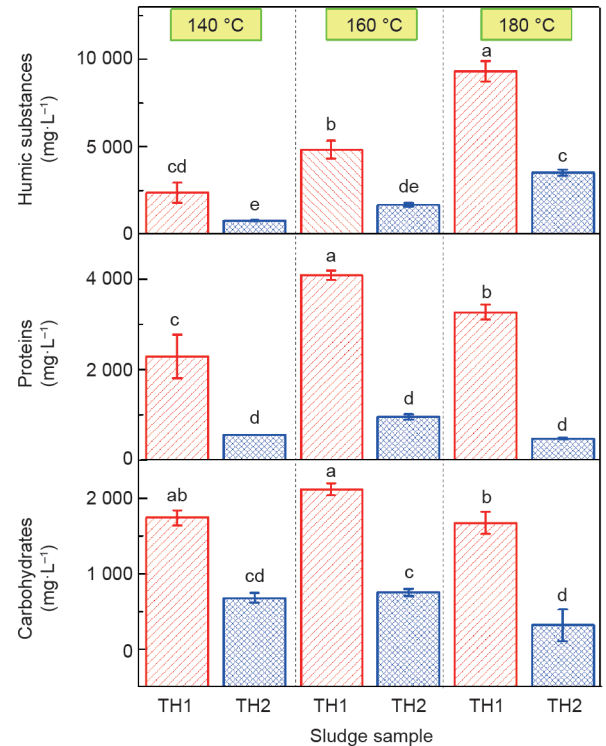


图2. 热水解温度和级数对市政污泥溶解性多糖、蛋白质和腐殖酸类物质的影响。

物质的生成受温度的影响较为显著。尤其是在第一级热水解时，随着热水解温度从 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ，腐殖酸类物质的浓度从 $2366 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速增加到 $9323 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，成为污泥热水解上清液中的首要成分。此时，热水解上清液呈黑色并伴有难闻的异味。随着腐殖酸类物质浓度的增加，多糖 ($p < 0.05$) 和蛋白质 ($p < 0.05$) 的含量与 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 热水解时相比显著降低。这主要是由于市政污泥热水解上清液中的多糖和蛋白质会发生美拉德反应，生成Amadori化合物或类黑素[10,14]。腐殖酸类物质的可生化性较多糖和蛋白质类有机物差。在较高温度下获得的热解产物，如腐殖酸类物质和美拉德反应产物很难被微生物转化和利用。因此，当市政污泥热水解温度达到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，热水解上清液的可生化性降低，可能不利于后续的生物转化。

市政污泥两级热水解上清液有机物的分子量分布如图3所示。凝胶渗透色谱法的试验结果表明，市政污泥热水解上清液主要由分子量小于 1 kDa 的小分子物质组成，其次是分子量在 $1\sim 10 \text{ kDa}$ 之间的聚合物。与前期的研究相比，Vardon等[39]发现，厌氧污泥经热水解液化后，液相产物的分子量略大于本研究的市政污泥热水解上清液，其分子量在 $10\sim 40 \text{ kDa}$ 。在不同的热水解温度和级数下，市政污泥热水解上清液的分子量分布差异不

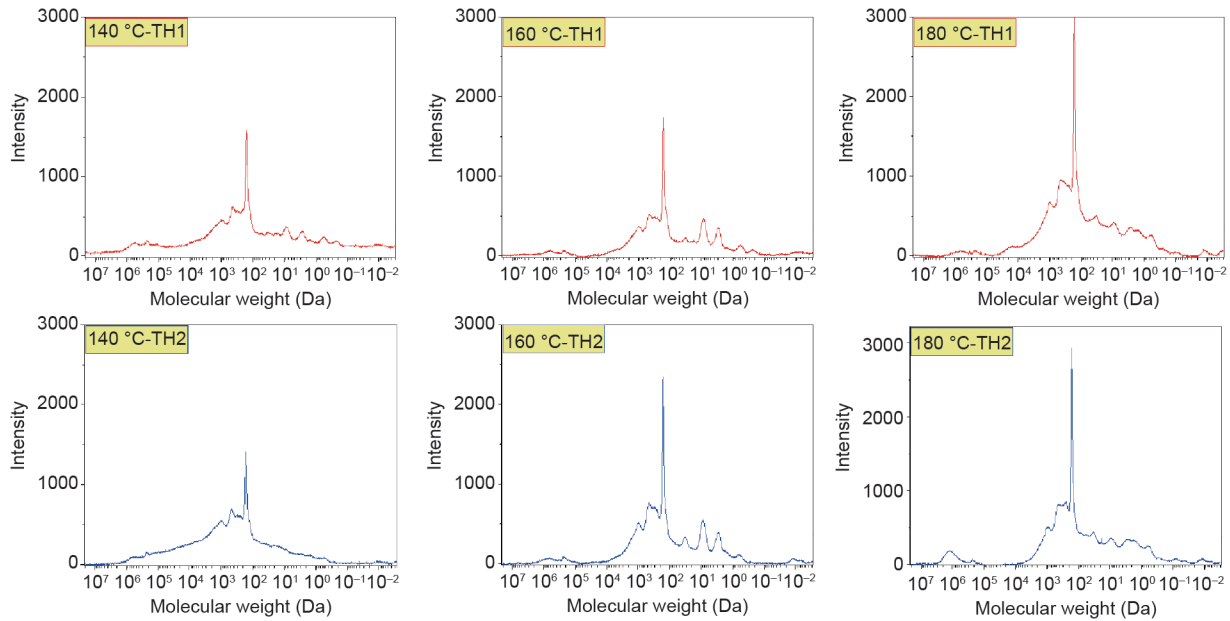


图3. 不同热水解条件下市政污泥上清液中的分子量分布情况。

大，试验结果表明，在140 °C及以上温度下，市政污泥中聚合物和大分子（如多糖和蛋白质）之间的化学键即可以实现热解聚。

3.3. 真菌发酵及菌丝纤维的产品性能

经过140 °C或更高温度的热水解处理后，市政污泥可实现生物灭菌。富含有机物的污泥热水解上清液为有目的地通过纯培养发酵生产更有价值的产品提供了适宜的生长环境和培养底物。真菌菌丝是一种比厌氧消化产沼气更有价值的生物质基纤维材料，具有广泛的用途。综合考虑经济效益，本研究在厌氧消化前先将市政污泥热水解上清液通过黑曲霉进行真菌发酵，回收高附加值的产品菌丝纤维。如图4所示，黑曲霉在市政污泥热水解上清液中成功地实现了增殖并形成菌丝球。黑曲霉在140 °C和160 °C的第一级热水解上清液中发酵时，菌丝纤维的得率最高。发酵7 d后，140 °C和160 °C的第一级热水解上清液生物量分别达到1.30 g·L⁻¹和1.27 g·L⁻¹，热水解上清液有机物的转化率分别为24.6%和24.0%。尽管在180 °C的热水解条件下，市政污泥热水解上清液有机物的含量远高于140 °C热水解时热水解上清液的有机物含量，但180 °C的第一级热水解上清液真菌发酵的生物量却显著降低（ $p < 0.05$ ）。这可能主要是由于180 °C的第一级热水解上清液含有较高的腐殖酸类物质，从而抑制了真菌的增殖。试验结果表明，市政污泥热水解上清液的组成往往对真菌发酵具有重要影响，当热水解

温度高于180 °C时将不利于黑曲霉的发酵增殖。对于市政污泥第二级热水解上清液（140 °C和160 °C），虽然由于其有机物的含量降低，真菌发酵后的生物量也显著降低（ $p < 0.05$ ），但热水解上清液有机物的转化率仍超过20%。140 °C和160 °C的第一级污泥热水解上清液的真菌发酵生物量分别为0.87 g·g⁻¹（即去除每克有机碳产生的真菌生物量）和0.69 g·g⁻¹。如附录A中的图S3所示，在相同的培养条件下，采用葡萄糖和蛋白胨（真菌发酵更为理想的基质）作为培养基进行真菌发酵时，菌丝纤维的生物量浓度达到2.08 g·L⁻¹，产率为0.90 g·g⁻¹。市政污泥热水解上清液真菌发酵的生物量可达到葡萄糖-蛋白胨培养基发酵时生物量的60%以上。这表明市政污泥通过热水解处理后进行真菌发酵产真菌菌丝纤维是将低品质有机物转化为高附加值产品的资源化策略。

在真菌发酵过程中，真菌菌丝从约1 mm的小颗粒逐渐增殖到直径为3~5 mm的菌丝球颗粒（图5）。通过SEM观察发现，菌丝球颗粒由菌丝纤维相互缠绕形成紧密的三维网络结构，具有结构稳定性好和比表面积大等特点。真菌发酵回收的菌丝可以作为前驱体制备高附加值的生物质基材料，包括菌丝纤维纸、包装材料、填充材料和碳纤维。如图5（e）、（f）所示，市政污泥热水解上清液真菌发酵回收的菌丝纤维经采用传统的造纸工艺进行疏解、抄造、压榨和干燥后可以制备成真菌菌丝纸张（见图S4）。菌丝纤维纸具有致密的纤维结构（见图S5），在菌丝纤维纸定量为104.2 g·m⁻²时，其物理特

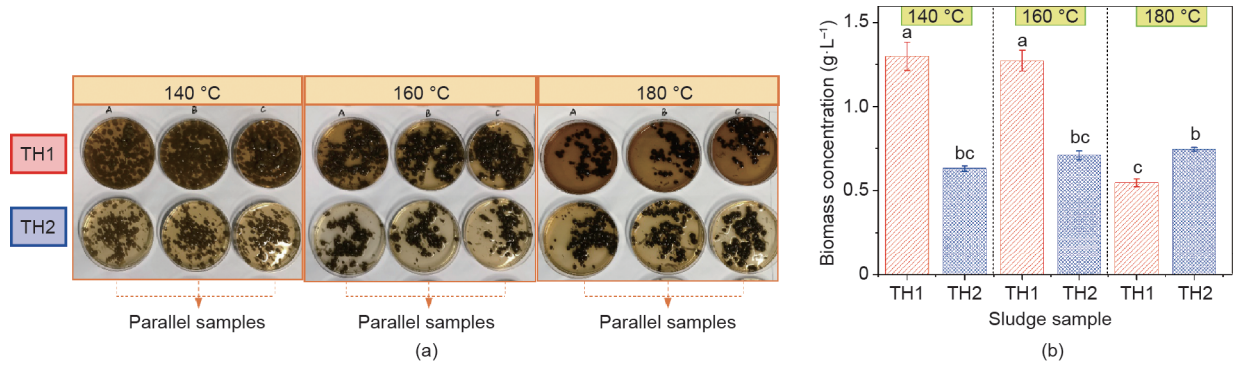


图4. 不同热水解温度和级数条件下获取的污泥热水解上清液经7 d真菌发酵后的性能。(a) 不同热水解上清液真菌菌丝球团生长状态；(b) 不同热水解上清液真菌发酵黑曲霉的生物量。真菌培养：采用锥形瓶在28 °C和150 r·min⁻¹条件下培养7 d。(b) 图中误差棒上方不同的小写字母表明不同处理之间的显著性差异 ($p < 0.05$)。

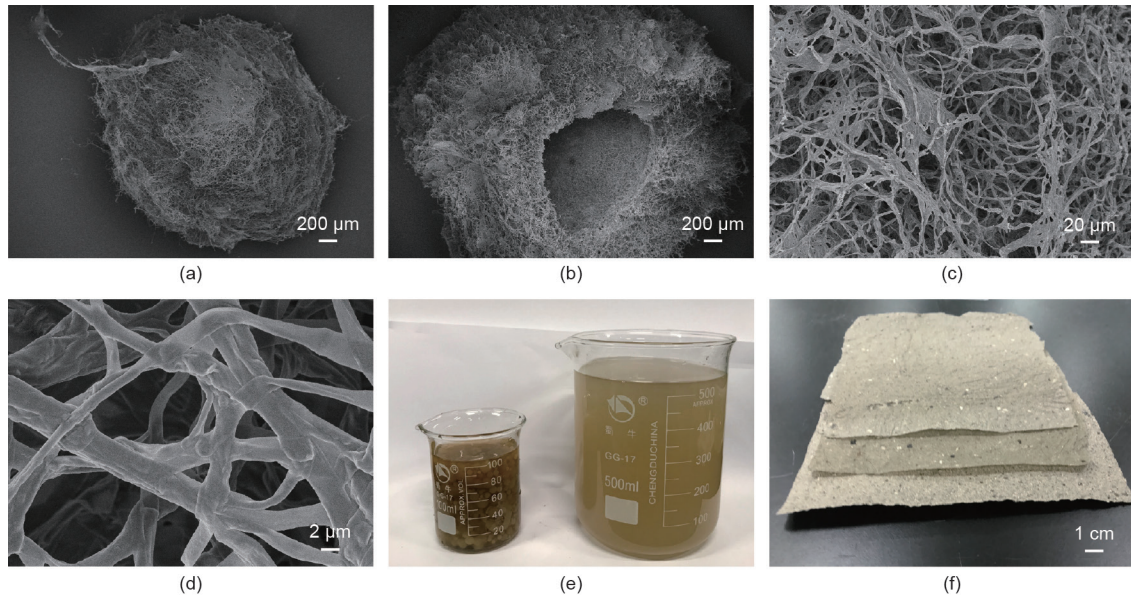


图5. 市政污泥热水解上清液真菌发酵后回收的菌丝纤维及利用其制备的纸基材料的形态。(a)、(b) 通过SEM观察到的真菌菌丝颗粒；(c)、(d) 真菌菌丝的三维网状结构的SEM图；(e) 真菌菌丝的悬浮液；(f) 由菌丝纤维制成的不同厚度的菌丝纸品。

性如表S3所示。菌丝纤维纸具有与用传统木质纤维素抄造的纸张相似的力学性能，菌丝纤维纸的环压强度为 $2.59 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ 、抗张强度为 $10.75 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ 。菌丝纤维纸可以弯曲折叠，表现出优异的机械性能。通过改变菌丝纤维的用量，可以控制纤维产品的厚度，满足不同纸张或填充材料的生产需要。通过真菌发酵将市政污泥中的有机物生物合成并制备的高附加值产品具有环境友好的优点。此外，菌丝纤维除了可以制备纸基材料外，还可以作为富N前驱体用于制备更高附加值的N掺杂电极材料[22]。

市政污泥热水解上清液经真菌发酵产菌丝纤维后，利用剩余真菌发酵液进行厌氧消化产沼气。140 °C、160 °C和180 °C热水解—真菌发酵后的发酵液的累计沼气产率分别为每克COD回收 302.9 mL、312.3 mL和

298.1 mL（见表S4）。对于160 °C热水解的一级污泥热水解上清液经过真菌发酵（24.1%）和厌氧消化（51.4%）两级生物处理后，热水解上清液总有机物的利用率超过75%（见图S6）。试验结果表明，采用热水解—真菌发酵—厌氧消化的污泥处理策略可以有效地实现污泥减量化和低品位有机物的高附加值资源化利用。如图S6所示，160 °C的第一级污泥热水解上清液经两级生物转化可回收菌丝纤维 $14.32 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和沼气 $62.5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ （约 $48.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）。虽然同等条件下采用单独厌氧消化可以回收更多的沼气[$78.1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ （约 $60.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）]，但在厌氧消化前，通过真菌发酵回收菌丝纤维可以制成附加值更高的菌丝纤维产品，如纸基材料（约 $20 \text{ 美元} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）或高质量碳纤维（约 $70 \text{ 美元} \cdot \text{kg}^{-1}$ ），其市场价值远高于甲烷（ $< 0.2 \text{ 美元} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）。以处理1000 kg湿的市政污泥（含

水率80%)为例,采用热水解上清液真菌发酵耦合厌氧消化预计可获得菌丝纤维2.86 kg、甲烷9.6 kg(约70%沼气),而采用厌氧消化只能获得甲烷12.0 kg(约70%沼气)。试验结果及经济效益估算显示,真菌发酵耦合厌氧消化工艺回收的产品效益预计可高达58.54美元·t⁻¹,远高于厌氧消化产沼气的收益(1.68美元·t⁻¹)。我们后续的研究将进一步考察该市政污泥处理策略长期运行的稳定性及资源回收的综合成本效益。

3.4. 热水解污泥的理化特性及其脱水性能

市政污泥经两级热水解后,固相产物的有机元素组成特性如图S7所示。在两级热水解过程中,市政污泥的C、H、N、S和O等有机元素含量几乎全部下降,而灰分含量则不断增加[14]。在160 °C的热水解条件下,市政污泥经第一级热水解后灰分含量从41.5%增加到51.3%,经第二级热水解后,灰分含量进一步升高到56.2%。随着热水解温度的升高,挥发分和有机元素含量的减量速率加快。前期的一项研究表明,H/C和O/C值可以反映市政污泥热水解过程中的反应路径[40,41]。在不同热处理条件下,未经热水解处理的市政污泥与热水解后的市政污泥的H/C值均在2.0附近,热水解过程对其并没有太大的影响。与H/C值相比,在140 °C、160 °C和180 °C的热水解条件下,第一级热水解市政污泥残渣的O/C值分别从0.45(原市政污泥)下降到0.41、0.41和0.32。O/C值降低主要归因于热水解处理过程中发生了脱羧反应[42]。试验结果还表明,热水解温度越高(180 °C),市政污泥脱羧反应越明显。

通过FTIR进一步研究了市政污泥热水解后有机官能团的演化特性。如图S8所示,3421 cm⁻¹处对应的是-OH的特征吸收峰[43]。随着热水解温度和级数增加,-OH的强度逐渐减弱,表明热水解处理可以提高市政污泥的脱水性能。2922 cm⁻¹和2852 cm⁻¹处的两个特征峰分别属于亚甲基的不对称和对称-C-H伸缩振动[10]。污泥经热水解处理后,脂肪族的-CH₂吸收峰强度较未经热水解处理的市政污泥的大。这一结果与Wang和Li [10]的研究结果一致,市政污泥经热水解处理后,脂肪族化合物的相对强度增强。1654 cm⁻¹和1560 cm⁻¹处的两个特征峰分别对应于酮和酰胺基中-C=O的拉伸振动与羧基中-C=O的不对称伸缩振动[40]。市政污泥经热水解处理后,这两个特征峰的相对强度下降,说明市政污泥在热水解过程中发生了脱羧反应。这也与市政污泥中O/C值的变化以及市政污泥液相产物中生成大量腐殖酸类物

质相一致。市政污泥经过两级热水解处理后,1458 cm⁻¹处的芳香C=C键强度和913 cm⁻¹处的芳香C-H结构强度不断增强。这些变化表明,市政污泥在热水解过程中,特别是在高温和两级热水解处理后,发生了碳化和芳构化[44]。1406 cm⁻¹处是N-O的吸收峰,市政污泥经热水解处理后其相对强度降低[45],这表明市政污泥细胞内的蛋白质和氨基酸溶解释放到了液相中。1032 cm⁻¹附近的特征吸收峰归属于C-O-R(脂肪族的醚和醇)和-Si-O伸缩振动[40]。随着热水解温度和级数的增加,其特征吸收峰变宽,这可能是由于在碳水化合物降解过程中,C-O-R官能团和灰分(含大量SiO₂)的相对含量随着市政污泥中挥发性有机物的溶解释放而减少。

本研究比较了热水解市政污泥在4000 r·min⁻¹的条件下离心10 min后的TS含量以及体积的变化特性。如图6所示,与未经热水解处理的原市政污泥脱水后的TS含量(13.4%)相比,经过140 °C、160 °C和180 °C热水解处理和离心脱水后,第一级热水解市政污泥的TS含量分别提高到16.7%、18.1%和18.9%。市政污泥经热水解处理后脱水性能显著提高($p < 0.05$)。相应地,在140 °C、160 °C和180 °C的条件下,离心后的热水解市政污泥的体积减量率分别达到69.8%、72.8%和73.2%(见图S9)。与未经热水解处理的原市政污泥体积减量率(51.9%)相比可知,热水解处理可显著提高市政污泥的体积减量效率(35%~41%)。当热水解温度高于160 °C时,市政污泥的脱水性能和体积减量随温度的升高而降低,试验结果表明,160 °C可以满足市政污泥脱水的要求。该研究结果与前期的研究结果相吻合,150 °C是污泥实现有效脱水的临界温度[14]。对于经热水解和脱水处理后的剩余市政污泥,除了对其进行填埋处置外,还可以通过高固体厌氧消化将其转化为沼气,或通过堆肥转化为生物固体肥料进行土地利用[46-48]。对于土地利用而言,热水解后的市政污泥不需要进行额外的化学稳定化处理。总的来说,160 °C是市政污泥热水解的最佳温度,有助于改善市政污泥脱水性能和从市政污泥中回收有机质资源。

4. 结论

本研究构建了一种基于热水解-真菌发酵-厌氧消化的新型市政污泥精炼策略,显著改善了市政污泥的脱水性能以及实现了市政污泥的减量化和资源化。经过160 °C的两级热水解处理后,市政污泥的TVS去除率和

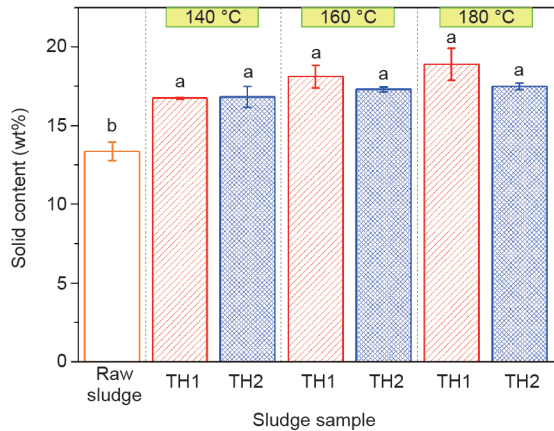


图6. 热水解污泥经过离心脱水后残渣的固体含量。图中误差棒上方不同的小写字母表明不同处理之间的显著性差异 ($p < 0.05$)。

TOC转化率分别达到47.7%和38.0%。采用黑曲霉进行真菌发酵，能够将市政污泥热水解上清液约25%的有机物转化为高附加值的菌丝纤维产品。菌丝纤维可以用于制备高附加值纸张，该纸张具有紧密的结构和良好的力学性能。采用真菌发酵产菌丝纤维耦合厌氧消化产沼气的两级生物处理，市政污泥热水解上清液有机物的总体利用率超过75%，其潜在的经济效益远高于单独厌氧消化产沼气的效益。本研究将热水解与真菌发酵技术相结合，为市政污泥的处理提供了一种新的方法，实现了市政污泥的高效减量和有机物的高附加值资源化开发。

致谢

本研究得到了深圳市科技创新委员会 (JCYJ20170307153821435、JCYJ20180508152004176)、国家自然科学基金 (51678333)、香港研究资助局 (17261916、T21-711/16R) 以及深圳市发展和改革委员会 (城市水循环与水环境安全学科建设) 的支持。

Compliance with ethics guidelines

Jia-jin Liang, Bing Li, Lei Wen, Ruo-hong Li, Xiaoyan Li declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online

at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.09.002>.

References

- [1] Wei Y, Van Houten RT, Borger AR, Eikelboom DH, Fan Y. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Res* 2003;37 (18):4453–67.
- [2] Franklin LB. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill; 1991.
- [3] Tasca AL, Puccini M, Gori R, Corsi I, Galletti AMR, Vitolo S. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: a critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. *Waste Manag* 2019;93:1–13.
- [4] Cornel P, Schaum C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Sci Technol* 2009;59(6):1069–76.
- [5] Chen YD, Bai S, Li R, Su G, Duan X, Wang S, et al. Magnetic biochar catalysts from anaerobic digested sludge: production, application and environment impact. *Environ Int* 2019;126:302–8.
- [6] Chen P, Anderson E, Addy M, Zhang R, Cheng Y, Peng P, et al. Breakthrough technologies for the biorefining of organic solid and liquid wastes. *Engineering* 2018;4(4):574–80.
- [7] Zhang Q, Hu J, Lee DJ, Chang Y, Lee YJ. Sludge treatment: current research trends. *Bioresour Technol* 2017;243:1159–72.
- [8] Hii K, Baroutian S, Parthasarathy R, Gapes DJ, Eshtiaghi N. A review of wet air oxidation and thermal hydrolysis technologies in sludge treatment. *Bioresour Technol* 2014;155:289–99.
- [9] Chen S, Dong B, Dai X, Wang H, Li N, Yang D. Effects of thermal hydrolysis on the metabolism of amino acids in sewage sludge in anaerobic digestion. *Waste Manag* 2019;88:309–18.
- [10] Wang L, Li A. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: the dewatering performance and the characteristics of products. *Water Res* 2015;68:291–303.
- [11] Xu C, Chen W, Hong J. Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China. *J Clean Prod* 2014;67:79–87.
- [12] Youssef EA, Nakhla G, Charpentier PA. Oleic acid gasification over supported metal catalysts in supercritical water: hydrogen production and product distribution. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(8):4830–42.
- [13] Zhao P, Chen H, Ge S, Yoshikawa K. Effect of the hydrothermal pretreatment for the reduction of NO emission from sewage sludge combustion. *Appl Energy* 2013;111:199–205.
- [14] Li C, Wang X, Zhang G, Yu G, Lin J, Wang Y. Hydrothermal and alkaline hydrothermal pretreatments plus anaerobic digestion of sewage sludge for dewatering and biogas production: bench-scale research and pilot-scale verification. *Water Res* 2017;117:49–57.
- [15] Neyens E, Baeyens J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J Hazard Mater* 2003;98(1–3):51–67.
- [16] Jin F, Zhou Z, Moriya T, Kishida H, Higashijima H, Enomoto H. Controlling hydrothermal reaction pathways to improve acetic acid production from carbohydrate biomass. *Environ Sci Technol* 2005;39(6):1893–902.
- [17] Tyagi VK, Lo SL. Sludge: a waste or renewable source for energy and resources recovery. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;25:708–28.
- [18] Lundin M, Olofsson M, Pettersson GJ, Zetterlund H. Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options. *Resour Conserv Recycl* 2004;41(4):255–78.
- [19] Lew RR. How does a hypha grow? The biophysics of pressurized growth in fungi. *Nat Rev Microbiol* 2011;9(7):509–18.
- [20] Bigall NC, Reitzig M, Naumann W, Simon P, van Pée KH, Eychmüller A. Fungal templates for noble-metal nanoparticles and their application in catalysis. *Angew Chem Int Ed Engl* 2008;47(41):7876–9.
- [21] Deng S, Ting YP. Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms. *Environ Sci Technol* 2005;39(21):8490–6.
- [22] Zhang L, Wang Y, Peng B, Yu W, Wang H, Wang T, et al. Preparation of a macroscopic, robust carbon-fiber monolith from filamentous fungi and its application in Li–S batteries. *Green Chem* 2014;16(8):3926–34.
- [23] Haneef M, Ceseracciu L, Canale C, Bayer IS, Heredia-Guerrero JA, Athanassiou A. Advanced materials from fungal mycelium: fabrication and tuning of physical properties. *Sci Rep* 2017;7(1):41292–302.
- [24] Wang L, Zhang L, Li A. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: influence of operating conditions and the process energetics. *Water Res* 2014;65:85–97.
- [25] Wang L, Li A, Chang Y. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar. *Chem Eng J* 2016;297:1–10.
- [26] Barber WPF. Thermal hydrolysis for sewage treatment: a critical review. *Water Res* 2016;104:53–71.
- [27] To VHP, Nguyen TV, Vigneswaran S, Ngo HH. A review on sludge dewatering

- indices. *Water Sci Technol* 2016;74(1):1–16.
- [28] American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Edition. Washington, DC: American Public Health Association; 1998.
- [29] DuBois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal Chem* 1956;28(3):350–6.
- [30] Hartree EF. Determination of protein: a modification of the Lowry method that gives a linear photometric response. *Anal Biochem* 1972;48(2):422–7.
- [31] Liang J, Lin Y, Wu S, Liu C, Lei M, Zeng C. Enhancing the quality of bio-oil and selectivity of phenols compounds from pyrolysis of anaerobic digested rice straw. *Bioresour Technol* 2015;181:220–3.
- [32] Morgan-Sagastume F, Pratt S, Karlsson A, Cirne D, Lant P, Werker A. Production of volatile fatty acids by fermentation of waste activated sludge pre-treated in full-scale thermal hydrolysis plants. *Bioresour Technol* 2011;102(3):3089–97.
- [33] Graja S, Chauzy J, Fernandes P, Patria L, Cretenot D. Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation. *Water Sci Technol* 2005;52(1–2):267–73.
- [34] Brooks RB. Heat treatment of activated sludge. *Water Pollut Control* 1968;67:592–601.
- [35] Li L, Pang H, He J, Zhang J. Characterization of phosphorus species distribution in waste activated sludge after anaerobic digestion and chemical precipitation with Fe^{3+} and Mg^{2+} . *Chem Eng J* 2019;373:1279–85.
- [36] Braguglia CM, Gianico A, Gallipoli A, Mininni G. The impact of sludge pretreatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: role of the organic load. *Chem Eng J* 2015;270:362–71.
- [37] Suárez-Iglesias O, Urrea JL, Oulego P, Collado S, Díaz M. Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. *Sci Total Environ* 2017;584–585:921–34.
- [38] Plaza C, Brunetti G, Senesi N, Polo A. Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environ Sci Technol* 2006;40(3):917–23.
- [39] Vardon DR, Sharma BK, Scott J, Yu G, Wang Z, Schideman L, et al. Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. *Bioresour Technol* 2011;102(17):8295–303.
- [40] He C, Giannis A, Wang JY. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl Energy* 2013;111:257–66.
- [41] Xu Q, Qian Q, Quek A, Ai N, Zeng G, Wang J. Hydrothermal carbonization of macroalgae and the effects of experimental parameters on the properties of hydrochars. *ACS Sustain Chem Eng* 2013;1(9):1092–101.
- [42] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod Biorefin* 2010;4(2):160–77.
- [43] Liang J, Chen J, Wu S, Liu C, Lei M. Comprehensive insights into cellulose structure evolution via multi-perspective analysis during a slow pyrolysis process. *Sustain Energy Fuels* 2018;2(8):1855–62.
- [44] Mursito AT, Hirajima T, Sasaki K. Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment. *Fuel* 2010;89(3):635–41.
- [45] Smidt E, Meissl K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Manag* 2007;27(2):268–76.
- [46] Wang X, Andrade N, Shekarchi J, Fischer SJ, Torrents A, Ramirez M. Full scale study of Class A biosolids produced by thermal hydrolysis pretreatment and anaerobic digestion. *Waste Manag* 2018;78:43–50.
- [47] Xue Y, Liu H, Chen S, Dichtl N, Dai X, Li N. Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. *Chem Eng J* 2015;264:174–80.
- [48] Yang D, Dai X, Song L, Dai L, Dong B. Effects of stepwise thermal hydrolysis and solid–liquid separation on three different sludge organic matter solubilization and biodegradability. *Bioresour Technol* 2019;290:121753.