

基于氧化钙-加热法的剩余污泥蛋白质提取率及臭味值的影响因素研究

傅金祥,张凤麟

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究温度、pH、反应时间和含水率对剩余污泥蛋白质提取率及臭味值的影响。方法 以污水厂剩余污泥为原料、氧化钙为药剂,采用联合加热的方法处置剩余污泥,采用单因素和正交试验的方法来分析蛋白质提取率、臭味值与各个反应条件之间的关系。结果 氧化钙-加热法提取剩余污泥蛋白质的最优工艺条件:pH为13,反应时间为4 h,温度为100℃,含水率为90%,蛋白质提取率为63.47%,臭味值为6;氧化钙-加热法提取剩余污泥蛋白质各因素作用大小依次为:pH、反应时间、温度、含水率;各因素对臭味值影响大小依次为:温度、pH、含水率、反应时间。结论 氧化钙-加热法有利于污泥水解反应的进行,但在碱性条件下温度过高会加剧美拉德反应,释放更多的恶臭物质而提高臭味值,不利于提取剩余污泥中蛋白质。

关键词 氧化钙-加热法;剩余污泥;蛋白质;臭味值;污泥水解

中图分类号 TU99;X52

文献标志码 A

引用格式:傅金祥,张凤麟.基于氧化钙-加热法的剩余污泥蛋白质提取率及臭味值的影响因素研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2024,40(1):187-192.(FU Jinxiang,ZHANG Fenglin. Influencing factors on odor value and protein extraction from surplus sludge by calcium oxide-heating method[J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science),2024,40(1):187-192.)

Influencing Factors on Odor Value and Protein Extraction from Surplus Sludge by Calcium Oxide-heating Method

FU Jinxiang,ZHANG Fenglin

(School of Municipal and Environmental Engineering,Shenyang Jianzhu University,Shenyang,China 110168)

Abstract: Various influencing factors such as temperature, pH, reaction time and water content are studied to explore their influence on the protein extraction rate and odor value of the remaining sludge. Taken the surplus sludge of the sewage treatment plant as the raw material and calcium oxides as the agent, the protein is extracted from surplus sludge by combined heating. The effect of the pH, reaction temperature, reaction time and material moisture content of the reaction system on the protein production and smell during the surplus sludge disposed is analyzed by using single

收稿日期:2021-07-08

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题(2018ZX07601001-3)

作者简介:傅金祥(1955—),男,教授,博士,主要从事水污染控制理论与技术等方面研究。

factor and orthogonal experimental methods. In the process of extracting excess sludge protein by calcium oxide-heating method, the influencing factors are in a descending order as follows: pH, reaction time, temperature, and moisture content. And the influencing factors on the odor value, in a descending order: temperature, pH, moisture content, and reaction time. The optimal process condition for extracting protein from the remaining sludge is pH 13, reaction time 4h, reaction temperature 100 ℃, and water content 90%. Under the optimal process condition the protein extraction rate is 63. 47% and the odor value is 6. It is conducive to the sludge hydrolysis reaction which uses calcium oxide-heating method. However, under alkaline conditions the excessively high temperature aggravates the Maillard reaction and releases more malodorous substances to increase the odor value, which is not conducive to the extraction of excess sludge protein.

Key words: calcium oxide-heating; surplus sludge; protein; odor value; sludge hydrolysis

剩余污泥主要由细菌、藻类、霉菌、原生动物以及后生动物等组成^[1]。微生物中的蛋白质含量高达 50% ~ 60%^[2-3],微生物在完成自身的新陈代谢以及细胞自溶的时候会产生胞外聚合物(EPS),EPS 中存在许多蛋白质、多糖等高分子聚合物^[4],需将剩余污泥进行一系列处理,才能将其中的蛋白质释放出来。剩余污泥自身会散发出强烈的恶臭味道,在剩余污泥水解过程中还会不断生成新的恶臭物质。此类臭味物质具有易挥发、阈值低等特点,会对附近居民的生活环境和身体健康产生严重的影响,也会腐蚀污水处理厂的金属设备和管道,因此在提取蛋白质的同时评定剩余污泥水解后的臭味值显得十分必要^[5]。碱能抑制细胞的活性,还可以溶解脂类物质,并导致剩余污泥细胞破解^[6-8],将细胞内的蛋白质等物质释放出来。E. Neyens 等^[9]研究了 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 碱盐对剩余污泥水解减量化的效果,结果表明, Ca²⁺ 的效果优于其他 3 种。Ca(OH)₂ 作为水解催化剂,碱性较为温和,水解过程中的中间产物较多,而且 Ca²⁺ 能与蛋白质及其中间产物分子的终端羧基生成水溶性的钙盐^[10]。G. Elbing 等^[11]发现剩余污泥在高温下水解会发生“美拉德反应”,产生“类黑色素”,这类物质降解非常困难。单独加碱需要大量的药剂,成本高,过量的碱还会使溶出的蛋白质被过度水解成氨基酸,与混合液中的糖类发

生美拉德反应,产生恶臭气味^[12]。氨基酸易发生缩合反应,生成一些有害物质,如赖氨酸、丙氨酸等^[13-14]。用高碱提取蛋白质时不仅会生成有毒物质,造成产品颜色变黄、淀粉状糊化,也会降低蛋白质提取率^[15],单纯采用碱处理剩余污泥效率不佳^[16]。因此,笔者以氧化钙-加热法水解剩余污泥,提取蛋白质,采用正交试验方法,分析剩余污泥蛋白质提取率与 pH、温度、含水率和反应时间之间的关系,在尽可能地提高蛋白质提取率的同时,改进以往工艺中存在的温度高、臭味严重、处理时间长等不足,确定较优的碱热法提取剩余污泥蛋白质的工艺条件。

1 试 验

1.1 试验仪器与材料

主要试验仪器有:SP—752 紫外可见分光光度计;HQ30D 便携式 pH 计;FA3204 电子分析天平;TGYF—C 磁力搅拌高压反应釜;TDL—40B 台式高速离心机;凯式定氮器;电热恒温鼓风干燥箱。

试验所采用的剩余污泥为污水处理厂压滤后的剩余污泥,放入 4 ℃ 的恒温冰箱中保存,剩余污泥的各项指标如表 1 所示。

表 1 剩余污泥的性质

Table 1 The nature of the sludge

pH	含水率/%	w(蛋白质)/%
6.5 ~ 6.9	65 ~ 68	3.85

主要化学试剂有氧化钙、考马斯亮蓝 G—250、硼酸、盐酸、甲基红、硫酸、牛血清蛋白、溴甲酚绿、均为分析纯;质量浓度 85% 的磷酸、质量浓度 95% 的乙醇。将所用盐酸试剂配制成物质的量浓度为 1 mol/L 的标准溶液,调配试剂时所用的水均为蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 氧化钙-加热法提取剩余污泥蛋白质

将 20 g 的剩余污泥置于反应釜中,加入蒸馏水调节剩余污泥的含水率,并混合均匀;投加氧化钙调节体系的 pH 值,搅拌均匀后测定其 pH 值。把反应釜加热至反应所需的温度,然后用台式离心机对冷却后的反应物进行固液分离,以 3 600 r/min 转速运行 20 min,回收离心管中的上清液,再用真空压滤机过滤掉混合液中的杂质,用考马斯亮蓝法测定滤液中的蛋白质量浓度,剩余污泥中蛋白质的提取率计算公式:

$$H = \frac{\rho \times V}{m} \times 100\% .$$
 (1)

式中: H 为蛋白质回收率,%; ρ 为水解液蛋白质质量浓度,mg/L; V 为水解液体积,L; m 为剩余污泥样品中蛋白质质量,g。

1.2.2 臭味等级的测定

量取 10 份剩余污泥,每份 20 g,分别稀释至其质量的 100、200、300、⋯、1 000 倍,记录该稀释倍数下的臭味值,以不同稀释倍数对臭味进行等级划分(见表 2)。

表 2 臭味值的分级方法

Table 2 The level of odor value					
强度	等级	稀释倍数	强度	等级	稀释倍数
无臭味	1	1 000	中等	6	500
非常弱	2	900	中等偏强	7	400
弱	3	800	比较强	8	300
比较弱	4	700	强	9	200
中等偏弱	5	600	非常强	10	100

1.2.3 污泥含水率的测定

将蒸发皿放入烘箱,在 105 ℃ 下烘干

2 h,记录冷却后的空皿质量为 m_1 ,向蒸发皿中加入 20 g 污泥放入烘箱,继续用 105 ℃ 的温度烘 5 h,冷却后的总质量为 m_2 ,计算出含水率:

$$G = \frac{20 - (m_2 - m_1)}{20} \times 100\% .$$
 (2)

式中: G 为剩余污泥含水率,%; m_1 为空蒸发皿质量,g; m_2 为烘干后总质量,g。

2 结果与分析

2.1 单因素对蛋白质提取率和臭味值的影响

2.1.1 pH

将剩余污泥的含水率调节至 92%,污泥混合液温度设置为 110 ℃,反应时间为 2 h,添加氧化钙调节体系 pH 分别为 9、10、11、12 和 13,评定臭味值,测定蛋白质提取率,结果如图 1 所示。从图 1 可知,蛋白质提取率随着 pH 增加而增大,当 pH 在 9~12 时蛋白质提取率都呈缓慢增长的趋势。pH 为 9 时蛋白质提取率为 9%;pH 为 10 时蛋白质提取率基本无变化;pH 为 11 和 12 时,蛋白质提取率分别为 11% 和 12%,蛋白质提取率在 pH 为 12 时显著增加;pH 为 13 时蛋白质提取率达到最大值,为 34%。在 pH 为 9~10 时,污泥混合液的臭味值为 6,在 pH 为 11~13 时,污泥混合液的臭味值为 7,略高于之前的臭味值,但变化不大。

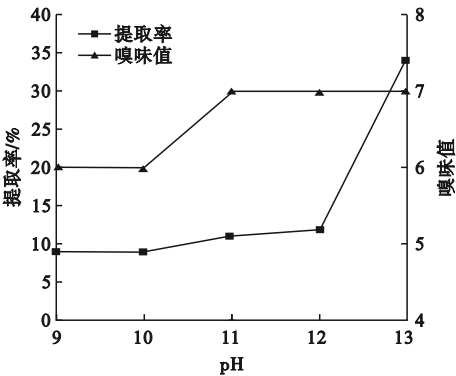


图 1 pH 对蛋白质提取率和臭味值的影响

Fig. 1 The influence of pH on protein extraction rate and odor value

2.1.2 温 度

将剩余污泥的含水率调节至92%,反应时间为2 h,pH 为13,将温度分别调节为100 ℃、110 ℃、120 ℃和130 ℃,试验结果如图2所示。

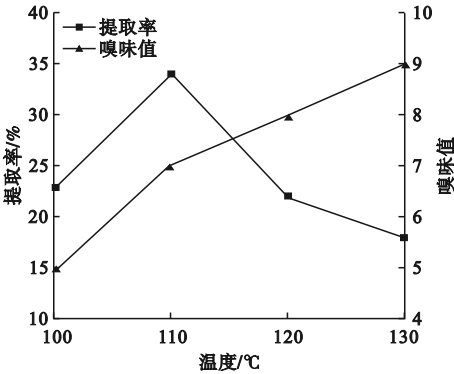


图2 温度对蛋白质提取率和臭味值的影响

Fig. 2 The influence of temperature on protein extraction rate and odor value

从图2可知,100 ℃时蛋白质提取率为23%,蛋白质提取率随着温度的升高先增大后减小,在110 ℃时,蛋白质提取率达到最大值,为34%,120 ℃时蛋白质提取率为22%,略低于100 ℃。但120 ℃时获得的蛋白液颜色明显深于100 ℃时获得的蛋白液。在100 ℃时,剩余污泥混合液的臭味值为5,而在110 ℃、120 ℃、130 ℃时,剩余污泥混合液的臭味值由5迅速增大到7、8、9。由于温度过高,在碱性环境下,多糖和蛋白质发生了美拉德反应,导致蛋白液颜色加深,蛋白质被损耗,也使得恶臭物质更多释放,提高了臭味值。

2.1.3 反应时间

将污泥的含水率调节至92%,污泥混合液的温度为110 ℃,pH 为13,设定反应时间分别为1、2、3、4和5 h,试验结果如图3所示。从图3可知,反应时间为1 h的时候,蛋白质提取率为32%;反应2 h和3 h的时候蛋白质提取率较反应1 h有所增长,但2 h和3 h的蛋白质提取率变化不大,分别为34%和37%;4 h时蛋白质提取率达到最大值,为

52%,但增长放缓;当反应为5 h时蛋白质提取率呈下降趋势,因此剩余污泥提取蛋白质的理想反应时间段为3~4 h。当反应时间为1 h时,臭味值为6,当2~3 h时臭味值为7,反应时间4~5 h时臭味值增长到8。随着反应时间的不断延长,积累的热量不断增加,会引起美拉德反应。

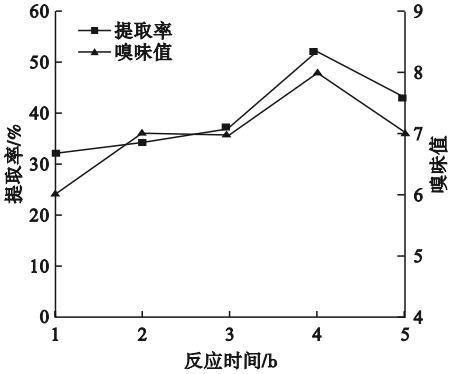


图3 反应时间对蛋白质提取率和臭味值的影响

Fig. 3 The influence of reaction time on protein extraction rate and odor value

2.1.4 含水率

将剩余污泥温度调节为110℃,pH 为13,反应时间为2 h,调节污泥的含水率分别为88%、90%、92%和94%,试验结果如图4所示。

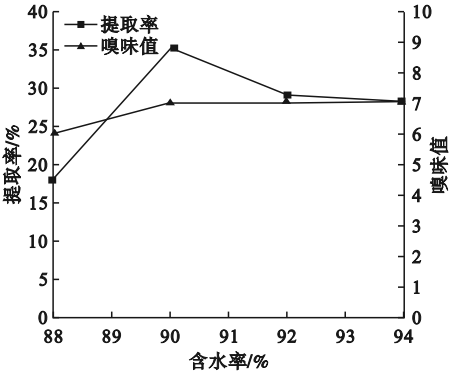


图4 含水率对蛋白质提取率和臭味值的影响

Fig. 4 The influence of water content on protein extraction rate and odor value

从图4可知,蛋白质提取率随着含水率的升高先增长后下降,在含水率为90%的时候,蛋白质提取率最高,为35%,含水率为88%时,蛋白质提取率仅为18%,污泥混合

液非常黏稠,不利于后续的离心分离,导致离心分离后的蛋白质上清液体积很少。在含水率为 88% 时,臭味值为 6,当含水率在 90% ~ 94% 时臭味值稳定在 7,含水率对臭味值的影响不明显。

2.2 正交试验优化分析

采用正交试验的方法确定各因素在污泥蛋白质提取和产生臭味中的作用大小(见表 3),由表 3 产生的正交试验为 16 组,各组试验

参数组合情况及相应的试验结果如表 4 所示。

表 3 正交试验因素水平表

Table 3 Factor level table of orthogonal experiment

水平	因素			
	pH	温度/℃	时间/h	含水率/%
1	10	100	1	88
2	11	110	2	90
3	12	120	3	92
4	13	130	4	94

表 4 碱热法水解污泥正交试验结果

Table 4 Orthogonal experimental results of sludge hydrolysis by alkaline heat method

试验编号	pH	温度/℃	含水率/%	反应时间/h	$\rho(\text{蛋白质})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	提取率/%	臭味值等级
1	10	100	88	1	1 987	8. 21	5
2	10	110	90	2	1 621	9. 01	7
3	10	120	92	3	1 753	9. 63	8
4	10	130	94	4	1 013	9. 34	9
5	11	120	88	4	5 746	18. 64	8
6	11	130	90	3	1 125	8. 72	9
7	11	100	92	2	1 814	7. 41	6
8	11	110	94	1	1 158	7. 08	7
9	12	130	88	2	5 054	16. 33	9
10	12	120	90	1	5 943	20. 34	9
11	12	110	92	4	5 568	34. 77	8
12	12	100	94	3	4 088	31. 29	6
13	13	110	88	3	12 775	48. 73	7
14	13	100	90	4	17 352	63. 47	6
15	13	130	92	1	6 951	38. 54	10
16	13	120	94	2	9 217	51. 39	9

从表 4 可知,pH 在 10 ~ 11 时蛋白质质量浓度比较低,pH 达到 12 以后蛋白质质量浓度明显增长,但是不如 pH 在 13 时候浓度高,说明 pH 对水解污泥提取蛋白质影响较大,碱性环境越强越有利于污泥水解。从表 4 中还可以观察出在同一 pH 条件下,无论其他反应条件如何变化,反应时间越长,蛋白质提取率越高。4 组不同 pH 下的蛋白质提取率,最高的一组都是反应时间为 4 h;pH 分别为 10、11、12、13 的试验组中,在温度为 100 ℃ 时蛋白质质量浓度和提取率达到最高,此后,蛋白质质量浓度和提取率反而会随着温度的升高而下降,说明氧化钙水解污泥

不需要太高的温度,100 ~ 110 ℃ 较为适宜。从表 4 中可以看出只要含水率高于 88%,含水率对水解污泥提取蛋白质影响变化不大。而臭味值在 100 ℃ 时候比较低,随着温度的升高出现显著的增长,说明温度对污泥混合物的臭味值影响较大,温度越高越有利于臭味物质的生成与释放。可以看出,在同一温度下,其他反应条件对臭味值得影响不大。

3 结 论

(1)各因素对蛋白质提取率影响大小依次为:pH、反应时间、温度、含水率,其中反应体系的 pH 对蛋白质提取率的影响最显著,

其次为反应时间和反应体系温度,含水率变化对蛋白质提取率影响较小。各因素对臭味值影响大小依次为:温度、pH、含水率、反应时间,温度对臭味值的影响最显著,其他条件对臭味值的影响较小。

(2)氧化钙-加热法提取剩余污泥蛋白质的最优工艺条件为:pH为13,反应时间为4 h,温度为100℃,含水率为90%,蛋白质提取率为63.47%,臭味值为6。

(3)碱性的环境和合适的温度能促进剩余污泥的水解反应,但温度过高会加剧体系内的美拉德反应,生成臭味物质,提高臭味值,并阻碍提取剩余污泥内部蛋白质。

参考文献

- [1] 周丽丽,祁小丹,周迟骏.双碱配合提取啤酒厂剩余污泥蛋白质的研究[J].安徽农业科学,2012,40(2):1020-1021.
(ZHOU Lili, QI Xiaodan, ZHOU Chijun. Research on extracting protein with dual-alkali from brewery excess sludge [J]. Journal of anhui agricultural sciences, 2012, 40 (2): 1020-1021.)
- [2] RASZKA A, CHORVATOVA M, WANNER J. The role and significance of extracellular polymers in activated sludge. Part I: Literature review [J]. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 2010, 34(5):411-424.
- [3] 蔡家璇,张盼月,张光明.城市污泥中蛋白质资源化的研究进展[J].环境工程,2019,37(3):17-22.
(CAI Jiaxuan, ZHANG Panyue, ZHANG Guangming. Research progress on reutilization of protein from municipal sludge [J]. Environmental engineering, 2019, 37(3):17-22.)
- [4] 刘瓚.污泥干燥处理中典型恶臭的释放特点[D].杭州:浙江大学,2007.
(LIU Zan. Characteristics of the release of specific odors during sewage sludge drying [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.)
- [5] 崔静,董岸杰,张卫江.热碱水解提取污泥蛋白质的实验研究[J].环境工程学报,2009,3(10):1889-1892.
(CUI Jing, DONG Anjie, ZHANG Weijiang. Experimental investigation of extracting protein by alkaline thermal sludge hydrolysis from sludge [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2009, 3(10):1889-1892.)
- [6] 谢丹瑜,康得军,唐虹.活性污泥胞外聚合物提取方法比较与热碱法优化[J].环境工程学报,2016,10(9):5295-5300.
(XIE Danyu, KANG Dejun, TANG Hong. Extraction of extracellular polymeric substances from activated sludge and optimization of thermal-alkaline method [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2016, 10 (9): 5295-5300.)
- [7] GAO J, WANG Y, YAN Y. Protein extraction from excess sludge by alkali-thermal hydrolysis [J]. Environmental science and pollution research, 2020, 27(8):8628-8637.
- [8] CAMACHO P, DELERIS S, GEAGUEY V, et al. A comparative study between mechanical thermal and oxidative disintegration techniques of waste activated sludge [J]. Water science and technology, 2002, 46(10):79-87.
- [9] NEYES E, EEAYENS J, CREMERS C. Alkaline thermal sludge hydrolysis [J]. Journal of hazardous materials, 2003, 97(1/2/3):295-314.
- [10] MATTHEW J, JOHN T. The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: Laboratory results [J]. Water environment research, 1997, 69(2):214-225.
- [11] ELBING G, DÜNNEBEIL A. Thermal disintegration with subsequent digestion lab-scale investigation [J]. 1999, 46 (2): 538-547.
- [12] MARTINS S, JONGEN W, MARTINUS A. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling [J]. Trends in food science & technology, 2000, 11(9/10):364-373.
- [13] GNANASAMBANDAM R, HETTIARACHCHY N. Protein concentrates from unstabilized and stabilized rice bran-preparation and properties [J]. Journal of food science, 1995, 60(5):1066-1074.
- [14] 韩秀丽,张如意,马晓建,等.大米蛋白提取工艺的研究进展[J].食品研究与开发,2007,28(2):161-163.
(HAN Xiuli, ZHANG Ruyi, MA Xiaojian, et al. Progress research distill technics for rice protein [J]. Food research and development, 2007, 28(2):161-163.)
- [15] 梁晓辉,张晓东,司洪宇,等.市政剩余污泥蛋白质碱提取资源化利用工艺研究[J].山东科学,2016,29(4):55-59.
(LIANG Xiaohui, ZHANG Xiaodong, SI Hongyu, et al. Resource utilization of protein alkali extraction from municipal residual sewage sludge [J]. Shandong science, 2016, 29(4):55-59.)
- [16] 赵虹焰,周集体,金若菲,等.热碱法破解污泥动态实验的条件优化[J].环境工程,2020,38(7):71-74.
(ZHAO Hongyan, ZHOU Jiti, JIN Ruofei, et al. Condition optimization for dynamic experiments of thermal alkaline cracking sludge [J]. Environmental engineering, 2020, 38(7): 71-74.)

(责任编辑:王国业 英文审校:唐玉兰)