

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.11.016

污泥热水解中有机物转化及制备生物质塑料的潜力

杨宁, 张艳, 刘颖, 王槟妍, 刘云炀, 王鹏涛, 苏晟昊,
杨树成

(西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 研究了污泥溶出有机物在热水解环境中的转化情况,并分析了溶出有机物制备生物质塑料的潜力。结果表明,污泥热水解过程中溶出的有机物分别以溶解态、沉淀态和吸附态形式存在。当热水解温度达到100℃时,液相中出现类腐殖酸性有机物;热水解温度越高,溶出有机物的Zeta电位绝对值就越大。当污泥热水解温度增至180℃时,液相中有机物浓度升高,主要是因为高温会改变溶出有机物的结构,致使有机物的溶解性提高。温度最先使得液相中脂多糖的结构发生变化,然后脂多糖通过羰基与蛋白质结合生成新的大分子有机物,在温度的作用下进一步发生结构变化并逐渐向芳香族化合物转化。在甲基纤维素中添加污泥有机物一定程度上可以提升合成塑料的力学性能,弹性模量、拉伸屈服应力和拉伸强度最高可分别提升至 (224.12 ± 16.20) MPa(100℃)、 (14.03 ± 4.92) MPa(100℃)和 (21.49 ± 0.74) MPa(150℃)。

关键词: 污泥; 资源化; 热水解; 塑料; 蛋白质; 多糖

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)11-0110-09

Conversion of Organic Matters during Thermal Hydrolysis of Sludge and Potential for Preparation of Biomass-based Plastics

YANG Ning, ZHANG Yan, LIU Ying, WANG Bin-yan, LIU Yun-yang,
WANG Peng-tao, SU Sheng-hao, YANG Shu-cheng

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This study investigated the conversion of organic matters released during thermal hydrolysis of sludge and evaluated the potential for preparing biomass-based plastics using the dissolved organic matters. The organic matters released during the thermal hydrolysis of sludge existed in three distinct forms: dissolved, precipitated, and adsorbed states. When the thermal hydrolysis temperature reached 100℃, humic acid-like organic substances were observed in the liquid phase. Furthermore, as the thermal hydrolysis temperature increased, the absolute value of Zeta potential of the dissolved organic substances also increased. When the thermal hydrolysis temperature of sludge increased to 180℃, the concentration of organic matters in the liquid phase rose. This was primarily due to the fact that high temperatures altered the structure of dissolved organic matters, thereby enhancing its solubility. Temperature initially induced structural alterations in lipopolysaccharides within the liquid phase. Subsequently, lipopolysaccharides interacted with proteins via carbonyl groups, leading to the formation

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2021JM-015); 中央高校基本科研业务费资助项目(xzy022024080)

通信作者: 杨树成 E-mail: yanyang@xjtu.edu.cn

of new macromolecular organic compounds. Under the influence of temperature, additional structural transformations occurred, progressively favoring the generation of aromatic compounds. The incorporation of sludge organic matters into methylcellulose enhanced the mechanical properties of synthetic plastics to a certain extent. Specifically, the elastic modulus, tensile yield stress, and tensile strength increased to the maximum of (224.12 ± 16.20) MPa at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (14.03 ± 4.92) MPa at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (21.49 ± 0.74) MPa at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively.

Key words: sludge; resource utilization; thermal hydrolysis; plastics; protein; polysaccharide

天然聚合物基包装材料因其可再生和生物降解性,正受到越来越多的关注。蛋白质、脂质和碳水化合物是开发可食用薄膜的主要成分。研究表明,蛋白质制成的薄膜具有比脂质制成的薄膜更高的机械强度^[1]。然而,传统蛋白质来源多从食品和饲料中获取,难以满足不断增长的需求,因此寻找替代蛋白质来源至关重要。

污泥资源化是污水处理可持续发展的重要方向。污泥主要由细胞和胞外聚合物(EPS)组成,其中EPS约占污泥干质量的10%~40%^[2]。蛋白质和多糖为EPS的主要成分,约占EPS总含量的70%~80%^[3]。蛋白质是污泥中主要的有机化合物,占污泥中高分子物质总量的43%以上。因此,污泥有机物具备成为生物质塑料原料的潜力,可以提取污泥有机物用于生物质塑料合成,从而解决生物质塑料的原料供应及污泥资源化利用的问题。

笔者将污泥经不同温度热水解后得到的有机物与甲基纤维素共混合成塑料,测试其力学性能,同时对溶出有机物的组成、物理性质及分子结构进行分析;另外,对合成塑料进行厌氧消化实验,以研究其生物降解性。

1 材料与方法

1.1 污泥热水解测试条件

剩余污泥样品取自西安市某污水处理厂的浓缩池。污泥的VSS和TSS含量分别为16.32和33.08 g/L。在污泥上清液中,蛋白质、溶解性COD(SCOD)、多糖、TN、总有机碳(TOC)、多肽、氨基酸浓度分别为77.33 mg/L、630.5 mg/L、28.89 mg/L、164.45 mg/L、200 mg/L、107.46 mg/L和22.86 mmol/L。

剩余污泥经50目筛网过滤后,用去离子水稀释两倍,取250 mL加入热水解反应器。反应过程中,搅拌速度设为200 r/min,预设加热温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

热水解开始后,每隔10 min记录一次温度,并分别在60、100、130、150、180和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时取样(每次取20 mL)。将取得的污泥样品冷却至室温,移入离心管,以10 000 r/min离心5 min,液相经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后于 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存,固相则在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥后用于测定不同形态的金属离子。

1.2 分析项目与方法

污泥上清液中的SCOD采用快速测定法测定,蛋白质采用Lowry法测定,多糖采用苯酚-硫酸比色法测定,多肽采用双缩脲法测定,氨基酸采用试剂盒(原鑫生物科技有限公司)测定,TN和TOC采用岛津TOC-LCPH分析仪测定。污泥上清液的Zeta电位和纳米粒径采用马尔文Zetasizer Nano ZSE分析仪测定。污泥上清液及固相冷冻干燥后得到的粉末与KBr混合,研磨压制成片后,采用Tensor II型傅里叶变换红外光谱仪进行测试分析。

1.3 污泥固相中金属离子的结合形态测定

污泥固相(0.6 g)的分级萃取过程如下:首先,使用10 mL去离子水在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下摇晃24 h,萃取可溶态金属离子;随后,使用10 mL、1 mol/L的 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 溶液($\text{pH}=7$) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下摇晃1 h,萃取可交换态金属离子;接着,使用10 mL、1 mol/L的 CH_3COOH 溶液($\text{pH}=5.5$) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下摇晃1 h,萃取碳酸盐态金属离子;最后,使用5 mL、30%的 H_2O_2 溶液($\text{pH}=2$) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下摇晃5 h,萃取有机物结合态金属离子。萃取过程中的固液分离方法:在10 000 r/min下离心5 min。萃取完成后,将污泥热水解液和污泥固相分级萃取液中的有机物消解,采用ICPE-9000型电感耦合等离子体发射光谱仪测定金属离子浓度。

1.4 塑料的制备及性能测试

取0.1 g甘油和0.2 g甲基纤维素置于烧杯中,

再加入10 mL污泥上清液(另以10 mL去离子水作为对照,标记为甲基纤维素);在90℃下搅拌3~5 min,然后将溶液均匀涂抹于聚甲基丙烯酸酯(有机玻璃)板上;在烘箱中于(40±2)℃下干燥24 h后,将干燥的薄膜完整剥离。

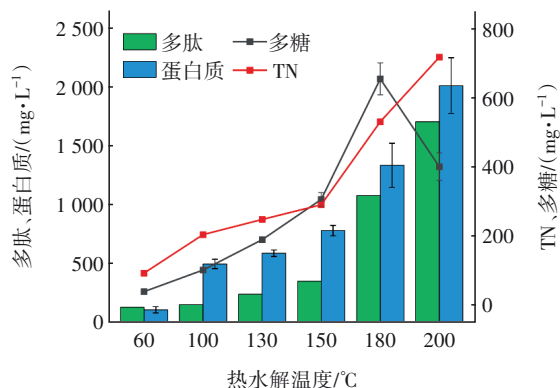
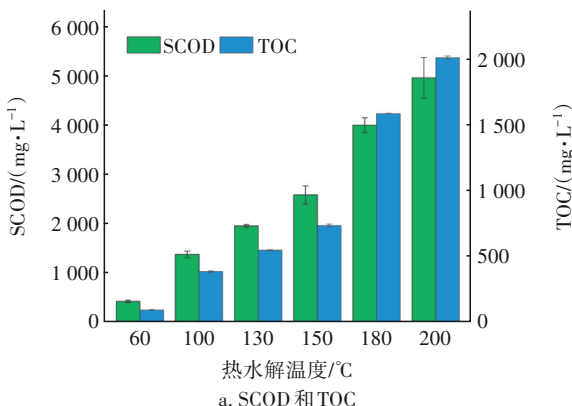
薄膜厚度采用千分尺测定。力学性能(抗拉强度、断裂伸长率和杨氏模量)按照标准方法D882-95 (ASTM, 1995)进行测定,重复测定10次。将薄膜裁剪成4 mm×50 mm哑铃形试样,采用WDW-1E型微机控制电子万能试验机进行测试,十字头速度设为50 mm/min。

根据《塑料 受控污泥消化系统中材料最终厌氧生物分解率测定 采用测量释放生物气体的方法》(GB/T 38737—2020),在甲烷潜力测试系统(AMPTS II, 瑞典, Bioprocess Control AB)中评估合成塑料在受控污泥厌氧消化系统中的厌氧生物分解能力。每个消化瓶接种30 g厌氧颗粒污泥[VSS为(86.57±2.49) mg/g, TSS为(113.76±5.21) mg/g],添加营养母液和微量元素后,加入1 g的乙酸钠,然后加入约0.3 g合成塑料样品并记录质量,最后用去离子水定容至450 mL。在35℃下搅拌运行,每个样品设置3个重复。

2 结果与分析

2.1 污泥热水解后溶出有机物的组分及性质

不同温度条件下污泥热水解后液相有机物的组分如图1所示。随着温度的升高,污泥液相中TOC、TN和SCOD浓度上升,尤其在180℃时激增,表明有机物反应加剧,可能是美拉德反应剧烈所致。美拉德反应是指污泥在加热过程中溶出的蛋白质和多糖反应生成类黑素^[4]。



b. 多肽、蛋白质、多糖和TN

图1 污泥热水解后液相中有机物的组分

Fig.1 Composition of organic matters in liquid phase after sludge thermal hydrolysis

污泥液相中多糖浓度在180℃达到最大值(653.89 mg/L),在200℃时降至400.02 mg/L,可能是因为多糖在200℃下与蛋白质发生美拉德反应后结构变化明显,在浓硫酸作用下,无法脱水生成糠醛或羟甲基糠醛,进而无法检测到与苯酚缩合成的橙红色化合物^[5]。如图1(b)所示,污泥液相中的多肽和蛋白质浓度随温度的升高而增加,200℃时分别达到1706.14和2013.74 mg/L;两者在180℃时浓度激增,蛋白质浓度在100℃时也显著上升,原因可能是高温导致细胞破裂,释放出大量有机物,SCOD在100℃的快速上升也证实了这一点[见图1(a)]。胞内蛋白质也被释放到液相中,同时在100℃时美拉德反应的发生程度较低^[6],对溶出蛋白质的消耗较少。蛋白质浓度在180℃快速上升,一方面是因为高温促使溶出的蛋白质分解,多肽浓度在180℃快速上升[见图1(b)]使得原本在高温要沉淀的蛋白质以低分子质量形态存在于液相中^[7]。另一方面,高温下发生的美拉德反应可能促进氨基酸残基的化学修饰,如氧化、脱氨等,从而使蛋白质的溶解度增加^[8]。污泥热水解过程一直伴随着蛋白质分解为多肽,尤其是温度达到180℃后,这种分解现象更加明显。因此,以蛋白质回收为目的的污泥资源化途径,在考虑温度对有机物溶出的促进作用的同时,也应考虑蛋白质的分解。

污泥热水解液的Zeta电位测试结果显示,随着温度的升高,液相中有机物的Zeta电位在60~130℃时保持相对稳定(-0.055 9~0.097 3 mV),在150℃时降至-17.5 mV,至180℃时变化不大(-17.6

mV),而在 200 °C 时进一步降至 -24.07 mV。Zeta 电位绝对值越大,体系越稳定,表明溶解或分散状态能抵抗聚集。据此说明,130 °C 以下溶出的污泥有机物较不稳定,趋向于相互聚集。温度越高,有机物的 Zeta 电位绝对值越大,可能是因为高温可以提供足够的能量使分子内部的化学键断裂,导致分子结构的重组和电荷的重新分布^[9]。在化学键断裂和新化学键形成的过程中,一些分子片段可能会带有未配对的电子或离子,从而产生电荷^[10]。因此,污泥溶出的大分子在高温下分解成小分子时,会增加小分子表面带电荷的概率。

污泥经不同温度热水解后,液相的粒径和元素分布如图 2 所示。

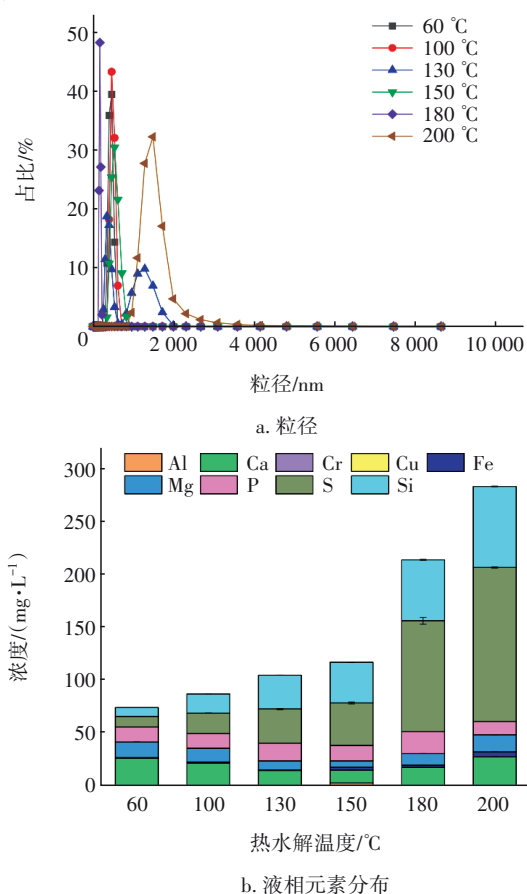


图 2 污泥热水解后液相的粒径和元素分布

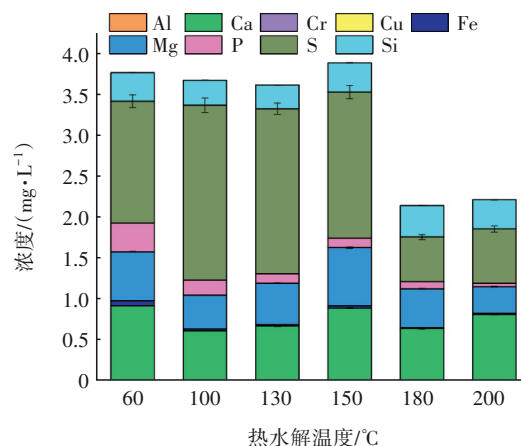
Fig.2 Particle size and element distribution in liquid phase after sludge thermal hydrolysis

由图 2(a)可知,当污泥热水解温度低于 180 °C 时,液相中有机物的粒径维持在 342.00~531.17 nm 范围内;当污泥热水解温度升至 180 °C 时,液相中有机物的粒径减小,以 164.18 nm 为主;当热水解温度进一步升至 200 °C 时,液相中有机物的粒径增大,以

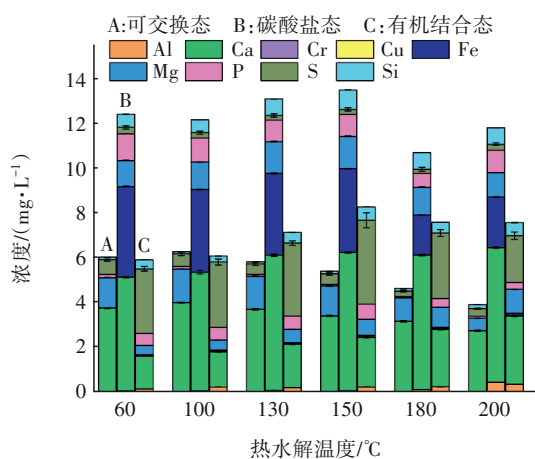
1 483.89 nm 为主。这说明在污泥热水解过程中存在着有机物的不断分解与结合,在此过程中,200 °C 可以促进单体分子通过共价键连接形成更长的分子链,发生聚合反应^[11]。

由图 2(b)可知,随着热水解温度升高到 150 °C,液相中的金属离子浓度逐渐降低;当温度进一步升高时,液相中的金属离子浓度逐渐升高。污泥热水解在 150 °C 以后液相中开始出现 Fe 元素,污泥热水解后液相中的金属元素以 Ca 和 Mg 为主。随着热水解温度的升高,污泥液相中 S 和 Si 元素的浓度逐渐升高,在 200 °C 时分别达到 145.95 和 76.63 mg/L,其中 S 元素可能主要来源于蛋白质的巯基。

通过分析污泥热水解后金属离子在固相的分布形态,进一步探讨热水解过程中金属离子的转化以及液相中有机物浓度变化的原因。污泥热水解后固相中金属离子的不同结合形态含量排序为:碳酸盐态>可交换态>有机物结合态。当污泥热水解后的固相重新溶解到水中时,180 °C 以下热水解得到的固相中有较多的 S 元素溶解到水中[见图 3(a)],可能是热水解过程中吸附到固相上的蛋白质重新溶解到水中所致。由图 3(a)可知,污泥经 100 °C 热水解后产生的固相,其表面对蛋白质的吸附作用较强。有研究表明,羧基、羟基、氨基和含氟基团等对蛋白质吸附具有较强的影响,这些基团通过氢键、疏水作用、静电作用和范德华力等与蛋白质分子发生相互作用^[12]。当热水解温度升至 180 °C 时,S 元素含量明显减少,由于脱附是吸热过程,高温会促进脱附,从而增加有机物的溶解度。据此可知,高温会减少污泥固相对液相有机物的吸附,进而使得液相中有机物浓度提高[见图 1(a)]。



a. 干燥后的固相重新溶解在水中的元素分布



b. 可交换态、碳酸盐态和有机结合态的元素分布

图3 污泥热水解后固相中元素的分布形态

Fig.3 Distribution pattern of elements in solid phase after sludge thermal hydrolysis

由图3(b)可知,随着热水解温度的升高,污泥固相中可交换态的Ca和Mg元素呈现逐步下降的趋势;结合图2(b)可知,在180℃时,可交换态的Ca和Mg逐渐向液相转化。Ca和Mg可以通过与有机物

中的极性基团(如羧基)形成离子桥,从而增强团体的稳定性^[13]。污泥固相中的金属碳酸盐主要有 CaCO_3 、 FeCO_3 [或 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$]和 MgCO_3 ,其中 FeCO_3 [或 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$]含量在热水解温度达到180℃时有所降低,这可能与液相中Fe元素浓度升高有关[见图2(b)]。当污泥热水解温度低于150℃时,随着温度的升高,液相中Ca和Mg元素的浓度逐渐降低,而固相中碳酸盐态的Ca和Mg含量逐渐升高,这可能与污泥热水解过程中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会与有机物分解过程中产生的 CO_2 反应^[14],从而转化为碳酸盐态有关。污泥热水解后固相中有机物结合态的金属总含量随温度的升高而增加[见图3(b)],且污泥固相中Al元素主要以有机物结合态存在,有机物结合态的金属元素主要是Ca和Mg。

为了进一步考察热水解温度对溶出有机物组分的影响,对污泥热水解液进行三维荧光光谱分析,结果如图4所示,区域I~V分别代表芳香蛋白类物质I、芳香蛋白类物质II、富里酸类物质、可溶性微生物副产物、腐殖酸类物质。

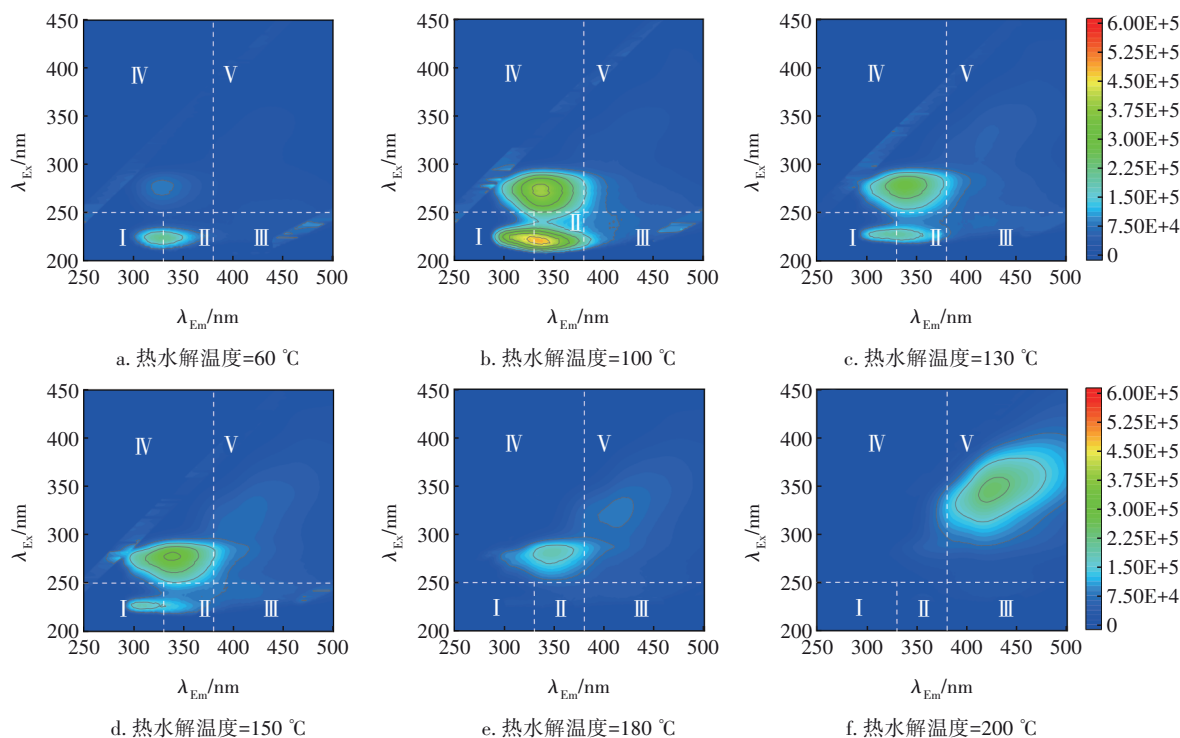


图4 污泥经不同温度热水解后液相的三维荧光光谱

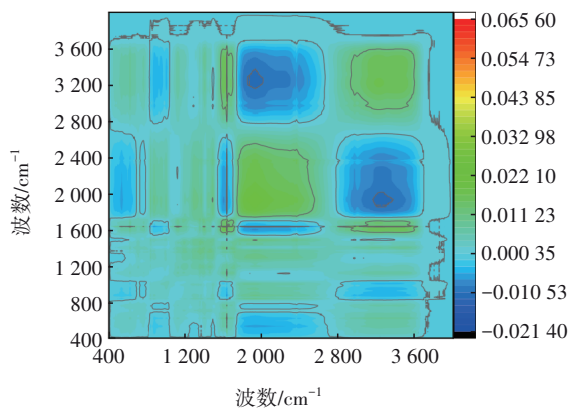
Fig.4 Three-dimensional fluorescence of liquid phase of sludge after thermal hydrolysis at different temperatures

由图4可知,污泥热水解温度在180℃以下时,液相中有机物主要是可溶性微生物副产物及芳香族蛋白质,随着热水解温度的进一步升高,液相中

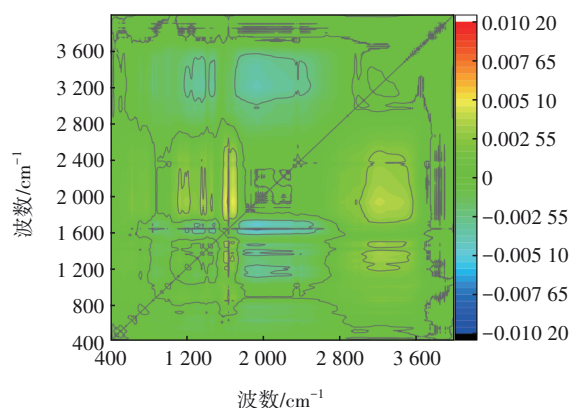
芳香族蛋白质消失。当热水解温度达到100℃时,液相中出现类腐殖酸性有机物,这可能是溶出的多糖与蛋白质发生美拉德反应产生的^[6],在该温度下

美拉德反应开始发生,随着热水解温度的升高,反应更加剧烈,消耗的蛋白质也增加。因此,在 100 °C 时,液相中蛋白质浓度出现快速上升趋势。当热水解温度升高至 130 °C 时,可溶性微生物副产物及芳香族蛋白质的荧光强度降低,类腐殖酸性区域的荧光强度增强。此时,提高温度对污泥有机物的溶出作用减弱,对溶出有机物的相互反应作用增强。当热水解温度达到 200 °C 时,污泥液相中只在类腐殖酸区域出现荧光峰,说明在该温度下主要是溶出有机物的相互反应,此时液相中有机物浓度提高主要是因为高温改变了溶出有机物的结构,致使有机物的溶解性提高。有研究表明,美拉德反应可以提高蛋白质的溶解度。例如,通过美拉德反应,蛋白质与糖类结合,引入了亲水性的糖基,从而提高了蛋白质的溶解性^[15]。此外,美拉德反应生成的类黑素具有良好的溶解性,并且可能保留原有蛋白质的某些性质。因此,温度升高的确可以提高溶出有机物的浓度,但以回收污泥有机物为目的的资源化途径还应考虑结构变化对后续应用的影响。

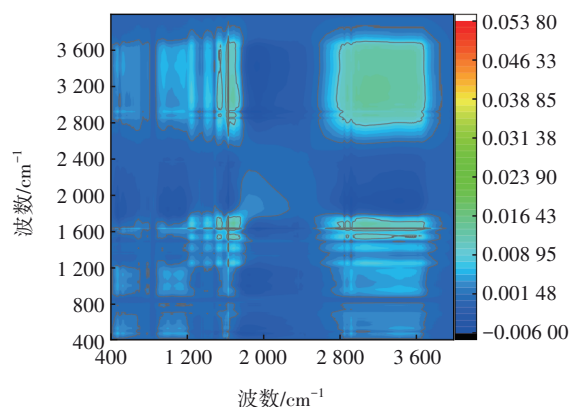
污泥经不同温度热水解后液相和固相的红外二维相关谱图如图 5 所示。由图 5(a)可知,污泥经热水解后,液相有机物中 C—H 的面外变形振动(700~600 cm^{-1})、糖苷键的振动(900~800 cm^{-1})^[16]、脂肪族中 C—H 的变形振动(1 467~1 410 cm^{-1})、芳香族硝基化合物中 N=O 的振动(1 550~1 500 cm^{-1})、脂肪族硝基化合物中 N=O 的振动(1 580~1 540 cm^{-1})、酰胺类化合物中羰基的振动(1 690~1 630 cm^{-1})^[17]、多糖的脂肪族中 C—H 的伸缩振动(2 935~2 920 cm^{-1})^[16]、—OH 或—NH 的伸缩振动(3 500~3 200 cm^{-1})^[18]对温度变化较为敏感,主要影响脂多糖、蛋白质及芳香族化合物的结构特征。



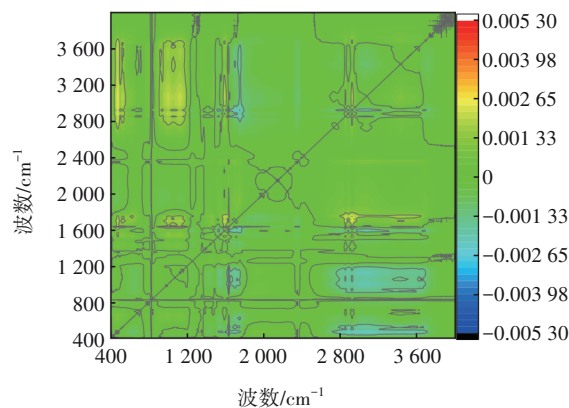
a. 液相的红外二维同步相关谱图



b. 液相的红外二维异步相关谱图



c. 固相的红外二维同步相关谱图



d. 固相的红外二维异步相关谱图

图 5 污泥经过不同温度热水解后液相和固相的红外二维相关谱图

Fig.5 Infrared two-dimensional correlation spectra of liquid phase and solid phase of sludge after thermal hydrolysis at different temperatures

由图 5(a)和(b)可知,液相有机物的官能团振动顺序为:多糖的脂肪族中 C—H 的伸缩振动>脂肪族硝基化合物中 N=O 的振动>芳香族硝基化合物中 N=O 的振动>酰胺类化合物中羰基的振动>脂肪

族中C—H的变形振动>糖苷键的振动>—OH或—NH的伸缩振动>C—H的面外变形振动>C—O的对称拉伸振动。脂肪族硝基化合物中N=O的振动和芳香族硝基化合物中N=O的振动可能代表硝基化合物,酰胺类化合物中羰基的振动可能指示肽键或类似结构存在,脂肪族中C—H的变形振动和C—C的非对称环拉伸振动可能与脂肪族环化合物的存在有关,—OH或—NH的伸缩振动可能表明醇、胺或酰胺类化合物的存在,C—H面外变形振动和C—O的对称拉伸振动可能与芳香族化合物或醚类化合物有关。由此说明,温度最先使得脂多糖的结构开始变化,然后脂多糖通过羰基与蛋白质结合生成新的大分子有机物,在温度作用下进一步发生结构变化并逐渐向芳香族化合物转化。结合三维荧光光谱分析结果可知,芳香族化合物的结构应具有与腐殖酸相似的荧光基团,由此导致荧光峰出现在类腐殖酸区域。也有研究表明,蛋白质与多糖发生美拉德反应是依靠羰基进行连接,从而形成席夫碱^[19]。

由图5(c)可知,污泥经热水解后,固相有机物中C—H的面外变形振动(700~600 cm⁻¹),糖苷键的振动(900~800 cm⁻¹),C—O的对称拉伸振动(1 100~1 000 cm⁻¹),脂肪族C—H的变形振动(1 467~1 410 cm⁻¹),苯环、吡啶环和其他杂芳环的骨架振动(1 600~1 450 cm⁻¹),芳香族硝基化合物中N=O的振动(1 550~1 500 cm⁻¹),脂肪族硝基化合物中N=O的振动(1 580~1 540 cm⁻¹),芳香环的伸缩振动(约1 650 cm⁻¹),羧基中C=O的伸缩振动(约1 735 cm⁻¹),脂肪或脂环中C—H的伸缩振动(2 854 cm⁻¹),多糖的脂肪族中C—H的伸缩振动(2 935~2 920 cm⁻¹),以及—OH或—NH的伸缩振动(3 500~3 200 cm⁻¹)对温度变化较为敏感,同时也是影响脂多糖、蛋白质及芳香族化合物的主要分子结构。由图5(c)和(d)可知,固相有机物官能团振动顺序为:C—O的对称拉伸振动>多糖的脂肪族中C—H的伸缩振动>C—H的面外变形振动>苯环、吡啶环和其他杂芳环的骨架振动>脂肪或脂环中C—H的伸缩振动>脂肪族中C—H的变形振动>—OH或—NH的伸缩振动>脂肪族硝基化合物中N=O的振动>芳香族硝基化合物中N=O的振动>芳香环的伸缩振动>羧基中C=O的伸缩振动>糖苷键的振动。由此说明,污泥经热水解后,固相表面会吸附脂多糖、蛋白质和芳香族化合物,其中蛋白质会优先通过—OH

和—NH键被固相吸附,然后是羧基的C=O键。

2.2 合成塑料的力学性能及生物降解性

污泥有机物与甲基纤维素合成的塑料的力学性能测试结果如表1所示。

表1 污泥有机物与甲基纤维素合成塑料的力学性能指标

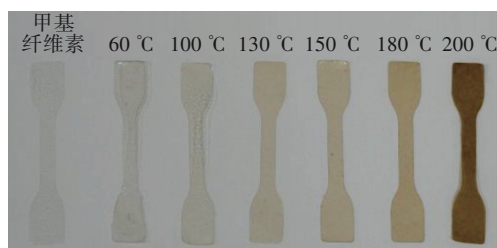
Tab.1 Mechanical property of plastics synthesized from organic matters in sludge and methyl cellulose

温度/ °C	断裂拉伸 应变/%	拉伸强度/ MPa	拉伸屈服 应力/MPa	弹性模量/ MPa
60	104.03±24.61	15.69±2.37	4.61±0.60	110.55±8.96
100	118.66±44.53	20.68±1.11	14.03±4.92	224.12±16.20
130	107.35±14.35	20.12±1.03	6.41±0.36	165.43±39.42
150	125.69±1.22	21.49±0.74	5.63±0.14	126.95±13.29
180	119.23±2.99	21.01±0.94	5.07±0.42	115.50±2.40
200	113.89±11.45	17.13±4.78	5.79±0.97	135.58±29.03

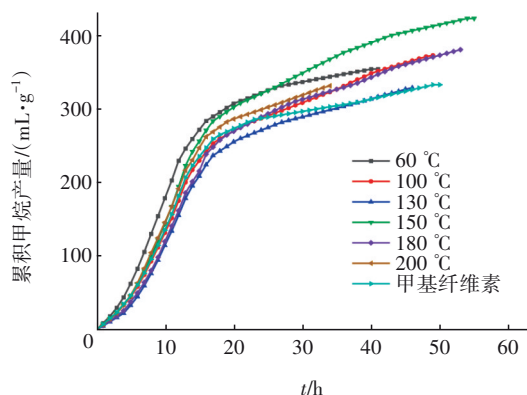
在甲基纤维素合成塑料过程中添加污泥有机物,可显著提升合成塑料的断裂拉伸应变和拉伸强度。断裂拉伸应变是材料在拉伸过程中发生断裂时的伸长变形能力,主要表现为材料的韧性,说明污泥有机物属于韧性较好的材料,污泥有机物与甲基纤维素共混后可提高塑料的韧性。分子质量增大,则材料的拉伸强度增大,但当分子质量增长到一定值时,分子质量对拉伸强度的影响不明显。随着污泥热水解温度的升高,溶出有机物与甲基纤维素合成塑料的拉伸强度先升高后降低,并在150℃时达到最大。当污泥热水解温度升高时,污泥热解液的有机物浓度也随之增加[见图1(a)],可以与甲基纤维素形成分子间作用力的基团增多。但随着温度进一步升高,有机物自身会发生严重的分解[见图1(b)],原有的强键结合消失,从而使分子间的作用力变弱,进而导致合成塑料的拉伸强度下降。在塑料拉伸过程中,达到屈服点时的应力称为塑料拉伸屈服应力,其是评价塑料材料在长时间内承受应力的重要指标。污泥有机物的添加会使合成塑料的拉伸屈服应力有所提升,最高可提升至(14.03±4.92) MPa(100℃)。另外,污泥有机物的添加会使合成塑料的弹性模量有所提升,最高可提升至(224.12±16.20) MPa(100℃)。综上,甲基纤维素中添加污泥有机物在一定程度上可以提升合成塑料的力学性能。有研究表明,大豆蛋白质与甲基纤维素共混制备的塑料最大拉伸强度为10.68

MPa^[20]。使用污泥有机物合成的塑料拉伸强度高于大豆蛋白质,这可能是由污泥有机物与甲基纤维素合成塑料的过程中暴露出较多的结合位点导致的。

塑料制备过程中所使用的甲基纤维素、甘油和污泥有机物均是可生物降解有机物。污泥有机物与甲基纤维素合成的塑料如图 6(a)所示;对制备的合成塑料进行厌氧消化处理,甲烷产量如图 6(b)所示。可知,污泥有机物与甲基纤维素共混后合成塑料的甲烷产量要高于甲基纤维素单独合成的塑料,其中,污泥在 150 °C 下热水解得到的有机物与甲基纤维素合成塑料的甲烷产量提高了 27.05%,表明污泥有机物在一定程度上促进了甲基纤维素的厌氧消化,这说明有机物制备塑料后的生物降解性并没有受到制备塑料过程中形成新键的影响。因此,制备的塑料具有良好的生物降解性。



a. 污泥有机物与甲基纤维素合成塑料的照片



b. 合成塑料厌氧消化的甲烷产量

图 6 污泥有机物与甲基纤维素合成塑料的照片及进行厌氧消化后的甲烷产量

Fig.6 Pictures of plastics synthesized from organic matters in sludge and methyl cellulose and methane production after anaerobic digestion

3 结论

① 提高污泥热水解温度可以提升溶出有机物的浓度,但以回收污泥有机物为目的的资源化途径还应考虑有机物结构变化对后续应用的影响。

污泥固相对液相中有机物的吸附以及溶出有机物沉淀会降低液相中有机物的浓度。污泥热水解温度在 180 °C 时,液相中有机物浓度的提高主要是因为高温改变了溶出有机物的结构,致使有机物的溶解性提高。当污泥热水解温度达到 100 °C 时,液相中出现了类腐殖酸性有机物。污泥热水解温度越高,溶出有机物的 Zeta 电位绝对值越大。温度变化主要影响脂多糖、蛋白质及芳香族化合物的官能团振动。温度最先使得液相中脂多糖的结构开始变化,然后脂多糖通过羰基与蛋白质结合生成新的大分子有机物,在温度的作用下进一步发生结构变化并逐渐向芳香族化合物转化。

② 甲基纤维素中添加污泥有机物在一定程度上可以提升合成塑料的力学性能,弹性模量、拉伸屈服应力和拉伸强度最高可分别提升至 (224.12±16.20) MPa (100 °C)、(14.03±4.92) MPa (100 °C) 和 (21.49±0.74) MPa (150 °C)。另外,污泥有机物可以提高甲基纤维素在厌氧消化过程中的甲烷产量。

③ 利用污泥有机物合成塑料,在缓解石油资源紧张问题的同时,可实现污泥的高附加值利用,为污泥资源化提供了新思路。

参考文献:

- [1] BRANDENBURG A H, WELLER C L, TESTIN R F. Edible films and coatings from soy protein [J]. Journal of Food Science, 1993, 58(5): 1086-1089.
- [2] BASUVARAJ M, FEIN J, LISS S N. Protein and polysaccharide content of tightly and loosely bound extracellular polymeric substances and the development of a granular activated sludge floc [J]. Water Research, 2015, 82: 104-117.
- [3] FLEMMING H C, WINGENDER J, SZEWZYK U, *et al.* Biofilms: an emergent form of bacterial life [J]. Nature Reviews Microbiology, 2016, 14(9): 563-575.
- [4] YANG N, YANG S. Neglected sludge solid phase in sludge pretreatment process: physicochemical characterization and mechanism study of its role in anaerobic degradation [J]. Science of the Total Environment, 2024, 944: 173769.
- [5] 周勇, 易延途, 杨晓敏, 等. 香菇中多糖含量测定方法的比较研究 [J]. 食品研究与开发, 2016, 37(13): 124-128.

- ZHOU Yong, YI Yankui, YANG Xiaomin, *et al.* Compare study on quantity determine method of polycose of lentinus edodes [J]. Food Research and Development, 2016, 37(13): 124–128 (in Chinese).
- [6] YANG N, YANG S, ZHENG X. Inhibition of Maillard reaction during alkaline thermal hydrolysis of sludge [J]. Science of the Total Environment, 2022, 814: 152497.
- [7] PUCCI F, ROOMAN M. Physical and molecular bases of protein thermal stability and cold adaptation [J]. Current Opinion in Structural Biology, 2017, 42: 117–128.
- [8] MATSUURA Y, TAKEHIRA M, JOTI Y, *et al.* Thermodynamics of protein denaturation at temperatures over 100 °C: CutA1 mutant proteins substituted with hydrophobic and charged residues [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 15545.
- [9] YANG N, ZHANG Y, YANG S. Structural characteristics of organics released from sludge pretreatment and their performance in the synthesis of biomass plastics [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151391.
- [10] LI S, FAN Y, CHEN H, *et al.* Manipulating the triboelectric surface charge density of polymers by low-energy helium ion irradiation/implantation [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(3): 896–907.
- [11] KATZER J, PAUER W, MORITZ H U. Thermal polymerization of styrene, Part 1—bulk polymerization [J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2012, 6(5): 213–224.
- [12] 付亚康, 赵玉强, 翁杰, 等. 生物材料表面蛋白质吸附表征技术的研究进展[J]. 国际生物医学工程杂志, 2019, 42(3): 250–257.
- FU Yakang, ZHAO Yuqiang, WENG Jie, *et al.* Research progress in the characterization of protein adsorption on biomaterial surface [J]. International Journal of Biomedical Engineering, 2019, 42(3): 250–257 (in Chinese).
- [13] ISKRENOVA-TCHOUKOVA E, KALINICHEV A G, KIRKPATRICK R J. Metal cation complexation with natural organic matter in aqueous solutions: molecular dynamics simulations and potentials of mean force [J]. Langmuir, 2010, 26(20): 15909–15919.
- [14] 郑瑛, 宋侃, 池保华, 等. 二氧化碳气氛下碳酸钙热分解动力学研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(8): 87–89.
- ZHENG Ying, SONG Kan, CHI Baohua, *et al.* Decomposition kinetics of CaCO_3 in CO_2 atmosphere [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), 2007, 35(8): 87–89 (in Chinese).
- [15] 张强, 刘昊, 马玉涵, 等. 美拉德反应改性蛋白质/肽的研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(18): 306–313.
- ZHANG Qiang, LIU Hao, MA Yuhan, *et al.* Advances in protein/peptide modification by Maillard reaction [J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(18): 306–313 (in Chinese).
- [16] HONG T, YIN J Y, NIE S P, *et al.* Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: progress, challenge and perspective [J]. Food Chemistry: X, 2021, 12: 100168.
- [17] KONG J, YU S. Fourier Transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures [J]. Acta Biochimica et Biophysica Sinica, 2007, 39(8): 549–559.
- [18] LORENZ-FONFRIA V A. Infrared difference spectroscopy of proteins: from bands to bonds [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(7): 3466–3576.
- [19] 何晓叶, 邵克东, 高彦祥, 等. 美拉德反应制备蛋白质-多糖共价复合物的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(6): 377–382.
- HE Xiaoye, TAI Kedong, GAO Yanxiang, *et al.* Progress in protein-polysaccharide conjugates via the Maillard reaction [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(6): 377–382 (in Chinese).
- [20] ZHOU Z, ZHENG H, WEI M, *et al.* Structure and mechanical properties of cellulose derivatives/soy protein isolate blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(5): 3267–3274.
-
- 作者简介: 杨宁(1998–), 女, 陕西延安人, 博士研究生, 主要研究方向为污泥资源化。
- E-mail: 1950578131@qq.com
- 收稿日期: 2024-10-04
- 修回日期: 2024-10-30

(编辑: 刘贵春)