



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109231746 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201810975277.4

(22)申请日 2018.08.24

(71)申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路湖南大学

(72)发明人 陈耀宁 伍艳馨 王冬波 刘旭冉
刘军 徐秋翔 符气梓 陈艳容
叶兴瑶

(51)Int.Cl.

C02F 11/04(2006.01)

C11B 13/00(2006.01)

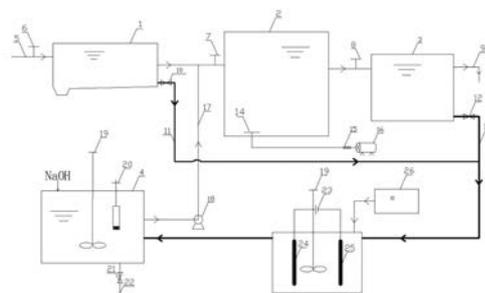
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种铁电极活化过硫酸盐预处理污泥优化产酸结构的方法

(57)摘要

本发明公开了一种铁阳极联合电激活过硫酸盐预处理优化剩余污泥厌氧发酵产酸过程中产酸结构和提升短链脂肪酸产量的方法。具体过程为：采用污泥作为发酵底物；采用单室电解池为反应装置；采用铁片为阳极，石墨棒为阴极。污泥加入电化学反应池，同时在发酵基质中加入过硫酸盐通电进行预处理，然后调节初始pH为10进行厌氧发酵，得到组成结构优化的短链挥发性脂肪酸。本发明以污水处理厂污泥为原料，通过控制预处理体系中的铁浓度，电流大小，通电时间和过硫酸盐浓度，能够实现最大程度的乙酸产量，有助于实现污水处理厂的碳源内循环和推进污泥资源化利用。同时该方法还具备操作简单、便于管理，性价比高的优势。



1 初沉池, 2 活性污泥反应池, 3 二沉池, 4 污泥发酵池, 5 进水管, 6 进水阀, 7 生化池进水阀, 8 二沉池泥水阀, 9 出水管, 10 初沉池排泥阀, 11 初沉池排泥管, 12 二沉池排泥阀, 13 二沉池排泥管, 14 曝气头, 15 空气流量计, 16 空气压缩机, 17 上清液回流管, 18 泵, 19 搅拌装置, 20 pH 测量仪, 21 排泥阀, 22 排泥管, 23 电源, 24 铁片, 25 石墨棒 26 过硫酸钠储藏池

1. 一种使用铁电极激活过硫酸盐优化污泥产酸结构的预处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 采用污泥作为发酵基质;

b) 在所述发酵基质发酵前采用铁阳极活化过硫酸盐进行高级氧化预处理,然后在碱性条件下发酵得到优化结构的挥发性短链脂肪酸。

2. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(1)将所述污泥在4℃下自然沉淀24h后,去除上清液所得发酵底物;所述污泥包括初沉污泥或剩余污泥。

3. 根据权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述初沉污泥与所述剩余污泥的重量比为0~20:80~100。

4. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述步骤(2)预处理部分在电化学装置内进行,其阳极零价铁为低成本铁片(棒)或者不锈钢片(棒),阴极为石墨棒,电极和电源之间使用铜线相连。

5. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述步骤(2)过硫酸盐为过硫酸钠,其浓度为800-2000mg/L。

6. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述步骤(2)电预处理时间为40~60min,电流大小为80~120mA。

7. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,在所述步骤(2)中加入发酵基质后进行搅拌,然后加入过硫酸钠,同时通入直流电。

8. 根据权利要求7所述方法,其特征在于,所述搅拌为机械搅拌或者磁力搅拌,转速为120-800rpm/min;搅拌温度为室温。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述制备方法,其特征在于,所述厌氧发酵温度为30-40℃,初始pH为9-11。

10. 根据权利要求1-8中任一项所述制备方法,其特征在于,所述厌氧发酵时间为3-9d。

一种铁电极活化过硫酸盐预处理污泥优化产酸结构的方法

技术领域：

[0001] 本发明主要涉及到环保技术领域，具体涉及一种使用铁电极活化过硫酸盐高级氧化预处理污泥优化产酸结构以及促进挥发性脂肪酸产生的体系及方法。

背景技术：

[0002] 污水同步脱氮除磷是防止水体富营养化的重要手段，其中利用活性污泥中的微生物脱除污水中的氮磷是最常见的方法。然而，活性污泥体系中微生物处理氮、磷等营养物质时，需要同化大量的有机化合物。但在我国的污水处理现状中，由于污水有机物含量低，雨污分流不完全，南方降水量高等原因，导致污水中有机质（碳源）含量通常不能满足体系中微生物脱氮除磷的需求。已有污水处理厂解决方案一般为外部投加甲醇，乙醇，乙酸等碳源。大量碳源添加，不仅造成资源浪费，同时也不利于生态友好型社会的建设。因此，针对污水处理脱氮除磷中碳源不足的问题，科研工作者进行了大量的探索研究，一致认为针对剩余污泥的资源循环利用是最佳途径。污水处理中排出的剩余污泥有机质含量高达40-70%，具有提炼大量可供微生物利用的碳源的潜力，为剩余污泥的资源循环利用提供了充分的理论基础。剩余污泥中的短链脂肪酸（Short Chain Fatty Acids, SCFA）是一种优质碳源，包括有乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸等极易被微生物利用的小分子物质。为了避免额外投加过多碳源，污泥厌氧发酵产生短链脂肪酸得到了各国学者的青睐。这是因为污泥厌氧发酵不仅可以实现污泥减量化，而且污泥发酵产生的短链脂肪酸可以补充微生物脱氮除磷时所需要碳源，使其有效降低水体氮磷含量，并有助于提升水体富营养化防治水平。

[0003] 有研究发现，乙酸在六种短链脂肪酸中最容易被微生物利用并作为电子供体提供能量，促进脱氮除磷效果最好。然而，在研究者大量关注提升由污泥产短链脂肪酸产量的同时，却对于污泥厌氧发酵后产生的脂肪酸组成有所忽视，相关文献研究和专利报导很少。

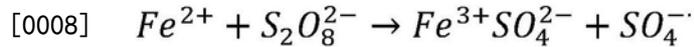
[0004] 研究表明，污泥厌氧发酵产酸过程中，硫酸根的存在会刺激硫酸盐还原菌的生长，其生长繁殖会优先利用丙酸作为电子供体，从而提升发酵产物中乙酸所占比例。也有报导表明，铁元素会促使铁还原菌和硫酸盐还原菌会形成更稳定的生态位，从而更进一步促进硫酸盐还原菌的生长，并进一步增加丙酸消耗，从而提升乙酸比重。

[0005] 一般来说，污泥厌氧发酵过程包括溶出、水解、酸化和产甲烷四个阶段。其中挥发性脂肪酸在酸化阶段产生。通常，溶出和水解速率慢，以及产生的挥发性脂肪酸容易被消耗是产酸效率低的主要原因。所以，想要促进短链脂肪酸的累积，可以由促进水解和避免脂肪酸消耗入手。由于产甲烷菌较长的世代时间，可以通过缩短污泥泥龄来控制脂肪酸的消耗，从而使得短链脂肪酸得到大量累积。目前，已报道的提高污泥溶出和水解速率的预处理方法有：热处理、热化学处理、机械处理、超声处理以及酶处理等。然而由于能量消耗大，操作繁琐等原因，这些预处理方法在实际应用中受到很大的限制。

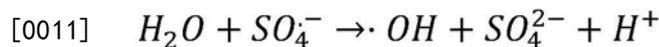
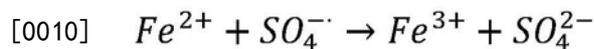
[0006] 近年来，已有大量基于高级氧化方法处理各类污染物的研究，如处理四氯苯酚等惰性有机物。常用高级氧化方法有Fenton氧化技术、光催化氧化技术、臭氧氧化技术和基于硫酸根自由基的高级氧化技术。活化后的硫酸根自由基（ $\text{SO}_4 \cdot^-$ ）具有一个孤对电子，具有

很高的氧化还原电位 ($E_0=2.5-3.1V$), 高于常见的羟基自由基 ($\cdot OH$) 的氧化还原电位 ($E_0=1.9-2.7V$)。同时由于硫酸根自由基适用的 pH 广泛, 稳定性好, 近年来得到非常广泛的应用, 是未来高级氧化技术创新和研究的新方向。

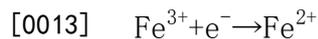
[0007] 常用的过硫酸盐活化方式有光活化, 热活化, 过渡金属活化以及电活化等。传统的过渡金属活化方式为亚铁离子活化, 活化公式如下:



[0009] 但亚铁离子活化时会反应速度过快, 且不能持久。尤为重要, 由于反应过程亚铁离子不能重复生成形成闭环, 亚铁离子不足会影响影响过硫酸盐的活化效果, 造成资源浪费; 而过量的亚铁离子加入会与已生成的硫酸自由基发生反应, 消耗硫酸自由基, 同时体系中亚铁离子活化过硫酸盐产生大量的硫酸自由基会与水相互反应, 导致硫酸自由基与有机物反应的效率降低。



[0012] 联合活化是目前产生的新型方式, 零价铁作为电极的电化学活化, 不仅可以通过电流控制二价铁的产生速率, 还可以通过阴极还原通过三价铁重新生成二价铁离子, 达到铁元素的重复使用的效果。



发明内容:

[0014] 本发明要解决的技术问题是克服现有污泥厌氧发酵预处理技术中短链脂肪酸产生效率低且耗时长的问题, 提供一种铁阳极联合电激活过硫酸盐高级氧化法预处理污泥的方法, 可加速胞体破裂和有机质溶出并促进溶出和水解速率, 不仅可以提升 SCFA 产量, 而且能优化其产物的结构组成。同时该方法耗时短, 操作简单, 是一种效率高而且稳定污泥厌氧发酵预处理方法。

[0015] 本申请专利提供了一种利用零价铁阳极联合电激活过硫酸盐预处理剩余污泥从而提升短链脂肪酸产量同时优化产酸结构的方法。

[0016] 包括以下步骤:

[0017] 1. 一种使用铁电极激活过硫酸盐优化污泥产酸结构的预处理方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

[0018] a) 采用污泥作为发酵基质;

[0019] b) 在所述发酵基质发酵前采用铁阳极活化过硫酸盐进行高级氧化预处理, 然后在碱性条件下发酵得到优化结构的挥发性短链脂肪酸。

[0020] 2. 上述的方法, 优选的, 所述步骤 (1) 将所述污泥在 $4^\circ C$ 下自然沉淀 24h 后, 去除上清液所得发酵底物; 所述污泥包括初沉污泥或剩余污泥。

[0021] 3. 上述的方法, 优选的, 所述初沉污泥与所述剩余污泥的重量比为 $0 \sim 20:80 \sim 100$ 。

[0022] 4. 上述的方法, 优选的, 所述步骤 (2) 预处理部分在电化学装置内进行, 其阳极零价铁为低成本铁片 (棒) 或者不锈钢片 (棒), 阴极为石墨棒, 电极和电源之间使用铜线相连。

[0023] 5.上述的方法,优选的,所述步骤(2)过硫酸盐为过硫酸钠,其浓度为800-2000mg/L,

[0024] 6.上述的方法,优选的,所述步骤(2)电预处理时间为40~60min,电流大小为80~120mA。

[0025] 7.上述的方法,优选的,所述步骤(2)中加入发酵基质后进行搅拌,然后加入过硫酸钠,同时通入直流电。

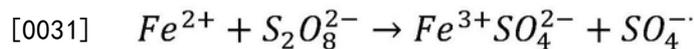
[0026] 8.上述的方法,优选的,所述搅拌为机械搅拌或者磁力搅拌,转速为120-800rpm/min;搅拌温度为室温。

[0027] 9.上述的方法,优选的,所述厌氧发酵温度为30-40℃,初始pH为9-11。

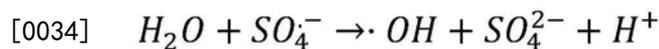
[0028] 10.上述的方法,优选的,所述厌氧发酵时间为3-9d。

[0029] 本发明的创新点在于:

[0030] 硫酸自由基是一种各方面性能优越的高级氧化自由基,在包括持久性污染物处理在内的各项研究中渐渐得到重视。传统的过渡金属激活方法为亚铁离子激活,激活公式如下:



[0032] 但亚铁离子激活时会反应速度过快,且不能持久。尤为重要,由于反应过程亚铁离子不能重复生成形成闭环,亚铁离子不足会影响影响过硫酸盐的活化效果,造成资源浪费;而过量的亚铁离子加入会与已生成的硫酸自由基发生反应,消耗硫酸自由基,同时体系中亚铁离子激活过硫酸盐产生大量的硫酸自由基会与水相互反应,导致硫酸自由基与有机物反应的效率降低。



[0035] 为了避免由于亚铁离子投加量过多产生的反应过快以及硫酸根自由基消耗的问题,使用铁电极活化过硫酸盐进行过硫酸盐的激活是一种理想模式,此前未见应用于污泥预处理领域的报道。本发明创造性地应用此种预处理手段来增加污泥的溶出效率和水解性能,从而促进短链脂肪酸的产生,同时利用铁离子有效缩短污泥厌氧进程。

[0036] 本发明在提升脂肪酸产量的同时,会大幅提升乙酸产量来优化脂肪酸的组成,从而有利于后续的发醇液生物利用。

[0037] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0038] 1.本发明利用城市污水处理厂的剩余污泥生产脂肪酸,不仅实现了污泥减量化、资源化、稳定化的目的,同时生产了具有经济价值的产物(乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸等),是污水处理过程中的具有循环经济特征的创新模式。

[0039] 2.本发明采用铁电极活化过硫酸盐氧化预处理剩余污泥后发酵产短链脂肪酸,能获得更高的产酸速率,从而缩短污泥厌氧发酵时间,这对改进和优化传统污泥处理系统有一定的指导意义。

[0040] 3.基于本申请专利技术制备得到的短链脂肪酸不仅可以用于生产甲烷、生物塑料等清洁能源,还可以解决污水脱氮除磷时碳源不足的问题,最大程度实现污水处理工艺中的资源循环利用。

[0041] 4.运用本申请专利得到的短链脂肪酸在组成上相较于传统方法更具有优势,更有利于保障污水处理厂脱氮除磷时微生物所需碳源的供给。

附图说明:

[0042] 附图是在整个污水处理过程中本发明对于减弱PAC对制备短链脂肪酸的实施例结构示意图。

[0043] 其中各数字含义如下

[0044] 1初沉池,2活性污泥反应池,3二沉池,4污泥发酵池,5进水管,6进水阀,7生化池进水阀,8二沉池泥水阀,9出水管,10初沉池排泥阀,11初沉池排泥管,12二沉池排泥阀,13二沉池排泥管,14曝气头,15空气流量计,16空气压缩机,17上清液回流管,18泵,19搅拌装置,20pH测量仪,21排泥阀,22排泥管,23电源,24铁片,25石墨棒,26过硫酸钠储藏池

具体实施方式:

[0045] 以下结合说明书附图和具体实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0046] 实施例

[0047] 以下实施例中所采用的材料和仪器均为市售。其中剩余污泥采用长沙国祯污水处理厂二沉池沉淀后的污泥。

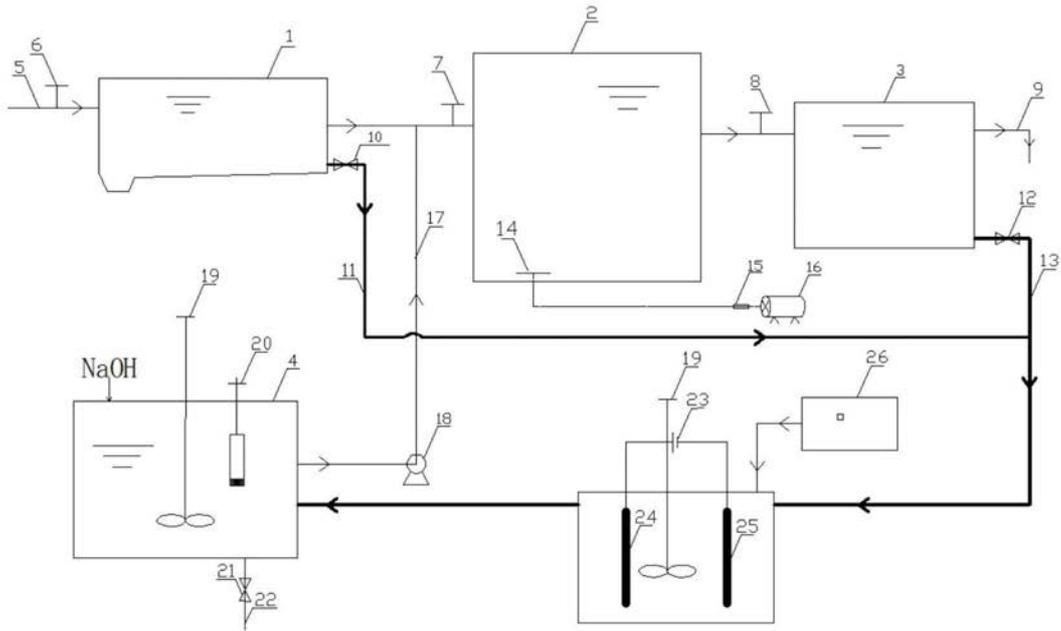
[0048] 实施例1

[0049] 污水处理厂二沉污泥,在4℃下自然沉淀24h,排掉上层液体作为发酵基质,含水率98.61%,TSS为13.92g/L,其中有机质含量为总固体含量的62%,总COD为9.82g/L。采用本申请专利工艺进行污泥厌氧消化处理。在采用上述工艺发酵的系统中,采用本申请专利的铁阳极活化过硫酸盐进行预处理,加入的过硫酸盐浓度为1512mg/L,维持直流电源恒流状态,持续供电60min,通电过程采用磁力搅拌器持续进行搅拌,转速为150rpm/min,室温为20℃。污泥样品发酵前调节至pH为10,在35℃恒温培养箱中进行厌氧发酵。

[0050] 对比例1

[0051] 按照实施例1的方法进行污泥厌氧发酵,不提供过硫酸钠和直流电,其他条件与实验组一致。其余步骤与实施例1一致。

[0052] 7d后,考察不同发酵样品中得到的脂肪酸产量及结构。本发明采用运行方法结果如下:过滤取上清液,检测得短链脂肪酸含量为2611.5mg COD/L,其中乙酸含量为2181mg COD/L,占总酸含量的83%,与传统的厌氧消化工艺相比,脂肪酸产量提升1.3倍,乙酸产量提升1.75倍,乙酸占总酸的比例从62%提升至83%。



1 初沉池，2 活性污泥反应池，3 二沉池，4 污泥发酵池，5 进水管，6 进水阀，7 生化池进水阀，8 二沉池泥水阀，9 出水管，10 初沉池排泥阀，11 初沉池排泥管，12 二沉池排泥阀，13 二沉池排泥管，14 曝气头，15 空气流量计，16 空气压缩机，17 上清液回流管，18 泵，19 搅拌装置，20pH 测量仪，21 排泥阀，22 排泥管，23 电源，24 铁片，25 石墨棒 26 过硫酸钠储藏池

图1