



(21) 申请号 202310753774.0

(22) 申请日 2023.06.25

(71) 申请人 江南大学

地址 214200 江苏省无锡市宜兴市新庄街
道太湖大道江南大学东氿校区

(72) 发明人 严群 陶雪琦 丁玲艳 郭方
王超云 王寒

(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权
代理有限公司 23211

专利代理师 黄婵娟

(51) Int. Cl.

C25B 3/07 (2021.01)

B09B 3/70 (2022.01)

C02F 11/04 (2006.01)

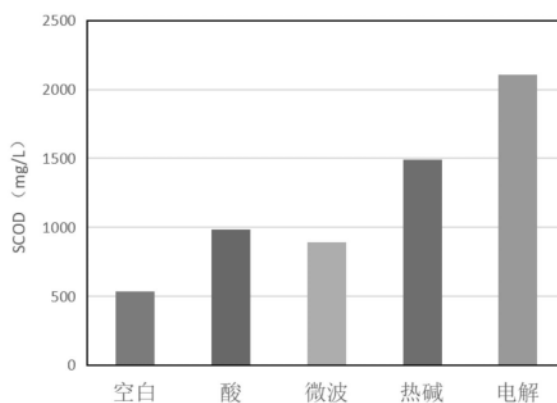
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种提高蓝藻可生化性的电解预处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种提高蓝藻可生化性的电解预处理方法,属于废水处理及有机废弃物资源化处置领域。本发明中电解预处理蓝藻的方法,包括:(1)取蓝藻粉溶于水,充分摇匀后离心,去除上清液,加水稀释,得到蓝藻液;之后在蓝藻液中加入 Na_2SO_4 电解质,搅拌均匀,得到电解液;(2)使用不锈钢板作为阴、阳极,采用直流电源供电,电解液持续搅拌,通电进行电解预处理,得到预处理之后的蓝藻溶液。本发明得到的预处理之后的蓝藻溶液中可溶性有机物含量高,用于厌氧发酵不仅可以提高有机酸的产量,而且可以缩短厌氧发酵达到有机酸最大产量的时间。



1. 一种电解预处理蓝藻的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 电解液制备:

取蓝藻粉溶于水中,充分摇匀后离心,去除上清液,加水稀释,得到蓝藻液;之后在蓝藻液中加入 Na_2SO_4 电解质,搅拌均匀,得到电解液;

(2) 电解预处理:

使用不锈钢板作为阴、阳极,采用直流电源供电,电解液持续搅拌,通电进行电解预处理,得到预处理之后的蓝藻溶液。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)蓝藻液中蓝藻细胞的浓度为 $(4.5-5.5) \times 10^6 \text{ cells/mL}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中 Na_2SO_4 电解质浓度为5-15mM/mL。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中电解预处理中电流密度为10-100mA/cm²,电解时间为10-60min。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的不锈钢板包括316不锈钢,大小为50mm×80mm。

6. 权利要求1-5任一项所述的方法制备得到的预处理之后的蓝藻溶液。

7. 一种厌氧发酵产酸的方法,其特征在于,其采用了权利要求6所述的预处理之后的蓝藻溶液。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述的厌氧发酵产酸的方法是将预处理之后的蓝藻溶液接种于驯化污泥中进行厌氧发酵。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述的厌氧发酵产酸中预处理之后的蓝藻溶液和驯化污泥的体积比为4-6:1。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述的厌氧发酵产酸的条件为:将预处理之后的蓝藻溶液和驯化污泥混合之后,置于不透光的容器中,在35℃、300rpm下进行厌氧发酵。

一种提高蓝藻可生化性的电解预处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高蓝藻可生化性的电解预处理方法,属于废水处理及有机废弃物资源化处置领域。

背景技术

[0002] 近年来,太湖蓝藻不断暴发,蓝藻产生量巨大,短期内很难得到简单有效的控制。因此每年打捞上岸的几十万吨蓝藻会占用大量的土地进行堆放,且堆放蓝藻产生渗滤液通过渗透作用、暴雨径流等会形成二次污染。因此,蓝藻厌氧发酵产酸将是一种使其快速高效资源化的方法,具有重要的经济、社会意义。

[0003] 通过厌氧发酵对蓝藻进行资源化利用具备广阔的前景和实践意义,但蓝藻细胞由于其独特的刚性结构导致厌氧发酵效率不高。为了强化蓝藻废水的可生化性,需针对蓝藻实行一定的预处理,一方面促使细胞壁破裂,细胞内含物溶出,加速蓝藻的水解过程,达到缩短发酵时间的目的;另一方面使蓝藻中的难降解物质变为易降解物质,难溶物变为易溶物,增大产酸菌可利用的底物浓度,达到提高酸产率的目的。

[0004] 厌氧发酵过程包括水解阶段、产酸阶段、产甲烷阶段,由于蓝藻细胞细胞壁对水解速度有遏制作用,在发酵环境下细胞壁仍不易破裂,从而水解阶段是主要的限速阶段。为了强化水解过程,提高厌氧发酵处理效果,需要进行预处理。预处理的目的是使藻渣中的有机物充分的溶解并释放出来。而这些被释放出来藻细胞内可溶物质更容易被微生物利用。

[0005] 目前,已公开的蓝藻厌氧发酵预处理方法包括酸法、热碱法、微波法,但这些方法仍然存在着需要投入大量化学药剂、有机质损失较大以及成本高等问题。

[0006] 因此,亟需开发高效环保的蓝藻厌氧发酵预处理方法。

发明内容

[0007] [技术问题]

[0008] 目前,蓝藻的厌氧发酵预处理存在蓝藻可溶性有机物生化性低以及需要投入大量化学试剂、成本高的问题。

[0009] [技术方案]

[0010] 为了解决上述问题,本发明将蓝藻泥经过处理得到蓝藻粉;之后溶解、离心得到藻液;再将藻液与 Na_2SO_4 电解质混匀,得到电解液;然后在以不锈钢板为阴、阳极的电化学体系中进行电解预处理,得到预处理之后的蓝藻溶液;最后将预处理之后的蓝藻容易用于厌氧发酵产酸。本发明得到的预处理之后的蓝藻溶液中可溶性有机物含量高,用于厌氧发酵产酸量高。

[0011] 本发明的第一个目的是提供一种电解预处理蓝藻的方法,包括如下步骤:

[0012] (1) 电解液制备:

[0013] 取蓝藻粉溶于水,充分摇匀后离心,去除上清液,加水稀释,得到蓝藻液;之后在蓝藻液中加入 Na_2SO_4 电解质,搅拌均匀,得到电解液;

[0014] (2) 电解预处理:

[0015] 使用不锈钢板作为阴、阳极,采用直流电源供电,电解液持续搅拌,通电进行电解预处理,得到预处理之后的蓝藻溶液。

[0016] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中的蓝藻粉的制备方法如下:

[0017] 将从藻水分离站取得的蓝藻泥在500目的滤布中沥干水分,再在60℃的温度下烘干,烘干后对其进行研磨并过筛(80目),得到蓝藻粉;其中蓝藻泥取自无锡滨湖区闾江口蓝藻打捞处。

[0018] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中蓝藻粉和水的质量比为1:5-20。

[0019] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)蓝藻液中蓝藻细胞的浓度为 $(4.5-5.5) \times 10^6$ cells/mL。

[0020] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中蓝藻水的离心、去上清,可以重复几次;其中离心是5000rpm的转速离心10分钟。

[0021] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中 Na_2SO_4 电解质浓度为5-15mM/mL。

[0022] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述的不锈钢板包括316不锈钢,大小为50mm×80mm。

[0023] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中直流电源提供0~25V和0~8A的电压和电流。

[0024] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中电解预处理中电流密度为10-100mA/cm²,电解时间为10-60min。

[0025] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中电解预处理中保持搅拌,搅拌的转速为100-300rpm。

[0026] 本发明的第二个目的是本发明所述的方法制备得到的预处理之后的蓝藻溶液。

[0027] 本发明的第三个目的是提供一种厌氧发酵产酸的方法,其采用了本发明所述的预处理之后的蓝藻溶液。

[0028] 在本发明的一种实施方式中,所述的厌氧发酵产酸的方法是将预处理之后的蓝藻溶液接种于驯化污泥中进行厌氧发酵。

[0029] 在本发明的一种实施方式中,所述的厌氧发酵产酸中驯化污泥为厌氧颗粒污泥,取自无锡市某柠檬酸厂正在运行的IC反应器中,所述的颗粒污泥在接种前先进行加热预处理及活化处理;其中,所述的加热预处理是将颗粒污泥热处理(121℃,15min),以杀灭其中的产甲烷菌,留下产有机酸菌的芽孢;所述的活化是将热处理后的污泥在COD 5000mg/L的葡萄糖溶液中培养一周,使产有机酸菌的芽孢萌发,污泥的活性得以恢复并加强,以达到较好的发酵效果。

[0030] 在本发明的一种实施方式中,所述的厌氧发酵产酸中预处理之后的蓝藻溶液和驯化污泥的体积比为4-6:1。

[0031] 在本发明的一种实施方式中,所述的厌氧发酵产酸的条件为:将预处理之后的蓝藻溶液和驯化污泥混合之后,置于不透光的容器中,在35℃、300rpm下进行厌氧发酵。

[0032] [有益效果]

[0033] (1) 本发明以废弃的生物质藻泥为原料,通过其厌氧发酵产酸实现废物的高效快速资源化利用。并公开了电解预处理蓝藻后蓝藻细胞结构的破解效果,在经过电化学预处

理后,可溶性有机物大幅度增加,溶解性化学需氧量(SCOD)达到2000mg/L。

[0034] (2) 本发明采用电解预处理不仅提高了蓝藻厌氧发酵的产酸量,还提高了酸的质量,电解预处理组有机酸产量为4664mg/L,高于空白组的85%。

[0035] (3) 本发明采用电解预处理在电荷中和与电吸附机制的作用下,具有负表面电荷的藻类细胞迅速向阳极聚集并附着在电极表面;在连续的电流刺激和阳极的作用下,藻类细胞膜逐渐受损,引起藻类有机物泄漏。

[0036] (4) 本发明采用电解预处理可以促进蓝藻细胞内有机物的释放,增加厌氧发酵微生物与有机物接触的机会,有助于蓝藻厌氧发酵的快速启动。因此,可以认为电解预处理不仅可以提高有机酸的产量,而且可以缩短厌氧发酵达到有机酸最大产量的时间。

附图说明

[0037] 图1为不同预处理方法对蓝藻有机物溶解的影响。

具体实施方式

[0038] 以下对本发明的优选实施例进行说明,应当理解实施例是为了更好地解释本发明,不用于限制本发明。

[0039] 测试方法:

[0040] 1、溶解性化学需氧量(SCOD)的测定:

[0041] 将样品以5000g离心10min后,测定上清液的SCOD,所得的值为溶解性化学需氧量。

[0042] 2、有机酸的测定:

[0043] 采用液相色谱仪(Agilent 1100,美国),柱子为ZORBAX SB-Aq柱。

[0044] 实施例中采用的原料:

[0045] 1、蓝藻粉:

[0046] 将从无锡滨湖区阎江口蓝藻打捞处的藻水分离站取得蓝藻泥,在500目的滤布中沥干水分,再在60℃的温度下烘干,烘干后对其充分研磨并过筛(80目),得到蓝藻粉。

[0047] 2、驯化污泥:

[0048] 具体为厌氧颗粒污泥,取自无锡市某柠檬酸厂正在运行的IC反应器中;

[0049] 厌氧颗粒污泥在接种前先进行加热预处理及活化处理;其中,加热预处理是将厌氧颗粒污泥热处理(121℃,15min),以杀灭其中的产甲烷菌,留下产有机酸菌的芽孢;活化是将热处理后的污泥在COD 5000mg/L的葡萄糖溶液中培养一周,使产有机酸菌的芽孢萌发,污泥的活性得以恢复并加强,以达到较好的发酵效果。

[0050] 蓝藻泥及厌氧颗粒污泥的主要性状指标如表1所示:

[0051] 表1蓝藻泥和驯化污泥的性质

[0052]

原料	TS (%)	VS (%)	TN (mg · g ⁻¹)	TP (mg · g ⁻¹)
蓝藻泥	3.95	3.46	2.62	0.76
厌氧颗粒污泥	13.58	10.62	1.81	0.48

[0053] 实施例1

[0054] 一种电解预处理蓝藻的方法,包括如下步骤:

[0055] (1) 电解液的制备:

[0056] 取5g蓝藻粉溶于50g蒸馏水中,以5000rpm的转速离心10min,取其上清液,然后使用无菌去离子水进行稀释,得到蓝藻液,蓝藻液中蓝藻细胞的浓度为 5.0×10^6 cells/mL;之后在蓝藻液中加入 Na_2SO_4 作为电解质,硫酸钠的溶度至10mM,搅拌均匀,形成电解液;

[0057] (2) 电解预处理:

[0058] 在250mL的烧杯中进行,将不锈钢316阳极板(50mm $\times$ 80mm)、不锈钢316阴极板(50mm $\times$ 80mm)平行完全放置在250mL电解液中,并由直流电源(提供0~25V和0~8A的电压和电流)供电,整个过程中保持搅拌(150rpm);在电流密度为10mA/cm²的条件下电解15min,得到预处理之后的蓝藻溶液。

[0059] 实施例2参数优化

[0060] 参数1:电流密度

[0061] 调整实施例1步骤(2)中的电流密度为10mA/cm²、50mA/cm²、100mA/cm²;其他和实施例1保持一致,得到预处理之后的蓝藻溶液。

[0062] 将得到的预处理之后的蓝藻溶液进行测试,测试结果如表2:

[0063] 从表2可以看出:随着电流密度的增加,预处理之后的蓝藻溶液的SCOD在增加。考虑到经济成本,电流密度从10增加到50,增加了5倍,但其效果仅仅提高了33%,所以选取电流密度取10mA/cm²。

[0064] 表2电流密度的影响

[0065]

电流密度 (mA/cm ²)	SCOD (mg/L)
10 (实施例1)	2108
50	2806
100	3220
未经电解预处理 (蓝藻液)	537

[0066] 参数2:电解时间

[0067] 调整实施例1步骤(2)中的电解时间为15min、30min、60min;其他和实施例1保持一致,得到预处理之后的蓝藻溶液。

[0068] 将得到的预处理之后的蓝藻溶液进行测试,测试结果如表3:

[0069] 从表3可以看出:随着电解时间的增加,预处理之后的蓝藻溶液的SCOD在增加。考虑到经济成本,反应15min,其SCOD浓度较空白对照组增加293%;反应30min,较空白组增加367%;反应时间延长一倍,但效果只提高了16%;所以最终选取电解时间为15min。

[0070] 表3电解时间的影响

[0071]

电解时间 (min)	SCOD (mg/L)
15 (实施例1)	2108
30	2508
60	2984
未经电解预处理 (蓝藻液)	537

[0072] 参数3:电解质浓度

[0073] 调整实施例1中的电解质浓度分别为5mM、10mM、15mM;其他和实施例1保持一致,得到预处理之后的蓝藻溶液。

[0074] 将得到的预处理之后的蓝藻溶液进行测试,测试结果如表4:

[0075] 表4电解质浓度的影响

[0076]	电解质浓度 (mM)	SCOD (mg/L)
	5	1023
	10	2108
	15	2654

[0077] 从表4可以看出:随着电解质浓度的增加,预处理之后的蓝藻溶液的SCOD在增加。考虑到经济成本,电解质浓度从5增加到10,浓度增加一倍,但是SCOD仅增加25.9%;所以最终选取电解质浓度为20mM。

[0078] 实施例3

[0079] 一种厌氧发酵产酸的方法,所述的方法是采用分批发酵的方式,具体如下:

[0080] 将250mL实施例1得到的预处理之后的蓝藻溶液接种于60mL驯化污泥(厌氧颗粒污泥),置于600mL的不透光三角瓶中,向其通入 N_2 吹扫2min以排出瓶上方的空气,然后将三角瓶塞上橡皮塞,并放置于恒温水浴振荡器中,在35℃,300rpm的条件下进行厌氧发酵产酸,14天后测三角瓶中有机的浓度。

[0081] 对比例1空白组

[0082] 调整实施例3中预处理之后的蓝藻溶液为未经电解预处理的蓝藻液,其他和实施例3保持一致,进行厌氧发酵,作为空白组。

[0083] 对比例2热碱法预处理对厌氧发酵的影响

[0084] (1) 热碱预处理:取5g蓝藻粉溶于50g水后,分别加入NaOH,使得pH值分别为9、10、11、12,轻轻搅拌使其混合均匀;之后在室温反应24h后,再用盐酸调节pH,使其介于4.9-5.1之间;最后置于80℃的灭菌锅中,加热30min,得到碱处理后的蓝藻溶液。

[0085] (2) 厌氧发酵:将碱处理后的蓝藻溶液接种于驯化污泥(厌氧颗粒污泥)中进行厌氧发酵,具体同实施例3保持一致。

[0086] 热碱处理方法是热处理和碱处理结合在一起的一种方法。热碱法的比单纯的热处理法(未投加)提高了约200%,说明碱的投加起到了很大的作用。经过热碱处理后,有机酸产量均提高,其中pH值为10时有机酸产量最高,比空白组提高了近1倍。在pH值为12时,酸产量比空白组略有下降,可能是因为过碱的环境使得蓝藻过分的变质变性,降低了底物中可供微生物利用的有机物浓度。

[0087] 对比例3酸法预处理对厌氧发酵的影响

[0088] (1) 加酸预处理:取5g蓝藻粉溶于50g水后,再分别加入HCl,使得pH值分别为2、3、4、5,轻轻搅拌使其混合均匀;之后在室温反应24h后,再用NaOH调节pH,使其介于4.9-5.1之间,得到酸处理后的蓝藻溶液;

[0089] (2) 厌氧发酵:将酸处理后的蓝藻溶液接种于驯化污泥(厌氧颗粒污泥)中进行厌氧发酵,具体实施例3保持一致。

[0090] 利用酸调节pH值可以加快细胞壁的溶解。另外在厌氧发酵前,加入一定量的酸浸泡蓝藻,助于蓝藻中的有机质溶解,成为更利于微生物利用的小分子物质,促进蓝藻的厌氧消化效率。

[0091] 经适当的酸预处理有机酸产量明显提高。在预处理pH值为4和5时,有机酸产量提高明显,说明较温和的酸预处理对蓝藻的厌氧发酵促进效果明显。而在pH值为2和3的条件

下,预处理不但未提高有机酸的产量,反而低于空白组。分析原因可能极酸条件严重破坏或消解了蓝藻中的有机物,使得易于被利用的成分大大减少,最终导致产量低下。

[0092] 对比例4微波预处理对厌氧发酵产沼气的影响

[0093] (1) 微波预处理:取5g蓝藻粉溶于50g水后,将其放入微波炉在中火条件下分别处理3min、4min和5min后,搅拌均匀后待用;

[0094] (2) 厌氧发酵:将微波处理后的蓝藻接种于驯化污泥(厌氧颗粒污泥)中进行厌氧发酵,具体实施例3保持一致。

[0095] 经3min、4min和5min的微波预处理后蓝藻厌氧发酵有机酸产量都有所增加,但增幅不大,且效果差异不大。

[0096] 实施例3和对比例1(空白组)、对比例2(pH=10)、对比例3(pH=4)、对比例4(4min)的测试数据如表5:

[0097] 表5实施例3和对比例1-4的实验结果

[0098]	厌氧发酵有机酸产量(mg/L)	较空白增长百分比(%)
实施例3	4664	85
对比例1(空白组)	2521	/
对比例2	4084	62
对比例3	3630	44
对比例4	3983	58

[0099] 从表5可以看出:对比四种预处理方法对蓝藻厌氧发酵后有机酸产量的影响,每种预处理方法均能不同程度的提高有机酸产量,表明预处理可使蓝藻细胞中的有机质尽可能溶出,提高发酵效率和产酸潜能。电化学处理、热碱处理、酸处理、微波处理以及未经预处理的蓝藻厌氧发经四种预处理后发酵有机酸产量分别比空白组提高了85%、62%、44%和58%。在四种预处理方法中,电解预处理后的有机酸产量最高。

[0100] 对比例5

[0101] 调整实施例1步骤(2)中的阳极板为钨铌钛,其他和实施例1保持一致,得到预处理之后的蓝藻溶液;再按照实施例3进行厌氧发酵产酸。

[0102] 测试数据如表6:

[0103] 从表6可以看出:在相同条件下,使用钨铌钛板的效果与实验例1所得到的结果相差不大,但就经济性分析,316不锈钢板(2mm,428元/m²),价格远低于钨铌钛板(2mm,24000元/m²)。因此,本发明最终选择不锈钢板对蓝藻进行电解,然后将预处理之后的蓝藻溶液接种驯化污泥(厌氧颗粒污泥)进行发酵。

[0104] 表6实施例3和对比例5的测试数据

[0105]	极板材料	SCOD(mg/L)	厌氧发酵产酸量(mg/L)	极板单价(元/m ²)
	不锈钢板(实施例1)	2108	4664	428
	钨铌钛板(对比例5)	2311	4982	24000

[0106] 虽然本发明已以较佳实施例公开如上,但其并非用以限定本发明,任何熟悉此技术的人,在不脱离本发明的精神和范围内,都可做各种的改动与修饰,因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

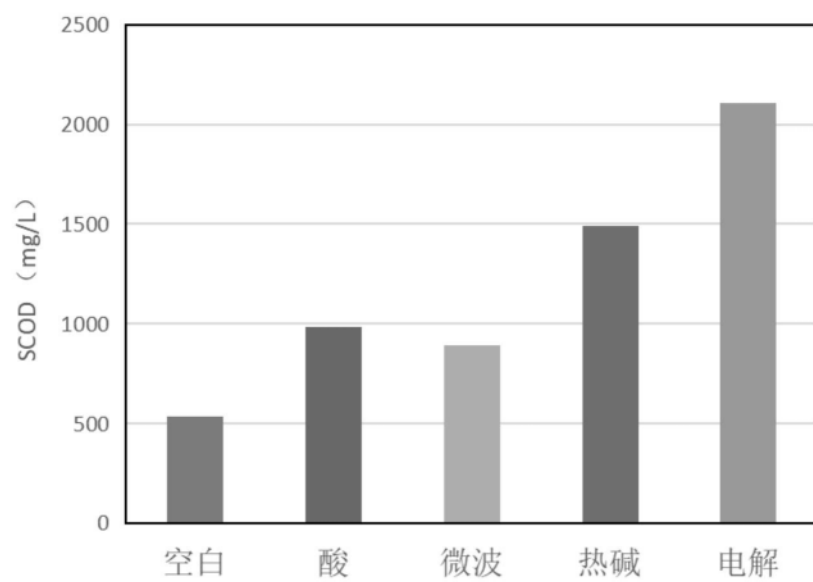


图1