

臭氧对活性污泥性状的影响*

万金保^{1, 2} 吴声东^{1, 2*, *} 王 嵘¹ 曾海燕¹

(1 南昌大学环境科学与工程学院, 南昌, 330031; 2 教育部鄱阳湖湖泊生态与生物资源利用重点实验室, 南昌, 330027)

摘 要 分别在臭氧浓度为 31. 50、31. 96、32. 23、33. 89、36. 65、39. 33 和 40. 25 mg · L⁻¹ 下, 考察污泥混合液 MLSS、MLVSS 和 pH 值及上清液 SCOD、TN、NH₃-N 和 TP 等随臭氧作用时间的变化. 结果表明: 臭氧对污泥混合液中的溶解性固体 (DS) 具有氧化作用, 能有效破解微生物絮体、细胞壁和细胞膜等, 使微生物体内有机质溶出, 溶出物能被微生物作为底物重新利用. 本实验中, MLSS 和 MLVSS 降低最大量分别为 1250 mg · L⁻¹ 和 465 mg · L⁻¹, SCOD 增加最大量为 250. 3 mg · L⁻¹. 另外, 根据混合液各性状的变化规律分析了臭氧氧化污泥的机理.

关键词 活性污泥, 臭氧, 污泥减量.

在污泥的臭氧氧化过程中, 臭氧作用于细胞壁和细胞膜, 使其构成成分受损导致新陈代谢障碍; 臭氧继续渗透, 穿透膜而破坏膜内脂蛋白和脂多糖, 改变细胞的通透性, 导致细胞溶解、死亡; 同时, 臭氧能氧化污泥中不容易水解的大分子物质^[1], 因此, 臭氧可大大提高污泥的可生化性. 另一方面, 在污泥臭氧氧化过程中, 约有 1/3 的污泥被臭氧直接氧化成 CO₂、NO₃⁻ 和 H₂O 等无机物, 也使得污泥减量^[2-4]. 但是, 臭氧氧化污泥减量技术的关键是提高臭氧对污泥生化性提高的贡献率, 其本质还是在于活性污泥系统对臭氧氧化污泥的生物降解, 以达到整个污水处理系统向外排放的剩余污泥量最小. 因此, 研究臭氧氧化污泥性状是臭氧氧化污泥减量技术可行性推广的理论前提.

本实验对臭氧氧化污泥性状进行了较为系统的实验研究, 通过各指标的变化规律分析了臭氧与活性污泥的反应机理.

1 实验部分

1. 1 实验材料

污泥取自南昌市某污水处理厂氧化沟, 在曝气生物反应器中以人工配制的生活污水 (人工配制的生活污水以葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾为营养物质, 根据 BOD₅:N:P= 100: 5: 1 确定各营养源的投加量, COD 约为 200—500 mg · L⁻¹, 适当补充微量元素) 进行驯化, 连续运行 20 d, 测试各指标均正常后, 取反应器中的污泥进行实验.

1. 2 实验方法

同时取 350 mL 曝气生物反应器中混合均匀的污泥 7 份, 尽量使污泥浓度一样, 分别充入 0 min、5 min、10 min、15 min、20 min、25 min 和 30 min 臭氧, 以测试在同一浓度下臭氧对污泥破解随反应时间的变化规律, 在不同臭氧浓度 (31. 50 mg · L⁻¹, 31. 96 mg · L⁻¹, 32. 23 mg · L⁻¹, 33. 89 mg · L⁻¹, 36. 65 mg · L⁻¹, 39. 33 mg · L⁻¹, 40. 25 mg · L⁻¹) 下, 分别进行相同的实验.

本实验测定的指标有: MLSS、MLVSS、SCOD、TN、NH₃-N、TP 和 pH 值等. O₃ 浓度采用碘量滴定法测定; pH 值采用 431 型 pH 计测定; 取待测污泥混合液在转速为 4500 r · min⁻¹ 下离心 40 min, 测定上清液 COD; 其余各指标均采用标准测试方法 (参见《水和废水监测分析方法》第四版). 其中 TN、NH₃-N 和 TP 取污泥混合液过滤后的上清液进行测定.

2008 年 5 月 6 日收稿 .

* 国家科技支撑计划课题 (2007BAB23C02) 资助. * * 通讯联系人, E-mail: wsd10162003@ yahoo. com. cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 结果与讨论

2.1 MLSS、MLVSS和SCOD的变化

污泥混合液的MLSS和MLVSS在充入臭氧后均有降低的趋势，结果如图1所示，这是因为臭氧能够氧化分解污泥混合液中的有机物，致使污泥浓度降低。但在臭氧浓度为 $31.50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 前20min的作用过程中，MLSS和MLVSS的变化均不明显，这说明有少量的臭氧被水中的溶解性有机物所消耗，当臭氧浓度不断增加时，MLSS随着臭氧作用时间的增加而减小，只有两个点微量增加，这可能是由于取样过程的不慎造成原始MLSS不同所引起的；而MLVSS则随着臭氧浓度和时间的变化出现了先小幅度变小后再变大而最终变小的现象。随着臭氧作用时间的增加，臭氧氧化水中溶解性的有机物，所以表现为MLSS和MLVSS都变小，而且，相比于SS，VSS更能与臭氧发生反应，所以MLVSS的变少量大于MLSS的变少量；当臭氧不断提高浓度和延长作用时间时，臭氧氧化破解混合污泥中的微生物，使得其体内的有机物释出，形成了VSS和溶解性有机物。所以，MLVSS出现升高的情况；但当臭氧浓度进一步提高和作用时间进一步延长，VSS被直接矿化为无机物而致使MLVSS降低。

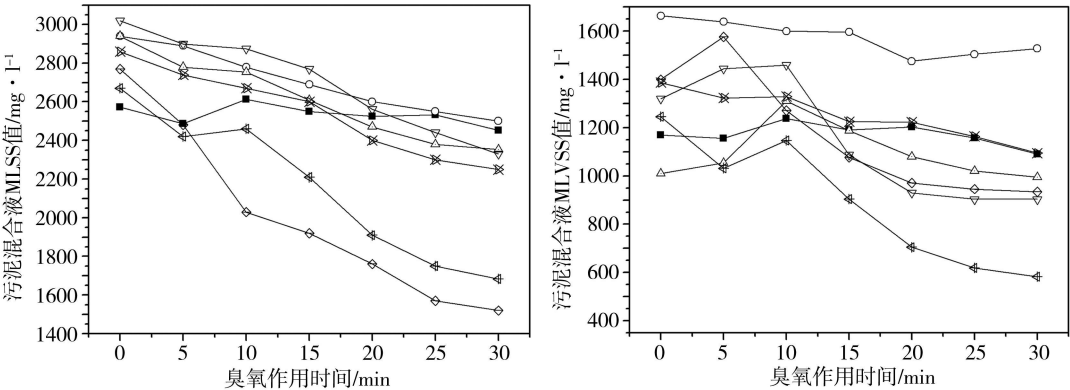


图 1 不同臭氧浓度下，MLSS和MLVSS随作用时间的变化

■- $31.50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ○- $31.96\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ △- $32.23\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ▽- $33.89\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ◆- $36.65\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ✕- $39.33\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ◇- $40.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Fig 1 The change of MLSS and MLVSS by time in different ozone concentration

臭氧在破解微生物细胞的同时，也存在臭氧矿化微生物释放出有机物和水体中的还原性物质，只是两种反应的主次取决于反应物的相对浓度和对臭氧的结合能力。图2为污泥混合液中SCOD在不同臭氧浓度下，随作用时间的变化规律。

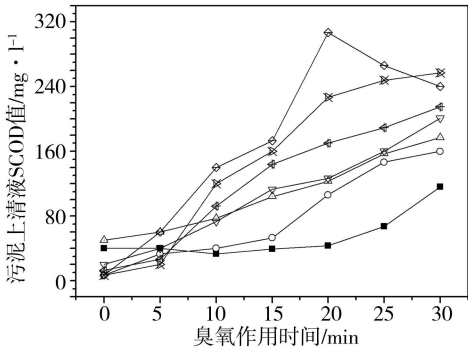


图 2 不同臭氧浓度下，SCOD值随作用时间的变化

■- $31.50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ○- $31.96\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ △- $32.23\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ▽- $33.89\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ◆- $36.65\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ✕- $39.33\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ◇- $40.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Fig 2 The change of SCOD by time in different ozone concentration

从图 2 可以看出，在臭氧浓度为 $31.50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时，前 20min 的臭氧氧化过程中，SCOD 无明显变化，这是因为污泥中含有少量的还原性物质会消耗掉一部分臭氧，而且微生物能释放抗氧化酶或抗氧化剂以保护自身^[5]，投加的臭氧首先要克服这部分抗氧化剂的作用。本实验还发现，污泥混合液的 SCOD(即臭氧氧化前的 SCOD)也对污泥臭氧氧化过程中 SCOD 的变化产生影响，特别是在臭氧浓度小，作用时间短的情况下，在臭氧浓度为 $31.50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时，前 10min 的作用过程中 SCOD 出现下降的现象，这说明臭氧将污泥混合液中原有的 SCOD 氧化，这与 SS 和 VSS 的变化理论相吻合，而臭氧浓度增大的情况下，该现象不再明显，这可能是因为臭氧破解微生物释放出的 SCOD 大于被臭氧氧化消耗掉的 SCOD。

在臭氧浓度和作用时间增加的情况下，SCOD 显著升高。在臭氧浓度为 $40.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时，SCOD 从开始的 $7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 增加至 $306.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ，增加了 43 倍，但是随着作用时间的增加，SCOD 又出现了下降的现象，这是因为过剩的臭氧将污泥混合液中的有机物直接矿化为无机物^[6]。在其它几个臭氧浓度下，也有相同的现象，只不过是过剩的臭氧只是局部的，所以混合液中的 SCOD 只是增加速度变缓，总体还是表现为增加，而且随着臭氧浓度的增加 SCOD 增速变缓愈明显。

由此可以初步确定臭氧的投加浓度在 $32.23\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ， $33.89\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $36.65\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时比较合理，过低效率太低，过高利用率也会下降。充臭氧的时间要根据实际处理的污泥量进行确定。

2.2 NH₃-N 和 TN 的变化

图 3 为污泥上清液中 NH₃-N 和 TN 随作用时间的变化。由图 3 可知，在不同臭氧浓度下，TN 同 SCOD 有相似的规律。在臭氧浓度为 $31.50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $31.96\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时，污泥上清液中的 TN 基本保持不变，这是因为 TN 的变化主要来源于微生物释放的有机氮，而微生物细胞的破解是在混合液中还原性物质被消耗和菌胶团絮体结构被破坏的前提下进行的。而 TN 在低臭氧浓度的作用下，也存在一定的波动，其原因一是臭氧氧化部分有机氮为 N₂，使得 TN 变小；二是被臭氧破解的污泥絮体的固液接触面积增大，在瞬时具有很强的吸附作用^[7]，吸附了污水中的有机氮和无机氮。

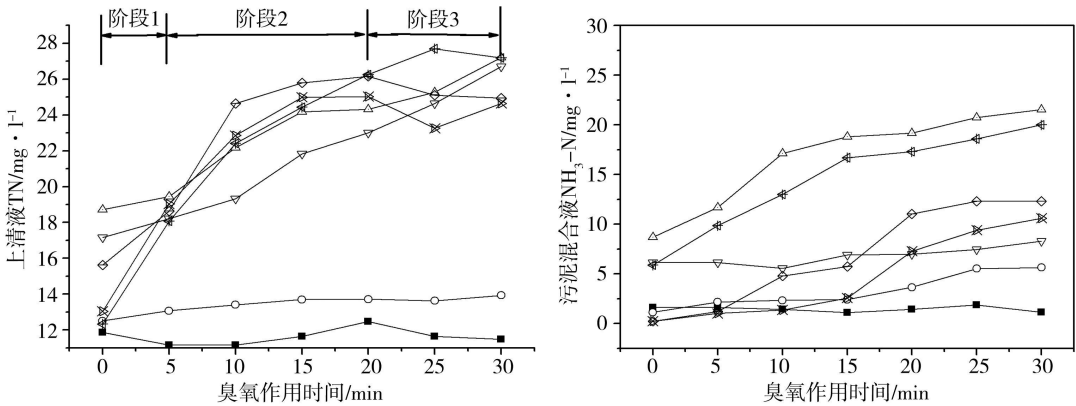


图 3 不同臭氧浓度下，NH₃-N 和 TN 随作用时间的变化

■-31.50mg·l⁻¹ ○-31.96mg·l⁻¹ △-32.23mg·l⁻¹ ▽-33.89mg·l⁻¹ ◆-36.65mg·l⁻¹ ✱-39.33mg·l⁻¹ ◇-40.25mg·l⁻¹

Fig 3 The change of NH₃-N and TN by time in different ozone concentration

由图 3 还可以看出，在臭氧浓度不断增加时，TN 的变化可分为三个主要阶段：
阶段 1 混合液中的 TN 浓度随着作用时间的增加迅速升高。细胞体内的蛋白质和核酸等释出后，一部分以有机氮的形式存在液相中，一部分被臭氧氧化成无机氮或进入液相或以 N₂ 和 NH₃ 形式逸出^[8]。此阶段以细胞体内物质的溶出为主要过程。
阶段 2 混合液中 TN 的增加速度减缓，但是总量还在继续增加。随着蛋白质和核酸的不断释出，混合液中的蛋白质等含量也升高，而蛋白质很容易被臭氧氧化，Scheminski 的研究表明，蛋白质与臭氧的反应速率较大，进入液相的蛋白质很容易被臭氧氧化^[1]。此阶段存在细胞物质的溶出和蛋白质等的氧化两个主要反应，但是细胞物质溶出速度大于蛋白质等的氧化速度，所以 TN 继续增加。

阶段 3 随着臭氧的继续充入, 混合液中的 TN 出现下降的现象. 这个阶段从细胞中溶出的大量有机氮被氧化为无机氮或 N_2 和 NH_3 等, 所以 NH_3-N 在整个污泥臭氧化过程中都保持上升的趋势.

根据活性污泥的经验分子式 $C_5H_7O_2N$, VSS 的减少和有机氮的增加具有一定的对应关系 (表 1), 由表 1 可知, TN 的实际增加量大大小于根据 VSS 变化所得出的理论有机氮增加量.

表 1 Δ 有机氮_{理论}与 $\Delta TN_{实际}$ 的对应关系
Table 1 The variation relations between organic nitrogen and total nitrogen

臭氧浓度 / $mg \cdot l^{-1}$	ΔVSS	Δ 有机氮 _{理论}	$\Delta TN_{实际}$	Δ 有机氮 _{理论} - $\Delta TN_{实际}$
31.96	136	16.8	1.42	15.38
38.89	416	51.5	9.54	41.96
36.65	663	82	14.85	67.15
39.33	292	36.2	11.6	24.6
40.25	465	57.6	9.32	48.28

2.3 TP和 pH 值的变化

O_3 氧化污泥过程中, P 随着微生物细胞的破解而释放出来. 因此, TP 的变化与细胞的溶胞过程协同, 其变化速率也是逐步增大然后趋于平缓, 结果见图 4

在臭氧作用过程中, pH 值随臭氧的作用而降低, 结果见图 5. 混合液呈弱酸性, 这是因为臭氧溶解了污泥混合液中的微生物, 形成挥发性脂肪酸 (VFA) [9], 根据微生物生存环境理论可知, 大多数微生物适合生存环境的 pH 值为 6—8. 但在 pH 4—9 的环境下, 微生物也能生存. 结合本实验的结果可知, 尽管臭氧氧化过程中会使污泥呈酸性, 但对微生物的生存环境不会造成太大的影响, 这为基于隐性生长的污泥减量技术提供了基本保障.

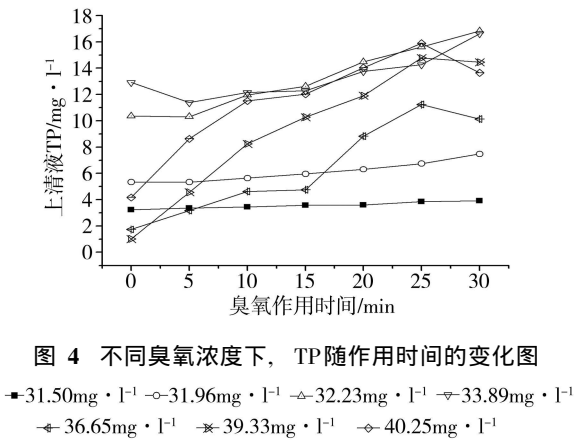


图 4 不同臭氧浓度下, TP 随作用时间的变化图

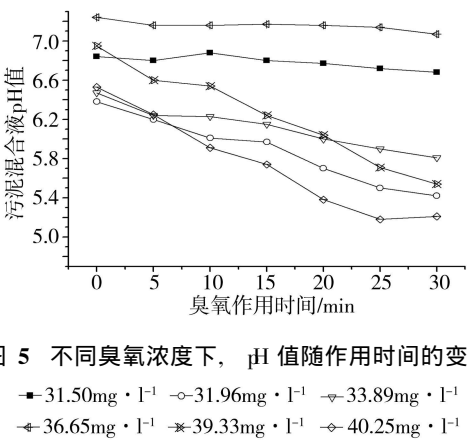


图 5 不同臭氧浓度下, pH 值随作用时间的变化

Fig 4 The change of TP by time in different ozone concentration

Fig 5 The change of pH by time in different ozone concentration

2.4 污泥臭氧氧化的机理分析

臭氧进入污泥混合液的过程中, 不断从气相向液相中扩散. 在扩散过程中, 臭氧先氧化废水中的溶解性有机物, 然后再氧化未被微生物吸附的悬浮物, 而接下来才是破解微生物絮体结构, 进而氧化微生物细胞的细胞壁和细胞膜等, 使胞内物质释出, 释出的胞内物质进入废水中, 微生物细胞与臭氧的反应能力大于细胞释出物与臭氧的反应能力. 其原因比较复杂, 没有统一的解释. 我们认为:

其一, 臭氧在水中本身就存在一个生成羟基的过程, 而这个过程是臭氧在水中的溶解度基本饱和后才能较快的发生, 也就是这个反应的发生需要一定的作用时间.

其二, 臭氧与污泥混合的反应存在两个主要反应: 直接反应和间接反应. 直接反应是来源于臭氧分解出的 O 原子的强氧化性, 而这种氧化反应的发生更倾向于水中的溶解性有机物; 间接反应则来源于臭氧生成的羟基的强氧化性. 这种氧化反应占臭氧在水中氧化能力的主导, 且羟基的氧化性具有

更强的选择性，倾向于高分子有机化合物（细胞构成物）。

3 结论

在臭氧浓度为 $40.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的作用过程中，SCOD 从开始的 $7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $306.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，增长了 43 倍；TN 和 TP 等指标也出现了相应的变化。

臭氧氧化污泥的过程中，与细胞进行反应时，并非使细菌成分无机化，而主要是使菌体外的多糖类及细胞壁成分转化为更容易生物降解的分子。因此，臭氧氧化污泥使得污泥减量的主要原理还是在于臭氧的溶胞作用，强化隐性生长。

参 考 文 献

[1] Scheninske A, Knull R, Hampel D C. Oxidative Treatment of Digested Sewage Sludge with Ozone [J] . *Wat. Sci. Tech.*, 2000, **42** (9) : 151—158

[2] Ahn K H, Park K Y, Maeng S K et al., Ozonation of Wastewater Sludge for Reduction and Recycling [J] . *Wat. Sci. Tech.*, 2002, **46** (10) : 71—77

[3] Kamiya T, Hirotsuji J. New Combined System of Biological Process Intermittent Ozonation for Advanced Wastewater Treatment [J] . *Wat. Sci. Tech.*, 1998, **38** (8—9) : 145—153

[4] Deleris S, Paul E, Audin JM et al., Effect of Ozonation on Activated Sludge Solubilization and Mineralization [J] . *Ozone Science and Engineering*, 2000, **22** (5) : 473—486

[5] Dziurka M A, Salhi M, Leroy P et al., Variations of Respiratory Activity and Glutathione in Activated Sludges Exposed to Low Ozone Doses [J] . *Water Research*, 2005, **39**: 2591—2598

[6] Wempe M, Grootaerd H, Smijones F. Anaerobic Digestion of Ozonized Biosolids [J] . *Water Research*, 2000, **34** (8) : 2330—2336

[7] 丁文川, 龙腾锐, 许龙等, 低强度超声波处理对剩余污泥的影响 [J] . 重庆建筑大学学报, 2006, **28** (3) : 74—77

[8] 汪启光. 污泥臭氧破解及其减量的机理与效能研究 [D]. 浙江大学, 2006

[9] Song K G, Chuong Y K, Ahn K H, Performance of Membrane Bioreactor System with Sludge Ozonation Process for Minimization of Excess Sludge Production [J] . *Desalination*, 2003, **157**: 353—359

EFFECTS OF OZONE TREATMENT ON ACTIVATED
SLUDGE CHARACTERS

WAN Jin-bao^{1, 2} WU Sheng-dong^{1, 2} WANG Rong¹ ZENG Hai-yan¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China

2 The Key Laboratory of Poyang Lake Ecology and Bio-Resource Utilization, Ministry of Education, Nanchang 330027, China)

ABSTRACT

The experiment was operated to investigate the effects of ozone treatment on activated sludge characters, which inspected the variation of MLSS, MLVSS, SCOD, TN, $\text{NH}_3\text{-N}$, TP and pH by ozonation time at different ozone concentration: $31.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $31.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $32.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $33.89\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $36.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $39.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $40.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The results showed that ozone is a strong oxidant which can oxidize the DS of activated sludge, disintegrate zoogloea, cell wall and cell membrane causing the SCOD to increase because of microorganism dissolution. The sludge mixture can be easily used by microbe if return back to aeration tank, therefore, the production of the activated sludge process will reduce by improving the cryptic growth. We also found that the MLSS, MLVSS decrease mostly by $1250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $465\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at distinction, and SCOD increase mostly by $250.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The mechanism of sludge ozonation is analyzed furthermore according to the experiment.

Keywords activated sludge, ozonation, sludge reduction.