



## 污泥处理条件对臭氧破解污泥能力的影响

王 昶, 方 斌, 杨晓娇, 豆宝娟  
(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 利用臭氧强氧化性,使污泥细胞破解有机质溶出,实现活性污泥的全循环再生化处理,达到污泥“零排放”的目的.本研究改变处理条件(臭氧投加量、反应时间和空气进气量等),系统地检测反应前后污泥混合液的各项指标(总悬浮固体、挥发性悬浮固体、溶解性化学需氧量、氨氮、总磷、污泥沉降比),探讨臭氧氧化破解污泥反应的机理.由实验可知,在臭氧氧化破解污泥实验中,投加的臭氧量(相对于总悬浮固体)为 0.27 g/g,反应时间为 30 min,空气进气量为 2.0 L/min 时,破解的效果达到最佳,总悬浮固体的减少量达到 2.8 g/L. 气体流量越大破解效果越好,在空气进气量为 2.0 L/min 的条件下,臭氧氧化破解污泥实验效果最佳.随着臭氧投加量的增加,MLSS 减少速率将由慢到快,然后趋于平缓,最佳投放量为 0.25 g/g 时,总悬浮固体减少量为 1.42 g/L,SCOD 的增加量为 626 mg/L,氨氮和总磷的增加量分别为 10.7、1.068 mg/L.

**关键词:** 臭氧; 破解污泥; 污泥减排

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2012)03-0050-05

## Effect of Treatment Conditions on Cracked Sludge by Ozone

WANG Chang, FANG Bin, YANG Xiaojiao, DOU Baojuan

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** To achieve zero sludge emissions, sludge cells were broken and organic matters were dissolved by using the strong oxidizing property of ozone, so as to realize the full recycling and second biochemical treatment of activated sludge. In this study, the change of some indexes in the process of sludge ozonation, such as MLSS, MLVSS, SCOD, NH<sub>3</sub>-N, TP and SV was systematically investigated under the conditions of different ozone doses, reaction time, and air inlet flow. The mechanism of the sludge ozonation reaction was discussed according to the changes of those indexes. When the ozone dose relative to MLSS was 0.27 g/g, reaction time 30 min and the inlet flow rate was 2.0 L/min, the effect of dismissing was the best in the experiments of ozonic disintegration of waste activated sludge. The MLSS decrease was 2.8 g/L. When the inlet flow was greater, the effect of disintegration by ozonic treatment was better. In the condition of the inlet flow rate at 2.0 L/min, the effect of disintegration by ozonic treatment was best. With the increase of ozone dosage, MLSS reduction rate was slow first and then fast. Finally it leveled off. With the best ozone dose which was 0.25 g/g, MLSS reduction was 1.42 g/L; the concentration of SCOD, NH<sub>3</sub>-N and TP increased by 626 mg/L, 10.7 mg/L and 1.068 mg/L respectively.

**Key words:** ozone; cracked sludge; sludge reduction

近年来,城乡污水处理量大幅增加,污水处理厂产生的污泥也随之增长,据有关资料<sup>[1]</sup>显示:2008年全国的年污泥产量已达900万吨,折合干污泥约300~350万吨,而且,这一数字还在以每年10%的速率增加.由于污泥的特点是水分很高(一般可达

95%~98%)、体积庞大、不易处理,并且污泥无害化处理和循环利用设施也严重不足,致使大量污泥简单堆置于废弃沙坑和沙荒地,易对环境造成二次污染,社会反响强烈,污泥处理和处置面临的问题越来越紧迫,这些问题亟待解决<sup>[2]</sup>.污泥传统处置方法主要有

收稿日期: 2011-11-30; 修回日期: 2012-03-09

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2011BAC11B05)

作者简介: 王 昶(1958—),男,江苏人,教授,博士, wangc88@163.com.

卫生填埋、焚烧、污泥农用,但是都有相应的弊端. 卫生填埋可能会导致有毒有害物质渗入地下,污染地下水及周边生态环境;焚烧法设备复杂,能耗大,投资高,可产生二恶英等有毒有害气体;污泥农用处理法会引起致癌物质、重金属化合物转移到农作物中,最终使动植物慢性中毒. 污泥减量技术就是在这种情况下应运而生的. 所谓污泥减量技术,是指在保证污水处理效果的前提下,采用适当的措施使处理相同量的污水所产生的污泥量降低的各种技术. 目前各种化学、物理和生物的方法已应用于实现污泥减量技术的研究.

在众多污泥减量化技术中,臭氧氧化污泥减量技术由于其破解效率高、不产生有害副产品等特点受到越来越多的学者关注, Muller 等<sup>[3]</sup>将不同机械法与臭氧氧化法等污泥破解技术进行了比较,发现臭氧氧化能够达到最好的污泥破解效果. 而从经济的角度来看,臭氧处理污泥的费用将主要制约其工业化的进展. 从工艺的角度来看,含氮、磷化合物的细胞膜溶解释放基质的结果可能会导致随后的脱氮除磷工艺的改造. 所以为了降低污泥臭氧氧化成本,就必须追求工艺的优化以达到成本效益. 另外,污泥臭氧氧化阶段的处理条件也将显著影响能源的消耗和系统的性能. 因此,臭氧氧化破解污泥实验探讨了各种处理条件对臭氧破解污泥的固相和液相性质影响. 本文主要研究不同臭氧投加量下污泥的破解效果,探究臭氧氧化破解污泥过程中的处理条件对污泥减量化的影响,为污泥“零排放”的技术开发提供基础数据.

## 1 实验

### 1.1 污泥来源

实验所用污泥均取自天津开发区污水处理厂的 SBR 池中的活性污泥. 其外观呈棕褐色,沉降性能较好,含水率较高,经调整后的污泥质量浓度为 4.1 g/L,氨氮为 5.6 mg/L,总磷为 0.5 mg/L.

### 1.2 实验方法

臭氧氧化污泥实验分别在臭氧处理前后测溶解性化学需氧量(SCOD)、总悬浮固体(MLSS)、挥发性悬浮固体(MLVSS)、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)、总磷(TP)等指标,分析指标的变化来探讨臭氧氧化破解污泥反应的机理. 污泥破解的影响因素及具体操作方法见表 1.

### 1.3 实验装置

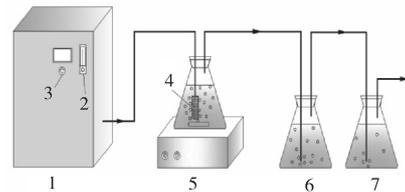
臭氧氧化活性污泥的装置如图 1 所示. 装置主要由臭氧发生器、反应瓶和臭氧尾气吸收瓶组成. 臭

氧发生器直接以空气中的氧气为产生臭氧的气源,在高压电场作用下产生臭氧(气体流量计调控空气的进气流量,臭氧质量流量计调控臭氧的产气量),臭氧通过微孔曝气头与反应器中的活性污泥接触反应,磁力搅拌器匀速转动搅拌子,带动活性污泥与臭氧充分接触反应. 破解实验中有效容积为 1 L. 反应过程中利用微孔曝气头的曝气搅拌和磁力搅拌改善布气效果以提高臭氧利用率,还可以保证污泥始终处于均匀状态. 尾气用 KI 溶液加以吸收,确保实验环境不受污染.

表 1 污泥破解的影响因素及具体操作方法

Tab. 1 Influencing factors of sludge dismissing and the methods of operation

影响因素	具体操作方法
臭氧投加量	在相同反应时间、相同的空气进气流量条件下,改变臭氧质量流量,调控臭氧投加量.
反应时间	在相同的臭氧投加量、相同的空气进气流量条件下,改变臭氧氧化作用时间.
空气进气量	在相同的臭氧投加量、相同的反应时间下,改变空气的进气流量.



1. 臭氧发生器; 2. 气体流量计; 3. 臭氧质量流量计; 4. 臭氧氧化反应瓶; 5. 磁力搅拌器; 6、7. 臭氧尾气吸收瓶

图 1 臭氧氧化污泥实验装置

Fig. 1 Sludge ozonation system

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧投加量及反应时间对污泥破解的影响

本实验研究了空气进气量为 2.0 L/min, 不同反应时间和不同的臭氧投加量对 MLSS 减少量的影响,如图 2 所示. 从图 2 中可以看出:随着臭氧投加量的增加,MLSS 减少量整体呈增大趋势,在臭氧投加量(相对于 MLSS,下同)低于 0.15 g/g,污泥的减少量变化不明显,当大于 0.15 g/g,污泥的减少量变化显著. 但当臭氧投加量超过 0.27 g/g 时,污泥的减少量增加不大,在高臭氧投加量下污泥减少量甚至出现平衡的现象. 这是因为当臭氧投加量较小时,污泥的菌落会释放一些抵抗被氧化的酶或抗氧化剂,这阻碍了臭氧对污泥的破解,所以在臭氧投加量小于 0.15 g/g,污泥的减少量会相对缓慢,当臭氧投加量

大于 0.15 g/g 时, 臭氧会克服污泥的抗氧化酶的影响, 直接氧化破解污泥中细胞的细胞壁, 使细胞的有机质溶出, 这时污泥的减少量随臭氧投加量的增加成线性增大. 随后在臭氧投加量达到 0.27 g/g 以上, 污泥的减少量趋于平缓. 原因可能是与在臭氧氧化污泥过程中发生的两步反应有关: 第一步, 臭氧的传质过程是从气相到液相; 第二步, 是溶解臭氧与活性污泥混合液的反应. 由于气体在反应装置中的停留时间是有限的, 受传质控制, 对于同样的反应时间, 随投加量的增加而增加, 但达到一定的浓度后, 由于气体在溶液中的停留时间是一定的, 也就是说臭氧向溶液中传递量也会有限.

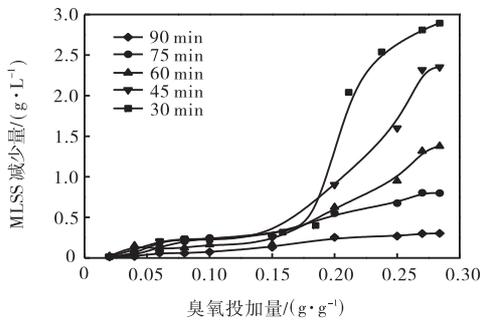


图2 各反应时间的臭氧投加量对 MLSS 减少量的影响  
Fig. 2 Effect of time and ozone dosages on MLSS reduction

针对反应时间的影响, 从实验可以得知, 在相同的臭氧投加量下, 反应时间越短, 污泥 MLSS 减少量变化越大, 臭氧氧化破解污泥的效果越好. 在相同臭氧投加量下, 作用时间为 30 min 的污泥破解效果最佳, 这是由于在相同的臭氧投加量下, 反应时间减少了, 臭氧的浓度相对增大, 臭氧气液相浓度差也随之增大, 融入液相中的臭氧越多, 与污泥混合液反应就更剧烈, 破解效果就越佳. 从而可以得出在相同臭氧投加量下, 间断高浓度投加臭氧会比连续低浓度投加臭氧破解污泥的效果要好.

图 3 为各臭氧投加量对 MLSS、MLVSS 减少量和二者比值的影响. 由图 3 可知: MLSS 和 MLVSS 的减少量大致趋势是一致的, 都会随着臭氧投加量的增大而整体呈现从缓慢增大到大幅度增大, 最后达到平衡. 而 MLVSS 与 MLSS 的比值随着臭氧氧化污泥的进行而逐渐降低, 但是变化程度不大. 随着臭氧投加量的增大, 二者的比值从开始的 0.6 下降至 0.56. MLSS 的减少主要是由于 MLVSS 的减少引起的. 臭氧氧化使微生物细胞壁裂解, 使一部分有机质从污泥中转入液相中, 同时由于臭氧的强氧化能力,

在破解微生物细胞的同时能够将污泥体内或表面吸附的一部分无机成分与污泥固相分离, 表现为 MLSS 减少量大于 MLVSS 的减少量.

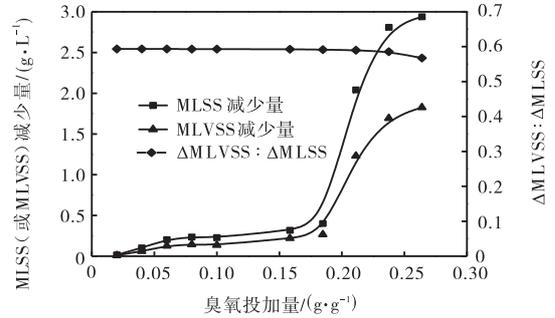


图3 臭氧投加量对 MLSS、MLVSS 减少量和  $\Delta MLVSS/\Delta MLSS$  的影响

Fig. 3 Effect of ozone dosages on  $\Delta MLSS$ ,  $\Delta MLVSS$  and  $\Delta MLVSS/\Delta MLSS$

反应时间为 30 min, 不同臭氧投加量处理后的污泥热失重曲线如图 4 所示.

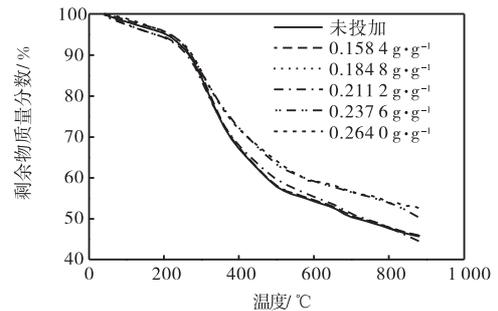


图4 10 °C/min 下各臭氧投加量处理后的污泥热失重曲线  
Fig. 4 TG curves of sludge after ozone oxidation with different ozone dosages and at the heating rate of 10 °C/min

在 105 °C 以下, 不同臭氧投加量处理后的污泥热重曲线的变化不大, 说明了臭氧的投加量对污泥的自由水和结合水的含量影响不大. 在 105 ~ 600 °C, 这一阶段是失重的主要阶段, 这阶段主要是有机物分解阶段, 大部分挥发分在这一阶段析出. 各臭氧投加量处理后的污泥失重曲线都会随着温度的增大失重幅度越来越大, 而经较大的臭氧投加量处理后的污泥失重变化较小. 这主要是由于随着臭氧的投加量的增大, 更多的臭氧直接与污泥发生接触反应, 增强了破解效果, 污泥中的有机物质会进入液相, 处理后的污泥相对有机物含量较低, 热失重曲线变化幅度相对较小. 在 600 °C 以上, 主要是矿物质与有机物的残留物分解, 当臭氧投加量增大时, 由于臭氧的强氧化作用可以将污泥体内及表面吸附的无机物质、矿物质与固

相分离,所以在 600 °C 以上,臭氧投加量大的污泥失重曲线变化较缓。

## 2.2 空气进气量对臭氧破解污泥的影响

### 2.2.1 对污泥固相性质的影响

在相同的反应时间条件下,空气进气量对各臭氧投加量破解污泥的影响如图 5 所示. 实验污泥质量浓度为 5.5 g/L, 实验时间为 15 min. 由实验可知,3 组曲线都随臭氧投加量的增大而呈现整体上升趋势,但是在进气量为 2 L/min 的处理条件下 MLSS 的减少量明显大于进气量为 1 L/min 的处理条件下 MLSS 减少量,而进气量为 0.5 L/min 的条件下 MLSS 减少量最小,并且随着臭氧投加量的增大,与前两者之间的差值越来越大. 显然,进气量是影响臭氧传质的最重要的因素,比表面积(即每单位液体体积与气体接触面积)会随流量的增大而增大,从而增加了臭氧和污泥接触的机会,改善了臭氧从气相到液相的传质,增强污泥破解效果,这一结果与 Zhou 等<sup>[4]</sup>的结果相似。

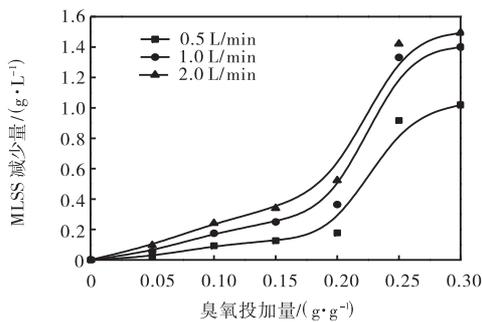


图 5 在不同进气量下臭氧投加量对 MLSS 减少量的影响  
Fig. 5 Effect of different inlet flow and ozone dosages on MLSS reduction

在 3 组不同的进气流量条件下,具有相同的臭氧投加量但进气量不同会对破解污泥有显著的影响. 在进气量为 0.5 L/min 的条件下,最佳的臭氧投加量是 0.25 g/g, 对应的 MLSS 的减少量是 0.92 g/L. 在相对进气量较高的 1.0 L/min 和 2.0 L/min 两组实验中,最佳臭氧投加量与 0.5 L/min 条件下的最佳投加量一致,最佳值都为 0.25 g/g,但是 MLSS 的减少量随着进气流量的增加而增大. 在进气量为 2.0 L/min, 投加量为 0.25 g/g 条件下, MLSS 的减少量为 1.42 g/L, 比在 0.5 L/min 条件下 MLSS 减少量增加了 54.94%. 这主要有以下两方面的原因:一是气体流量的增大产生了更多的气泡,从而增加了污泥混合液与臭氧气体的接触面积,改善了臭氧从气相到液相的传质,增大了臭氧氧化破解污泥的机会,提高了臭氧破

解污泥的效率;二是随着进气量的增大,大量的气泡产生,具有更强的搅拌作用,使整个反应器中的污泥混合液与臭氧不断地混合,消除了死角的问题,增强了臭氧对污泥的氧化破解。

### 2.2.2 对污泥液相性质的影响

臭氧具有强杀伤力,它能够渗入细胞壁从而破坏细菌有机体链状结构导致细菌的死亡,使细胞破解,有机物质释放到混合液中,而这些自产底物可重新被用于生物代谢,这样部分有机碳的重复使用将会导致污泥产量的减少,实现污泥的“零排放”. 而随着细胞的破解,污泥细胞中的氨氮和总磷也随之释放到混合液中. 因此,在初始污泥被臭氧氧化的过程中,通过测定 SCOD、NH<sub>3</sub>-N 和 TP 浓度的增加来探讨臭氧氧化破解污泥的影响。

在相同的反应时间,不同的进气量对各臭氧投加量破解污泥液相中 SCOD 的影响如图 6 所示。

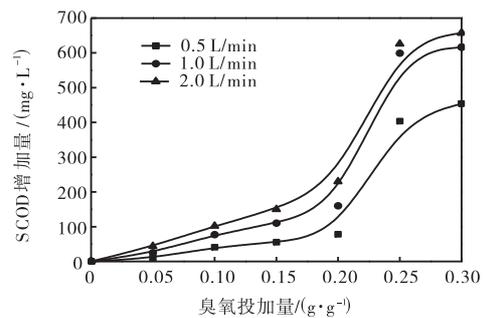


图 6 不同进气量下臭氧投加量对 SCOD 的影响

Fig. 6 Effect of different inlet flow and ozone dosages on SCOD

3 组实验中,液相中 SCOD 浓度随着臭氧投加量的增大而增大,但是在 2 L/min 条件下,液相 SCOD 增溶效果会优于进气量为 1 L/min 和 0.5 L/min 条件下 SCOD 增溶的效果. 在最佳臭氧投加量 0.25 g/g 时,在进气量为 2、1、0.5 L/min 3 组实验中,液相中 SCOD 增加量分别为 626、599、403.7 mg/L. 这也验证了增大了进气量,增大了反应接触的比表面积,增强了臭氧传质的可能性,而这种作用在臭氧投加量较大时,效果更加明显. 这表明了进气量对臭氧破解污泥有显著的影响。

在相同的反应时间、不同进气量条件下,污泥中的氨氮含量随臭氧投加量变化如图 7 所示. 由于臭氧对污泥的破解作用,使得微生物所含有机氮会随胞内物质释放进入液相. 但有机含氮化合物增溶与氨氮浓度的增加之间存在关系. 在臭氧投加量低时,有机物便发生了随着污泥的破解进入液相,而在大量的

氨氮被释放之前, 存在一个臭氧投加量的阈值 0.15 g/g. 众所周知, 臭氧可以通过打断长链的聚合物变成短链的物质来改变有机物的结构. 当投加量大于 0.15 g/g 时, 氨氮的浓度会有显著提高, 而这个投加量就是让蛋白质达到分解, 氨氮的释放所需的最小量. 氨氮的浓度会随投加量的增多而增大.

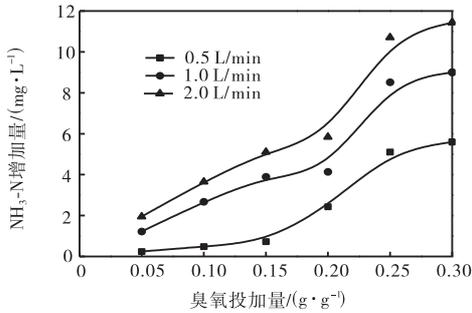


图7 不同进气量下臭氧投加量对氨氮的影响

Fig. 7 Effect of different inlet flow and ozone dosages on NH<sub>3</sub>-N

可以发现氨氮浓度的增量没有最大值, 这说明当臭氧投加量大于阈值时, 释放氨反应速率比 SCOD 增溶的反应速率快. Lin 等<sup>[5]</sup>在 1996 年得到这样的结论, 臭氧氧化工艺可以有效地氧化硝酸盐、亚硝酸盐, 但其氧化氨的能力却远远不那么有效. 在本研究中, 氨氮的浓度没有急速的降低, 也说明了臭氧对氨的氧化力并不是很显著.

当投加量不变, 进气量增大时, 氨氮的浓度会随之变大. 这主要是由于进气量的增大改善了臭氧从气相到液相的传质, 从而提高了臭氧破解污泥的效果, 因此得到了氨氮更高程度的释放. 在进气量为 2、1、0.5 L/min 3 组实验中, 液相中氨氮的最大增溶量分别为 10.71、8.52、5.11 mg/L.

在不同的进气量条件下, 各臭氧投加量对总磷的影响如图 8 所示. 在进气量为 2、1、0.5 L/min 3 组实验中, 液相中总磷的最大增溶量分别为 1.17、1.15、0.89 mg/L. 液相中总磷的增加量是由于臭氧破解污泥导致含磷物质的释放. 进气量大(2 L/min), 可以增大臭氧与活性污泥接触的比表面积, 促进污泥的破解; 而进气量小(0.5 L/min), 相对臭氧的浓度会增大, 增大了气液两相之间的浓度差, 促进了溶解臭氧的增加, 进而促进污泥的破解. 进气量大的总磷的释放大, 对破解污泥处理的效果好. 因此进气量比臭氧的浓度对臭氧氧化破解污泥的作用明显.

污泥絮体微生物在臭氧的作用下发生自溶. 一方面使絮体及细胞内空隙水、毛细水、吸附水和结合

水被释放出来, 使得絮体尺寸变小、密度提高, 沉降性能得到很大提高; 另一方面, 在臭氧的作用下, 无机物质量所占污泥质量的比率上升, 更易于污泥聚集, 提高了沉降性能. 在相同的反应时间、不同进流量条件下, 各臭氧投加量对污泥沉降比(SV)的影响如图 9 所示.

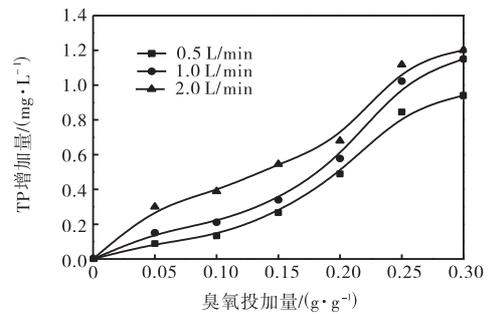


图8 在不同进气量下臭氧投加量对总磷的影响

Fig. 8 Effect of different inlet flow and ozone dosages on TP

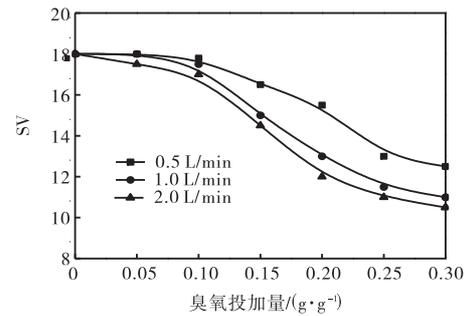


图9 在不同进气量下臭氧投加量对 SV 的影响

Fig. 9 Effect of different inlet flow and ozone dosages on SV

在臭氧投加量小于 0.1 g/g 时, 在进气量 2 L/min 的条件下 SV 值略小于在进气量 1 L/min 和 0.5 L/min 条件下的 SV 值, 但是差值不明显; 在臭氧投加量大于 0.10 g/g 时, 在进气量为 2、1、0.5 L/min 的实验中, 3 组 SV 的差值显著增大; 臭氧投加量大于 0.25 g/g 时, 不同进气量下的 SV 值都逐渐稳定, 而之间的差值达到最大. 这显示了增大流量增加反应比表面积, 改善了臭氧破解污泥的能力, 使细胞内部水释放, 污泥絮体密度增大, 提高了沉降性能.

从实验结果可知, 经臭氧破解后的污水其氨氮浓度基本在一般生活污水的范围, 对连续处理的工艺过程没有太大影响. 但污水中由于磷含量的增加会直接影响出水指标, 需要对磷回收的技术开发. 这样, 既可以实现磷的回收, 又可以达到水质的排放指标, 这将是今后一个很重要的研究课题.

(下转第 59 页)