

城市污水处理厂污泥脱水性能研究

高健磊, 闫怡新, 吴建平, 万耀强
(郑州大学环境与水利学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 分别对城市污水处理厂产生的浓缩污泥、初沉池污泥和浓缩污泥的混合污泥以及消化污泥进行了絮凝脱水试验, 同时对聚合硫酸铁 (PFS)、丙烯酸- 丙烯酸酰胺共聚物、异丁烯酸- 甲基丙烯酸共聚物和阳离子聚丙烯酰胺 (PAM) 的絮凝效果进行比较。结果表明, 浓缩污泥所需要的絮凝剂最少, 消化污泥所需要的絮凝剂最多, 并且各种絮凝剂都存在着最佳投加量。以浓缩污泥为例进行经济分析结果表明, 最佳絮凝剂为 PAM, 最佳投加量为 2.45kg/t 干泥。另外, 对絮凝脱水的影响因素分析后发现, 过滤压力、pH 以及搅拌速度都对污泥脱水性能有很大影响, 在实际应用中应通过实验进行优化选择。

关键词: 污泥脱水; 絮凝剂; 比阻; 聚丙烯酰胺

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1003- 6504(2008)02- 0108- 05

Sludge Dewatering Property in Municipal Wastewater Treatment Plant

GAO Jian-lei, YAN Yi-xin, WU Jian-ping, WAN Yao-qiang

(School of Environment and Water Conservancy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstracts: Dewatering characteristics of thickened sludge, mixed sludge and digestive sludge from municipal wastewater treatment plant through flocculation test was studied. Sludge dewatering behaviors of polymeric ferric sulfate (PFS), sodium acrylate- acrylamide copolymer, methacrylate- methacrylate copolymer and polyacrylamide (PAM) were compared. Results showed that thickened sludge need the least flocculant while digestive sludge need the most flocculant, with all the flocculants having optimum dosages. Based on flocculant effect and economic analysis, PAM was the best flocculant, with optimum dosage of 2.45kg/t (dry sludge). Filter pressure, pH of sludge and mixing speed greatly affected the flocculant effect, which should be selected carefully by test.

Key words: sludge dewatering; flocculant; specific resistance; polyacrylamide (PAM)

在城市污水处理过程中, 往往会产生大量的污泥, 包括初沉池污泥、二沉池剩余污泥及消化污泥, 其体积约占总处理水量的 0.3%~0.5%。这些污泥含水量高达 95%~99.5%, 因此必须进行脱水处理, 以减少污泥的质量和体积, 为后续处理处置打下良好基础。污泥脱水的关键是改善其脱水性能, 通常采用投加絮凝剂对污泥进行调理。本文拟采用一种无机絮凝剂聚合硫酸铁 (PFS), 和三种有机絮凝剂: 丙烯酸- 丙烯酸酰胺共聚物、异丁烯酸- 甲基丙烯酸共聚物以及阳离子聚丙烯酰胺 (PAM) 对城市污水处理厂所产生的污泥进行絮凝脱水研究, 以确定最佳的絮凝剂投加量,

并对影响絮凝脱水过程的因素进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 污泥来源

本试验污泥分别取自郑州市城市污水处理厂二沉池剩余污泥、消化污泥以及初沉池和浓缩剩余污泥的混合污泥。其中剩余污泥首先在实验室进行自由沉降 2h, 取下层浓缩污泥作为试验污泥样品。试验泥样保存在 4 冰箱中, 试验过程中, 泥温保持在 13 , pH=6.8。

1.2 试验药剂

试验用絮凝剂如表 1 所示。

表 1 试验中所用的絮凝剂
Table 1 The flocculants used in the test

名称	外观	分子量	纯度	产地	配制浓度(%)
聚合硫酸铁(PFS)	淡赤色乳液体		工业纯	日本	20
丙烯酸- 丙烯酸酰胺共聚物	淡黄色乳液体	约 900 万	工业纯	日本	0.1
异丁烯酸- 甲基丙烯酸共聚物	淡黄色乳液体	约 800 万	工业纯	日本	0.1
阳离子聚丙烯酰胺(PAM)	白色粉末	约 400 万	工业纯	郑州	0.1

收稿日期: 2007- 09- 25; 修回 2007- 12- 01

作者简介: 高健磊 (1963-), 男, 副教授, 硕士, 研究方向为水污染控制及资源化, (电话) 0371- 63888320 (电子信箱) gaojianlei@zzu.edu.cn.

1.3 试验过程

1.3.1 初步筛选试验

分别取 100mL 污泥放入 6 个 250mL 烧杯中, 加入不同剂量的絮凝剂, 并用玻璃棒进行搅拌, 先快速搅拌 10~15 次, 然后慢速搅拌 35~40 次, 静置 10min 后倒入布氏漏斗中进行过滤, 记录滤液达到 15mL 所需的时间。采用不同的絮凝剂重复上述步骤, 对絮凝剂进行初步筛选, 并确定每种絮凝剂的投加量范围。

1.3.2 最佳絮凝剂的确定

准备 100mL 的待测泥样, 分别按照不同投加量加入各种絮凝剂, 测试污泥比阻值。根据实验结果, 结合经济分析, 确定最佳的絮凝剂及投加量。

1.3.3 污泥脱水影响因素试验

采用最佳的絮凝剂及投加量, 并选择不同的过滤压力、pH 值和搅拌速度, 通过测试污泥比阻, 探讨不同操作条件对污泥絮凝脱水性能的影响。

1.4 测试项目和方法

污泥比阻 r 反映了单位重量的污泥在一定压力下过滤时, 单位过滤面积上滤饼单位干重所具有的阻力, 通常用来衡量污泥脱水性能的好坏及难易程度。本试验采用自制的污泥比阻测定装置^[1-2], 如图 1 所示。

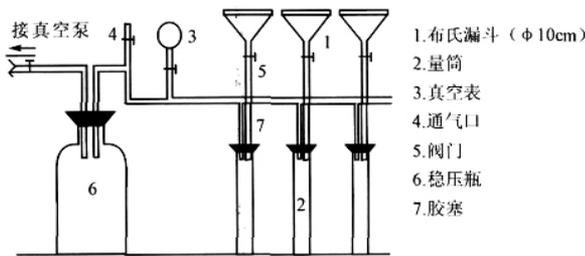


图1 污泥比阻测定试验装置示意图
Fig.1 Experiment setup for measuring specific resistance of sludge

取 100mL 污泥倒入比阻测定装置的布氏漏斗中 (事先铺一张直径略小于漏斗内径的滤纸, 其面积测得为 $0.0079m^2$, 周边用水湿润), 依靠重力过滤约 1min (记录量筒中的滤液量, 在分析时减去此值), 然后在 0.05MPa 真空度下进行定压抽滤, 每间隔 10s 记录不同抽滤时间 t 时的滤液体积 V 值, 等滤速减慢后, 每隔 30s 或 60s 记录滤液体积, 直至滤饼破裂, 真空度破坏或持续过滤 20min 结束。理论上讲, t/V 与 V 成直线关系, 其斜率就是比阻公式 $r=2bPA^2/\mu C$ 中的系数 b ; 布氏漏斗的内底面积即为过滤面积 A ; 抽滤结束后将布氏漏斗中滤纸上所截留下来的滤饼烘干, 所得干物重量与抽滤液总重量之比就是 C ; 再用黏度计测定滤出液的黏滞度 μ 最后根据公式计算出污泥的比阻值。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂的初步筛选

在污泥中加入不同的絮凝剂, 并进行过滤, 所需的过滤时间如图 2 所示。

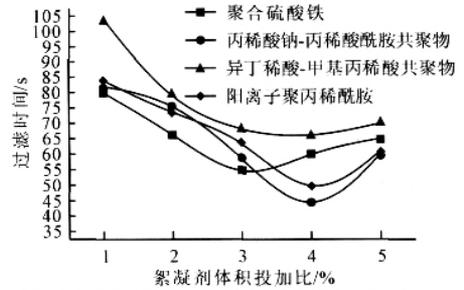


图2 过滤时间与絮凝剂投加量的关系
Fig.2 Relationship between filter time and flocculant dosage

从图 2 中可以看出, 使用任意一种絮凝剂, 过滤时间均随着絮凝剂投加量的增加呈现先降低后上升的趋势, 过滤时间的波谷出现在絮凝剂投加比为 3%~5% 的区域附近。同时, 试验结果表明, 异丁烯酸-甲基丙烯酸共聚物过滤时间明显较长, 而其余三种絮凝剂过滤时间较短, 且比较接近。因此, 选择此三种絮凝剂用于下一步实验。

2.2 最佳絮凝剂的确定

2.2.1 原污泥比阻试验

首先对各种原污泥进行空白试验, 测得各原污泥的比阻值为: 浓缩污泥 $r=31.995 \times 10^{12}m/kg$; 浓缩混合污泥 $r=39.396 \times 10^{12}m/kg$; 消化污泥 $r=44.253 \times 10^{12}m/kg$ 。

一般来说, 比阻 $<1 \times 10^{11}m/kg$ 的污泥易于脱水, $>1 \times 10^{13}m/kg$ 的污泥难以脱水^[3]。因此可以看出, 本试验的原污泥均为不易脱水污泥, 需要投加絮凝剂进行化学调节。

2.2.2 絮凝剂对污泥比阻的影响

向浓缩污泥、浓缩混合污泥、消化污泥三种污泥中依次投加 PFS、PAM 以及丙烯酸钠-丙烯酸酰胺共聚物三种絮凝剂, 进行污泥比阻的测试, 确定每种污泥所使用的不同絮凝剂的最佳投加量。结果如图 3、图 4 和图 5 所示。

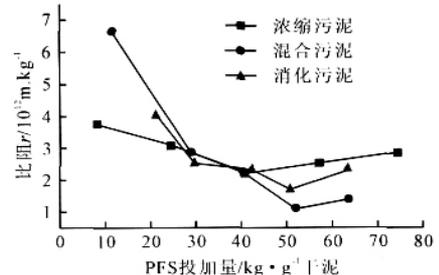


图3 各污泥比阻随PFS投加量的变化
Fig.3 Changes of specific resistance of sludge with different PFS dosage

从图 3 中可以看出, 随着 PFS 投加量的增加, 污泥比阻值先降低后升高。PFS 是一种多羟基、多核络合体的阳离子型无机高分子絮凝剂, 其分子式为 $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ PFS 可以与水以任意比例快速混

合,在其水溶液中含有大量 $[Fe_2(OH)_3]^{3+}$ 、 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 、 $[Fe_3(OH)_3]^{6+}$ 等聚合物络合离子,这些正离子能够吸附于胶体颗粒及悬浮物表面,中和其表面负电荷,降低污泥胶粒的电位,使污泥胶体颗粒由原来的相互排斥变成相互吸引,促使胶体颗粒凝聚。但是,超过最佳投加剂量后,污泥颗粒带上正电荷,电位上升,污泥颗粒重新相互排斥,污泥脱水性能降低^[4]。

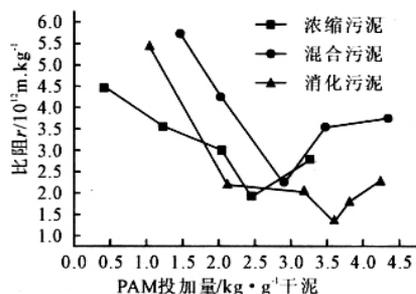


图4 各污泥比阻随PAM投加量的变化

Fig.4 Changes of specific resistance of sludge with different PAM dosage

从图 4 中可以看出,采用 PAM 也有一个最佳投加量,超过此值则絮凝效果下降。PAM 是一种高效的有机高分子絮凝剂。在絮凝过程中,当高分子浓度较低时,吸附在颗粒表面上的高分子长链可能同时吸附在另一个颗粒的表面,通过架桥方式将两个或更多的微粒连在一起,从而导致絮凝^[9]。本试验采用的 PAM 为阳离子型,在起吸附架桥作用的同时,还可对带负

电荷的污泥胶体颗粒产生电中和作用,获得更好的絮凝效果^[6]。但是如果投加过量,溶液中高分子浓度过高,使颗粒表面完全被所吸附的高分子覆盖,架桥作用大大减弱,而且过量的阳离子会使污泥颗粒又带上了正电荷,重新相互排斥,絮凝效果快速下降。

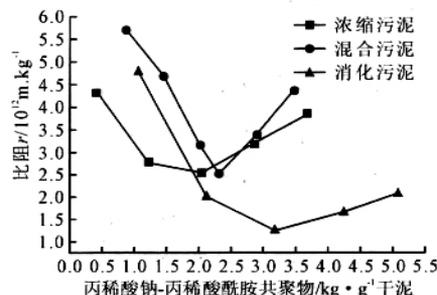


图5 各污泥比阻随丙烯酸钠-丙烯酸酰胺共聚物投加量变化曲线
Fig.5 Changes of specific resistance of sludge with different Sodium Acrylate-Acrylamide Copolymer dosage

从图 5 中可以看出,投加丙烯酸钠-丙烯酸酰胺共聚物絮凝剂,随着投加量的增加,其比阻值变化也具有先降低后升高的特征。丙烯酸钠-丙烯酸酰胺是日本生产的一种新型共聚性有机高分子絮凝剂,其分子量达到 900 万左右,通过吸附架桥作用使污泥胶粒得以絮凝。

对这三种絮凝剂的最佳投加量及所得到的污泥比阻值进行比较,结果见表 2。

表 2 对于不同污泥不同絮凝剂最佳投加量的比较

Table 2 Comparison of the optimum dosage of different flocculants for different sludges

项目	PFS		PMA		丙烯酸钠-丙烯酸酰胺	
	最佳投加量(kg/t 干泥)	比阻(10^{12} m/kg)	最佳投加量(kg/t 干泥)	比阻(10^{12} m/kg)	最佳投加量(kg/t 干泥)	比阻(10^{12} m/kg)
浓缩污泥	40.8	2.204	2.45	1.908	2.04	2.547
混合污泥	52	1.092	2.89	2.215	2.31	2.529
消化污泥	50.8	1.706	3.6	1.324	3.18	1.274

综合分析结果显示,在同等真空度条件下,浓缩污泥和混合污泥消耗各种絮凝剂用量较少,消化污泥消耗药剂较多。一般认为,有机污泥的絮凝剂的用量由两部分构成^[7],一部分是固体组成需要量,它取决于湿污泥中挥发性固体的含量;另一部分则是液体组成需要量,它取决于污泥中所溶解的生化产物。生活污水经厌氧消化后,其挥发性固体的含量虽然有所降低,但是在甲烷发酵期,会同时生成钙、镁、铵的碳酸盐,使消耗于液相组分的絮凝剂增加。因此,对于消化污

泥来说,直接投加絮凝剂是不经济的,可先进行洗涤处理,降低碱度,同时洗去部分颗粒很小,表面积很大的胶体颗粒,从而节省絮凝剂的用量。

2.2.3 经济指标分析

絮凝剂的价格和投加量与污泥处理费用密切相关,因此选择一种絮凝效果好,且价格低廉的絮凝剂可以有效减少污水处理厂的运行费用。以浓缩污泥为例,根据这三种絮凝剂目前的市场价格进行经济分析,见表 3。

表 3 经济分析结果
Table 3 Economic analysis

絮凝剂	单价(元/t)	最佳投加量(kg/t)	处理 1t 干泥费用(元)	脱水效果 比阻/ 10^{12} m/kg
PFS	1800	40.8	74.3	2.204
PAM	40000	2.45	98	1.908
丙烯酸钠-丙烯酸酰胺共聚物	60000	2.04	122.4	2.547

通过比较可知,处理 1t 干泥 PFS 的费用最低,但是 PFS 投加量很大,给后续处理处置造成一定困难。而且在试验中可以看出,PFS 形成的絮体较小,并不

适合实际机械脱水使用;PAM 是目前常用的、效果也比较好的有机高分子絮凝剂,在降低污泥比阻、提高脱水性能方面具有用量少、效果好等优点;丙烯酸钠-

丙烯酸酰胺共聚物是日本生产的一种新型的共聚性有机高分子絮凝剂, 其脱水效果较好, 但是成本较高, 且需要进口。因此, 根据技术经济比较, 确定 PAM 为最佳絮凝剂, 其最佳投加量为 2.45kg/t 干泥。

2.3 污泥脱水影响因素试验

目前, 在一些中小型污水处理厂, 一般直接对剩余污泥进行机械脱水。因此本试验以浓缩污泥为试验对象, 对污泥脱水的工艺条件进行研究。在试验过程中, 每 100mL 污泥中加入 6mL 聚丙烯酰胺 0.1%。

2.3.1 过滤压力对污泥比阻的影响

一般随着过滤压力的升高, 过滤速度加快。浓缩污泥的比阻随着过滤压力的变化如图 6 所示。

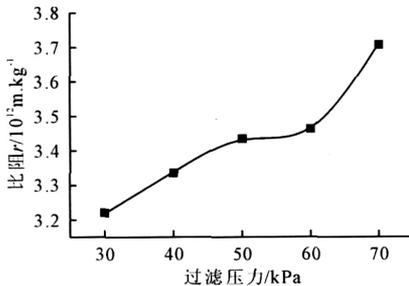


图6 污泥比阻随过滤压力变化曲线

Fig.6 Changes of specific resistance of sludge with filter pressure

由比阻的测试和计算方法可知, 污泥比阻与过滤压力成正比。由图 6 中可以看出, 随着过滤压力的增加, 污泥比阻持续增大, 虽然此时过滤速度加快, 但是由于压力过大, 过滤介质容易堵塞, 过滤速度提高不大。因此, 在实际中, 应根据不同的情况, 通过实验选择适当的过滤压力。

2.3.2 pH 值对污泥比阻的影响

污泥比阻随着 pH 的变化情况如图 7 所示。

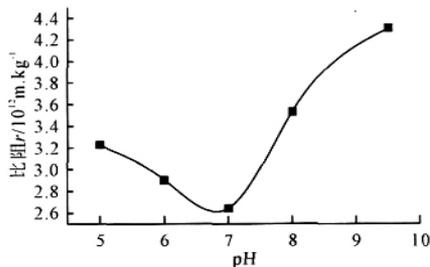


图7 污泥比阻随pH的变化

Fig.7 Changes of specific resistance of sludge with pH

溶液 pH 的改变, 影响污泥胶体颗粒及絮凝剂的电离度, 从而影响分子链的伸展程度、溶解度以及基因的结合能力^[9], 因此体系的 pH 对絮凝效果有着明显的影响。由图 7 可以看出, pH 在 6~8 范围内, 污泥比阻值最小, 脱水性能最佳。实验测得浓缩污泥的 pH 在 7 左右, 因此在脱水时, 不需要投加助凝剂调节 pH 值, 可直接进行脱水处理。

2.3.3 搅拌速度对污泥比阻的影响

当污泥中加入絮凝剂后, 快速搅拌 15s, 使药剂迅速均匀分散到水中, 然后再慢速搅拌 15min, 促使颗粒碰撞凝聚, 测试其比阻值。试验结果如表 4 所示。

表 4 搅拌速度对污泥比阻的影响
Table 4 Influence of mixing speed on specific resistance of sludge

G/s ⁻¹ (快速搅拌 15s)	50	100	150	200
G/s ⁻¹ (慢速搅拌 15min)	15	20	30	35
比阻 r(10 ¹² m/kg)	4.676	2.739	2.572	2.489

絮凝是一个复杂的化学动力学过程, 搅拌速度对絮凝效果有较大的影响。如果搅拌不充分, 则絮凝剂和污泥不能进行充分混合, 从而影响絮凝效果; 如果搅拌太过强烈, 又会把已经形成的絮体打碎, 也对絮凝过程不利。由表 4 中可以看出, 当搅拌速度为 100s⁻¹/20s⁻¹~200s⁻¹/35s⁻¹ 时, 污泥比阻值较小, 虽然随着搅拌速度的增加而略有增加, 但是增幅不甚明显; 而当搅拌速度较小, 为 50s⁻¹/15s⁻¹ 时, 比阻则较高, 污泥脱水性能下降, 说明搅拌速度过低也对絮凝不利。在实际应用中, 应通过实验来确定最佳的搅拌条件, 并尽快将经过化学调理的污泥进行脱水处理。

3 结论

(1) 本试验对浓缩污泥、混合污泥及消化污泥分别投加 4 种絮凝剂进行絮凝脱水处理, 以污泥比阻为指标, 通过对不同絮凝剂的最佳投加量以及经济分析, 确定聚丙烯酰胺为最佳絮凝剂, 其最佳投加量为 2.45kg/t 干泥。

(2) 从絮凝剂用量上来看, 浓缩污泥所需的絮凝剂量最少, 消化污泥所需絮凝剂量最大。

(3) 随着过滤压力的升高, 污泥的过滤速度加快, 但是污泥的比阻值上升, 脱水性能下降, 过滤压力对污泥比阻影响较大。

(4) 污泥 pH 值在 6~8 范围内时, 其脱水性能最佳。

(5) 搅拌速度对污泥絮凝反应有较大影响, 太快或者太慢对于絮凝过程都是不利的, 应通过实验确定最佳的搅拌条件。

[参考文献]

[1] 李燕城. 水处理实验技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989.
Li Yan-chen. Experimental Technique of Water Treatment [M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 1988. (in Chinese)

[2] 王电站, 周立祥, 何锋. 生物淋滤法提高制革污泥脱水性能的研究[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 67-71.
Wang Dian-zhan, Zhou Li-xiang, He Feng. Studies on the enhancement of dehydration property of tannery sludge by bioleaching technique[J]. China Environmental Science, 2006, 26(1): 67-71(in Chinese)

(下转第 131 页)

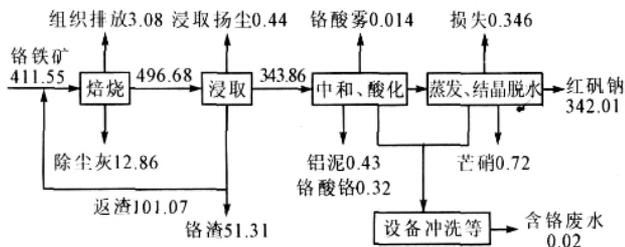


图3 实施清洁生产方案后铬元素平衡图(kg/t红矾钠)

Fig.3 The chrome's equation after implementation of cleaner production programs

(2) 污染负荷最高的焙烧车间是审核重点。针对审核重点存在的主要问题提出 7 个中/高费方案, 从技术可行性、环境成效、经济效益对方案进行综合筛选产生 6 个可行的最佳方案, 已实施或正在实施的“少钙焙烧”等 6 个方案可使企业主要污染物铬渣排放量削减达 40%, 焙烧窑无组织排放量减少约 10%, 原辅料及能源消耗亦均有一定程度降低。

[参考文献]

表 7 清洁生产方案实施前后审核重点单位产品指标对比表
Table 7 The contrast on auditing key point unit product before and after cleaner production

项目	名称	单价(元)	单耗(kg/红矾钠)			增减率 (%)
			实施前	实施后	目标值	
主要原、辅料消耗	铬铁矿	1910	1298	1203	1233	- 7.32
	纯碱	1300.6	890	918	850	+3.15
	白云石	91.6	1200	711	1140	- 40.75
	大理石	70	600	397	570	- 33.83
能源消耗	转窑用煤	615.8	1250	1260	1188	+0.80
	水	-	4754	4160	4520	- 12.49
主要污染物	铬渣		2500	1500	2250	- 40.00
	窑尾无组织排放量		62.63	56.37	59.5	- 9.99

注: 生产过程浸取用水部分为企业集污池收集的含铬废水

由表 7 及图 2、图 3 可知, 清洁生产审核后, 除纯碱和转窑用煤受少钙焙烧工艺要求限制略有增加, 其他原辅料及能源消耗指标均有较大程度降低。吨红矾钠产品铬铁矿消耗降低 7.32%, 审核重点主要污染物铬渣排放量削减 40%, 焙烧窑无组织排放量减少约 10%, 取得显著的环境效益, 达到预期清洁生产目标。

3 结语

(1) 推行清洁生产是铬盐行业可持续发展的必然趋势, 铬盐企业是强制进行清洁生产审核的对象。无钙焙烧是铬盐行业推行清洁生产的一项关键技术和必由之路。

(上接第 111 页)

[3] 何品晶, 顾国维, 李笃中. 城市污泥处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
He Pin-jin, Gu Guo-wei, Li Du-zhong. Disposal and Utilization of Municipal Sludge[M]. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese)

[4] 马敬环, 黄锦言, 周军. 利用无毒絮凝剂聚合氯化铁净化渤海湾海水的实验研究[J]. 盐业与化工, 2007, 36(1): 33-35.
Ma Jin-huan, Huang Jin-yan, Zhou Jun. Experimental study of purifying seawater of Bohai Bay using non-toxic PFS[J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2007, 36(1): 33-35. (in Chinese)

[5] 邓慧萍, 梁超, 许建华. PAM 在给水厂排泥水处理中的调质作用及机理探讨[J]. 给水排水, 2004, 30(6): 31-33.
Deng Hui-ping, Liang Chao, Xu Jian-hua. Studies on the sludge conditioning and mechanics of waterworks sludge using PAM[J]. Water and Wastewater Engineering, 2004, 30

[1] 李小兵, 周晓华, 刘炯天. 电镀行业清洁生产审计[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 90-91.
Li Xiao-bin, Zhou Xiao-hua, Liu Jiong-tian. Cleaner production audit regarding to electroplating industry[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 27(3): 90-91 (in Chinese)

[2] Health Safety and Environment Guidelines for Chromium [M]. Paris: International Chromium Development Association, 2001.

[3] 梅海军, 李霞, 张大威, 等. “无钙焙烧”技术在我国的的发展及应用前景[J]. 铬盐工业, 2004, (1): 46-52.
Mei Hai-jun, Li Xia, Zhang Da-wei, et al. The development and application prospect of lime-free roasting technique in China[J]. Chromr Salt Industry, 2004, (1): 46-52 (in Chinese)

[4] 丁翼, 纪柱. 铬化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Ding Ying, Ji Zhu. The Production and Application of Chromium Compound[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2003 (in Chinese)

[5] 纪柱. 铬渣的危害及无害化处理综述[J]. 无机盐工业, 2003, 35(3): 1-4.
Ji Zhu. A summary of the harmfulness of chrome residue and its treatment[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003, 35(3): 1-4 (in Chinese)

[6] 罗慧. 阳离子型聚丙烯酰胺的絮凝性能研究[J]. 应用化工, 2006, 35(11): 864-866.
Luo Hui. Research on flocculating property of cationic polyacrylamide[J]. Applied Chemical Industry, 2006, 35(11): 864-866 (in Chinese)

[7] 王铮, 张勤, 张正红, 等. 高分子絮凝剂对污泥脱水性能的影响[J]. 重庆建筑大学学报, 2003, 25(6): 89-93.
Wang Zheng, Zhang Qin, Zhang Zheng-hong, et al. Effect of polymer coagulant on the dewatering characteristic of sludge[J]. Journal of Chongqing Architecture University, 2003, 25(6): 89-93 (in Chinese)

[8] 江龙法, 张所信. L-乳酸发酵液絮凝研究[J]. 食品科技, 1999, 5: 42-43.
Jiang Long-fa, Zhang Shuo-xin. Study of flocculation of L-lactic acid fermentation broth[J]. Food Science and Technology, 1999, (5): 42-43 (in Chinese)