

# 臭氧对剩余污泥的破解效果研究\*

史锦芳<sup>1,2</sup>, 金辉<sup>1,2</sup>, 游思琴<sup>1</sup>, 李彪<sup>1</sup>

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;

2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510275)

**摘要:** 为研究臭氧对污泥的破解效果, 在剩余污泥中通入臭氧进行静态试验。结果表明, 随着臭氧氧化时间的增加, 臭氧对污泥的溶胞效果有不同程度的改善: 污泥液相中蛋白质的浓度和  $UV_{254}$  均上升, 蛋白质浓度最高达 56.3 mg/L, 30 min 时增幅约为 4.52 倍, 此时  $UV_{254}$  增加率达到 46.21%, 表明臭氧处理污泥的最佳时间为 30 min; pH 随时间增加逐渐降低, 但降低幅度不大; 通过镜检观察和粒径测定, 臭氧可以促进污泥絮体的破坏, 使絮体颗粒变小、变分散。

**关键词:** 臭氧; 剩余污泥; 氧化; pH; 蛋白质;  $UV_{254}$ ; 粒径

**中图分类号:** X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2014)02-0083-05

## A Study on Effect of Ozonation Disintegration for Excess Sludge

SHI Jinfang<sup>1,2</sup>, JIN Hui<sup>1,2</sup>, YOU Siqin<sup>1</sup>, LI Biao<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University,  
Guangzhou 510275, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and  
Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Static tests were carried out to study the effect of ozonic disintegration characteristics on waste activated sludge in laboratory. The results showed that ozone improved the effect of sodium hydroxide with increasing oxidizing time at different levels. A substantial increasement in the concentration of protein and  $UV_{254}$  were observed. The concentration of protein increased to 56.3 mg/L and had a largest increase of 40.81% with 30-minute ozonation. Meanwhile,  $UV_{254}$  was 46.21% more than the raw samples. The pH value reduced gradually with the increase of the ozone dose. The microscopic analysis and the particle size assay also showed that ozone favored the destruction of the activated sludge flocculate structures, reduced and disrupted the crystal size.

**Key words:** ozone; excess sludge; oxidation; pH; protein;  $UV_{254}$ ; particle size

剩余污泥的处理已成为城市污水处理厂面临的一个重要的问题, 各种减量化技术备受人们关注。目前, 国内外研究者采用了各种物理(热预处理、微波预处理、超声波预处理、机械预处理)、化学(碱预处理、臭氧预处理)和生物法(酶预处理)对污泥进行减量化。

金瑞洪等<sup>[1]</sup>研究发现臭氧具有强的氧化性, 不仅能破坏细胞壁, 释放出细胞中易降解的有机

物, 同时还能将难降解的大分子物质分解为易降解的小分子物质, 从而提高污泥的破解效果, 是一种有效对污泥中细胞的破裂和溶解的方法。何楚茵等<sup>[2-4]</sup>的研究也表明直接利用臭氧对剩余污泥进行处理, 可获得良好的减量化效果。因此将臭氧用于剩余污泥的破解, 是一种行之有效且有着良好前景的新工艺。欧洲许多国家都有将臭氧应用于污泥的处理中, 而我国才刚刚起步, 应用还不够普遍。目

\* 收稿日期: 2013-08-16

基金项目: 广东省科技厅科技计划资助项目(2010B031700023)

作者简介: 史锦芳(1988年生), 女; 研究方向: 水环境修复; 通讯作者: 金辉; E-mail: eesjh@mail.sysu.edu.cn

前仍待解决的问题主要有臭氧设备成本高、寿命较短、操作条件有待优化等。

为探讨臭氧对剩余污泥的溶胞技术,优化臭氧处理污泥的条件,实验对不同臭氧投加时间下污泥溶胞效果和破解机理进行研究,并探索臭氧对污泥量和污泥形态的改变。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

试验用剩余污泥采自广州市沥滘污水处理厂二沉池的回流管路上,污泥呈黑褐色,在显微镜观察下有大量原生生物,菌胶团结构紧密,初始污泥浓度 10.8 g/L。

取样后装入塑料桶内,并于 4 °C 下储存到冰箱内,实验时间均控制在 3 d 内完成。实验各指标各设三组平行样。

臭氧发生器采用武汉康桥环保设备有限公司所生产的 ECO-09100 型电解式臭氧发生器,利用质子交换聚合物膜电解法 (PEM) 电解母液 (电导率  $\leq 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) 来制备臭氧和氧气混合气体,常规下臭氧浓度可达 20%。当室温为 25 °C 时,经碘量法测定臭氧浓度,臭氧的最大产量为 4.8 g/h。

### 1.2 实验装置与方法

臭氧处理污泥的实验流程如图 1 所示,臭氧发生器电解母液产生臭氧,经微型气泵增压 (微型气泵流量为 4 L/s),通入臭氧反应器,尾气用碘化钾溶液吸收。实验通过控制臭氧破解时间来控制臭氧浓度。处理完成后,取适量臭氧处理后的污泥进行处理并分析测定其中蛋白质的含量、 $\text{UV}_{254}$  值、pH,观察污泥形态和污泥粒径。

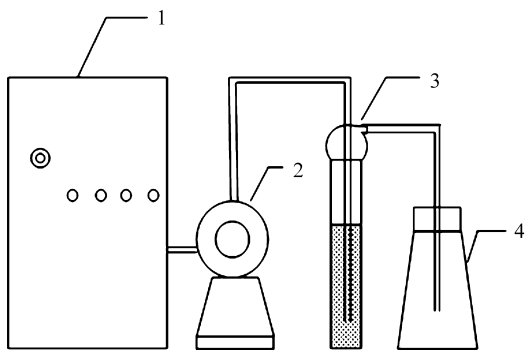


图 1 实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the test

- 1, 臭氧发生器; 2, 微型气泵;
- 3, 臭氧反应器; 4, 尾气收集装置

### 1.3 测定方法

pH 值测定方法:用上海精密科学仪器有限公司所生产的 pH 计 (pHSJ-3F) 测定。

蛋白质测定方法:取适量破解后的污泥混合液 10 000 r/min 离心 30 min,取其上清液,采用考马斯亮蓝法测定蛋白质的值。

$\text{UV}_{254}$  的测定:采用紫外分光光度计测定上清液在 254 nm 下的吸光度。

污泥形态观察:吸取适量污泥样品,均匀分布在显微镜载玻片上,放大倍数为 100 倍,在 Nikon Eclipse 50i 上观察,拍照絮体结构。

污泥的粒径测定方法:采用 LS-POP (III) 激光粒度分析仪 (珠海欧美克公司) 测定,粒径结果按 4 种削减直径 (cut diameter): D25、D50、D75 及 D90 来划分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧处理对 pH 的影响

不同臭氧投加时间下,污泥溶液 pH 的变化情况如图 2 所示。随着臭氧投加时间的增加,污泥溶液的 pH 逐渐降低,从处理前的 6.9 降到投加臭氧 60 min 时的 5.2。

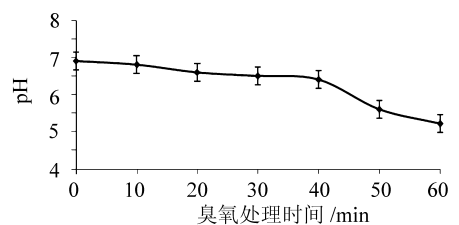


图 2 pH 随臭氧处理时间的变化

Fig. 2 Change of pH by oxidizing time

根据王琳等<sup>[5]</sup>和 Weemaes 等<sup>[6]</sup>的研究,臭氧破解了污泥中微生物,并将胞内释放出来的大分子有机物水解成较小的有机物,而这些小分子有机物被臭氧继续氧化,形成以羧酸为主的最终产物。且污泥液相中还会出现多种挥发性脂肪酸,如乙酸、丙酸、丁酸、乳酸以及其它一些低分子量有机物<sup>[7]</sup>,使溶液呈弱酸性,从而使 pH 值略微降低。

### 2.2 臭氧处理对污泥液相中蛋白质的影响

臭氧处理污泥时,一方面臭氧的强氧化性可使活性污泥中的微生物细胞壁、细胞膜破坏分解,使体内蛋白质、多糖等细胞内含物释放;另一方面臭氧进一步将这些有机物物质矿化,氧化分解为  $\text{CO}_2$ <sup>[8-9]</sup>。随着臭氧投加时间的增加,污泥上清液

中蛋白质的含量变化情况如图 3 所示。

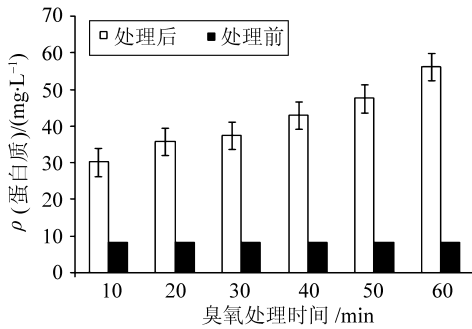


图 3 蛋白质随臭氧处理时间的变化

Fig. 3 Change of protein with oxidizing time

由图 3 可知, 随着臭氧投加时间从 0 min 增加到 60 min, 蛋白质含量由破解前的 8.3 mg/L 增加到 56.3 mg/L。尤其在臭氧投加时间为 0 ~ 30 min 时, 蛋白质含量的增加较为明显, 溶胞处理后蛋白质浓度从 8.3 mg/L 增加到 37.5 mg/L, 增幅约为 4.52 倍, 而 30 ~ 60 min 时增幅为 1.5 倍。这是由于臭氧与污泥反应时, 臭氧首先破坏了微生物的细胞壁和细胞膜, 改变细胞通透性, 使得细胞内的蛋白质、氨基酸、多糖等物质释放出来, 从而使污泥上清液中的蛋白质含量增加。而随后蛋白质含量的增加速率变慢, 这是由于在此过程中, 蛋白质的释放与分解同时存在。随着臭氧投加时间的增加, 蛋白质被臭氧氧化分解的速率变快, 使得上清液中蛋白质含量的增加速率变缓<sup>[10-11]</sup>, 但是在上清液中仍可检测出蛋白质的含量。同时说明一定臭氧处理时间下, 污泥存在最大破解率。

### 2.3 臭氧处理对污泥液相 UV<sub>254</sub> 的影响

UV<sub>254</sub> 是衡量水中有机污染物指标的一项重要控制参数, 它表征在 254 nm 波长下, 对紫外光有较强吸收的芳香族化合物或者含不饱和键的有机物的吸光度。国内外许多文献表明 UV<sub>254</sub> 与 TOC、DOC、COD 等有一定相关性, 可间接反映有机物的污染程度<sup>[12-13]</sup>。但检测 TOC 的设备昂贵且成本高, 检测 COD 耗时长且药品消耗量大, 将这两项指标用于实际工业中比较困难。日本早在 1978 年就将 UV<sub>254</sub> 值列为水质监测正式指标, 欧洲也将其作为水厂的去除有机物效果的监测指标<sup>[12]</sup>。且该方法的测定速度快, 操作方便, 成本低, 重复性好, 对特定的水体, 用 UV<sub>254</sub> 考察有机污染物浓度具有很大的推广意义<sup>[14]</sup>。且有研究发现 UV<sub>254</sub> 和 COD 回归分析的相关系数达 0.997 8<sup>[15]</sup>。

从图 4 可知, 随着臭氧投加时间的增加, 污泥上清液的 UV<sub>254</sub> 呈上升趋势: 臭氧投加时间为 20 min 时, 增加率为 22.22%; 30 min 时, 增加率为 46.21%; 40 min 时, 增加率为 15.54%。臭氧投加时间在 30 min 以前, UV<sub>254</sub> 的增加率较大, 其原因是臭氧具有强的溶胞作用。Yasui 等<sup>[16]</sup>的研究表明臭氧可以提高污泥可生物降解性, 处理效果好, 而且不会影响整个污水处理工艺的水质。首先从污泥微生物细胞的表面开始, 破坏了微生物的细胞壁和细胞膜, 使内含物释放出来, 上清液中溶解性有机物的含量增多, 同时水中芳香族化合物或含不饱和键的有机物浓度增加<sup>[17-18]</sup>。随后, 当通臭氧时间增加时, 曲线趋于平缓, 当处理时间为 40 min 时, 增加率降为 15.54%, 这是由于臭氧的强氧化性, 一些溶解性有机物被分解, 一些物质的不饱和键打开、芳香环氧化断裂, 臭氧对 UV<sub>254</sub> 的去除效果增强, 即臭氧将大分子物质分解为小分子, 从而提高了污泥可生化降解性。另一方面, 臭氧将部分污泥直接氧化为 CO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O 等无机物。不同臭氧投加时间下, 污泥溶液 pH 的变化情况如图 4 所示。随着臭氧投加时间的增加, 污泥溶液的 pH 逐渐降低, 从处理前的 6.9 降到投加臭氧 60 min 时的 5.2。

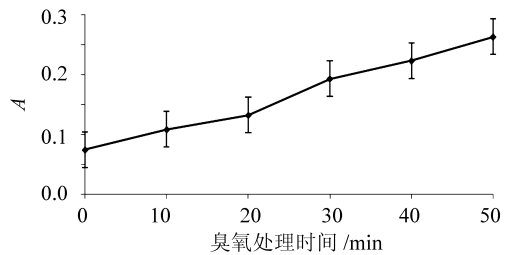


图 4 UV<sub>254</sub> 随臭氧处理时间的变化

Fig. 4 Change of UV<sub>254</sub> with oxidizing time

### 2.4 臭氧处理对污泥形态的影响

采用显微镜对臭氧破解前后污泥进行形态观察, 可以清晰直观地表现污泥经臭氧处理后絮体结构的变化。图 5 是不同臭氧处理时间下污泥结构放大 100 倍的镜检照片。

由图 5 中的 (a) 可见, 污泥在臭氧破解前, 在显微镜观察下, 污泥颗粒较大, 絮体结构较完整, 菌胶团细菌占优势, 并且可以观察到鞭毛虫、钟虫等活跃的微生物。而由图 5 中的 (b)、(c)、(d) 可以看出, 污泥在臭氧破解后, 污泥颗粒变小, 原来紧密的絮体结构遭到破坏, 污泥絮体趋于

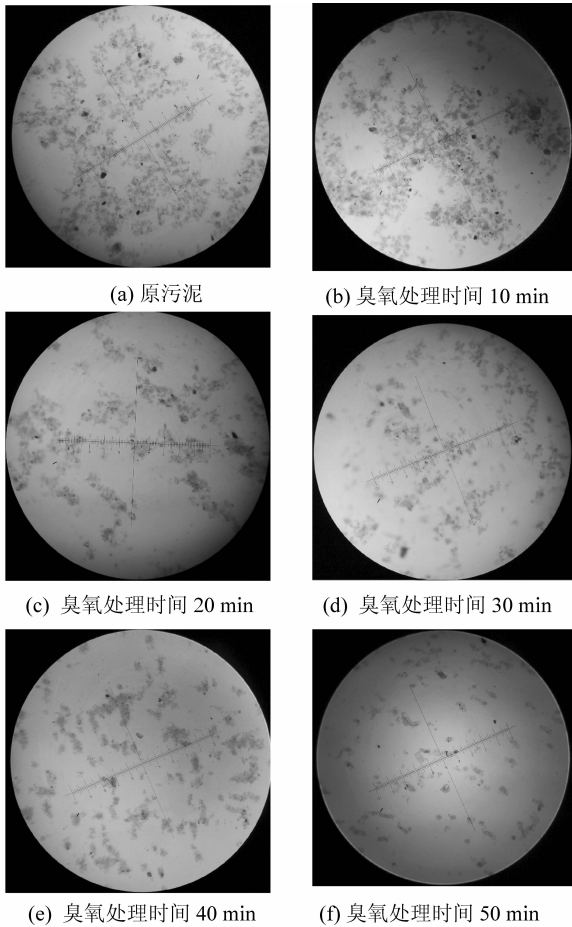


图 5 不同氧化时间下污泥的 100 倍显微镜照片  
Fig. 5 Photomicrographs of sludge under different oxidizing time (100 ×)

松散。且随着臭氧处理时间的增加, 污泥破碎化程度越来越严重, 丝状菌大量减少, 絮体分离越来越明显。其中污泥减少最快的是在臭氧氧化时间为 30 min。

通过显微镜镜检照片可以看出, 臭氧可以促进污泥絮体的破坏, 丝状菌的减少, 从而使絮体颗粒变小、变分散; 且随着臭氧处理时间的增加, 污泥破碎越来越严重。这是由于臭氧具有强氧化性, 它通过作用于污泥微生物的细胞壁和细胞膜, 使其破裂, 改变其结构和成分, 继而臭氧渗透到细胞内, 破坏膜内物质, 改变细胞通透性, 从而使整个细胞发生失活、死亡并溶解的现象<sup>[11]</sup>。从以上结果可以知道, 要达到臭氧减量化污泥的目的, 臭氧处理时间控制在 30 min 左右比较合适, 此时臭氧浓度为每克 SS 中含  $O_3$  0.088 g。

### 2.5 臭氧处理对粒径分布的影响

图 6 是在不同的臭氧处理时间下, 污泥的消减直径变化。从图 6 看出原污泥的  $D_{90} < 65.2 \mu\text{m}$ ,

臭氧处理时间为 10 min 时  $D_{90} < 61.89 \mu\text{m}$ , 20 min 时  $D_{90} < 56.77 \mu\text{m}$ , 30 min 时  $D_{90} < 52.65 \mu\text{m}$ , 随着通臭氧时间的增加,  $D_{90}$  明显下降, 其下降率与原污泥相比分别为 5.77%、12.93%、19.25%, 30 min 时臭氧处理的效果比 10 min 和 20 min 的处理效果更显著。表明通臭氧时间的增加, 污泥微分粒径有不同程度的改变, 更多的污泥被破坏。而污泥其它颗粒的  $D_{25}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{75}$  变化规律也与  $D_{90}$  一致。其中通臭氧 30 min 时, 污泥  $D_{25}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{75}$  的值与原污泥相比, 下降率分别为 28.7%、18.72%、34.5%。表明臭氧可以很有效地破解污泥, 使絮体颗粒分散, 降低大颗粒的数量, 增加小颗粒的数量, 同时也增加了污泥的比表面积。

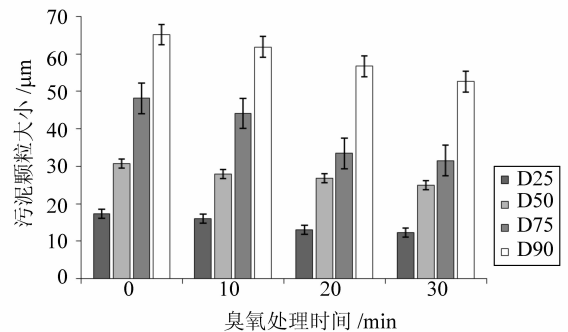


图 6 不同氧化时间下污泥粒径大小分布的影响  
Fig. 6 Effect of different oxidizing time on particle size

结合图 5 和图 6 可以知道, 臭氧利用其强氧化性, 能够大幅度破坏污泥絮体结构, 分散菌胶团, 破裂细胞, 释放絮体及细胞内的空隙水、吸附水、结合水和毛细水, 以减少污泥絮体的尺寸大小, 增加小颗粒的数量, 从而达到减量化污泥的目的。

## 3 结 论

1) 随着臭氧破解时间的增加, 污泥溶液的 pH 呈下降趋势, 这是由于污泥破解后产生一些羧酸和挥发性脂肪酸, 使溶液呈弱酸性。

(2) 臭氧的强氧化性可以使活性污泥中的微生物体内的蛋白质释放, 释放的蛋白质浓度最高约 56.3 mg/L, 尤其在臭氧投加时间为 30 min, 即液相臭氧浓度为每克 SS 中含  $O_3$  0.088 g 时, 蛋白质含量的增加较为明显, 增幅约为 4.52 倍, 30 min 后蛋白质含量缓慢增加。

(3) 随着的增加,  $UV_{254}$  逐步增加, 臭氧破解时间为 30 min 时,  $UV_{254}$  的增加斜率最大, 达到 46.21%, 说明臭氧能有效地实现污泥的减量化, 臭氧首先破坏了微生物的细胞壁和细胞膜, 使内含

物释放出来,上清液中有机物的含量增多,臭氧进而将大分子有机物质分解为小分子,从而提高了污泥可生化降解性。

(4) 从污泥镜检结果和粒径测定结果可以发现,臭氧可以促进污泥絮体的破坏,使絮体颗粒变小、变分散,减少大颗粒的数量,增加小颗粒的数量,进而使微生物细胞发生失活、死亡并溶解的现象,由此说明经臭氧处理后的污泥减量化效果明显。

(5) 综上分析,从蛋白质、 $U_{254}$ 、粒径等随臭氧浓度的变化规律可以看出,要达到臭氧减量化污泥最佳效果,在室温下当污泥初始污泥浓度为 $10.8\text{ g/L}$ ,臭氧处理时间控制在 $30\text{ min}$ 左右最好,此时臭氧浓度为每克SS中含 $O_3\ 0.088\text{ g}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 金瑞洪, NG Wun Jern. 臭氧对活性污泥特性影响研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(9): 48 - 50.
- [2] 何楚茵, 金辉, 卜淳炜, 等. 臭氧处理剩余污泥的减量化实验研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(11): 4228 - 4234.
- [3] 贾舒婷, 张栋, 赵建夫, 等. 不同预处理方法促进初沉/剩余污泥厌氧发酵产沼气研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(1): 193 - 198.
- [4] 何楚茵, 金辉, 黄宋彬, 等. 臭氧与酸碱耦合对剩余污泥的溶胞减量研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(21): 122 - 127.
- [5] 王琳, 王宝贞. 污泥减量技术[J]. 给水排水, 2000, 26(10): 28. 31.
- [6] WEEMAES M, GROOTAERD H, SIMOCNS F. Anaerobic digestion of ozonized biosolids [J]. Water Research, 2000, 34(8): 2330 - 2336.
- [7] SONG K G, CHUONGY Y K, AHNK H. Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production [J]. Desalination, 2003, 157: 353.
- [8] CUI R, JAHNH D. Nitrogen control in AO process with recirculation of solubilized excess sludge [J]. Water Res, 2004, 38(5): 1159 - 1172.
- [9] YU L. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process [J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 1 - 7.
- [10] 尹军, 王剑寒, 赵玉鑫, 等. 臭氧投量对活性污泥特性参数的影响[J]. 中国给水排水, 2009, 25(1): 18 - 21.
- [11] SCHEMINSKE A, KRULL R, HEMPEL D C. Oxidative treatment of digested sewage sludge with ozone [J]. Water Science and Technology, 2000, 42(9): 151 - 158.
- [12] EATONAD. Measuring UV-absorbing organics; a standard method [J]. JAWWA, 1995, 87(2): 86 - 90.
- [13] EDZWALD J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants control of organic material by coagulation and Floc separation process [M]. Water Science & Technology. Oxford Pergamon Press, 1993: 21 - 35.
- [14] 蒋绍阶, 刘宗源.  $UV_{254}$  作为水处理中有机物控制指标的意义 [J]. 重庆建筑大学学报, 2002, 24(2): 61 - 65.
- [15] 林星杰, 杨慧芬, 宋存义.  $UV_{254}$  在水质监测中应用的研究 [J]. 能源与环境, 2006, 25(1): 22 - 24.
- [16] YASUI H, NAKAMURA K, SAKUMA S, et al. A full scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production [J]. Wat Sci Tech, 1996, 34(3/4): 395 - 404.
- [17] 焦阳, 李军, 董文艺, 等. 臭氧对二沉池出水的氧化特性研究 [J]. 中国给水排水, 2010, 26(5): 124 - 130, 126.
- [18] 金伟, 范瑾初. 紫外吸光值 ( $UV_{254}$ ) 作为有机物替代参数的探讨 [J]. 工业水处理, 1997, 17(6): 30 - 33.