

超声波-高锰酸钾耦合工艺 对污泥破解效果的研究

艾乐仙¹, 邓 风^{1*}, 胡潇鹏¹, 余谱颖¹, 张效华², 黄思琦³

(1.南京工业大学环境学院,江苏南京210000;2.南京工业大学城建学院,江苏南京210000;
3.江苏省环境科学研究院,江苏南京210036)

摘要:采用超声波、超声波-高锰酸钾耦合工艺预处理剩余污泥。通过对比破解前后污泥上清液中混合液挥发性悬浮固体浓度/混合液悬浮固体浓度(MLVSS/MLSS)、污泥体积指数(SVI)、污泥破解率(DD)、溶解性蛋白质质量浓度、溶解性多糖质量浓度、含固率等变化,考察超声波、超声波-高锰酸钾(KMnO₄)耦合工艺对污泥破解以及污泥特性的影响。结果表明,超声波单独处理最佳处理条件为:声能密度为2.0 kW/L,反应时间为20 min。此时,污泥的DD、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度分别可达18.41%、180.21 mg/L、185.88 mg/L,同时污泥破解后含固率可达6.2%,污泥的离心脱水性能得到改善。KMnO₄-超声耦合工艺可进一步促进剩余污泥破解。破解效果影响因素的主次顺序为声能密度>反应时间>KMnO₄投加量。因此,确定的最佳声能密度为2.4 kW/L,最佳反应时间为25 min,最佳KMnO₄投加量为2 200 mg/L。此时污泥上清液中蛋白质、多糖的质量浓度分别可达295.56、361.27 mg/L;粒径和电泳结果与此匹配。

关键词:城市剩余污泥;超声波;超声波-KMnO₄;破解;单独或联合作用

中图分类号:TU992.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.038

Study on effect of ultrasonic-KMnO₄ coupling process on decomposition of sludge

AI Le-xian¹, DENG Feng^{1*}, HU Xiao-peng¹, SHE Pu-ying¹, ZHANG Xiao-hua², HUANG Si-qi³

(1.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China;

2.College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China;

3.Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China)

Abstract: Municipal excess sludge is treated respectively by ultrasonic method and the coupling process of ultrasonic and KMnO₄. The influences of ultrasonic method and the coupling process on the disintegration and characteristics of sludge are investigated by comparing the variations of mixture volatile suspension solid concentration/mixture suspension solid concentration (MLVSS/MLSS), sludge volume index (SVI), disintegration rate of sludge (DD), concentration of soluble protein, concentration of soluble polysaccharide and content of solids before and after disintegration. The optimal conditions for ultrasonic treatment alone are obtained as follows: the sound energy density is 2.0 kW·L⁻¹ and reaction time is 20 min. Under these conditions, DD, concentrations of protein and polysaccharide in sludge can reach 18.41%, 180.21 mg·L⁻¹ and 185.88 mg·L⁻¹ respectively, the content rate of solid in sludge after disintegration can reach 6.2% and the centrifugal dehydration performance of sludge can be improved. The KMnO₄-ultrasonic coupling process can further promote the disintegration of excess sludge. The order of the factors affecting the disintegration effect is as follows: the sound energy density > reaction time > KMnO₄ dosage. Therefore, the best sound energy density determined in this experiment is 2.4 kW·L⁻¹, the best reaction time is 25 min and the best dosage of KMnO₄ is 2 200 mg·L⁻¹. Under these conditions, the concentrations of protein and polysaccharide in sludge can reach 295.56 mg·L⁻¹ and 361.27 mg·L⁻¹ respectively, which matches well with the analysis results of particle size and electron microscopy.

Key words: municipal excess sludge; ultrasonic; ultrasonic-KMnO₄; disintegration; individual or combined effect

近年来,我国工业快速发展,城市化水平日新月异,人们对水资源的需求与日俱增,经济快速发展的同时也给环境带来巨大的挑战。至2016年11月,我国已建成城镇污水处理厂约3 830座,日处理污水量达1.67亿t,产生的剩余污泥已达到3 200万t/a^[1]。为解决日益突出的环境问题,2015年我国颁布并实施了“水十条”,对污泥处理处置提出更严格的要求,同时也指出了污泥处理处置的未来发

展方向^[2]。剩余污泥中含有大量的有机质、腐殖质,同时依附大量病原菌、寄生虫以及难降解的有毒有害物质。《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》中指出:要提高污泥减量化技术、安全处置以及资源化利用^[3]。为了实现污泥资源化利用,污泥破解是有效的途径之一。目前常用的污泥破解方法有超声波、Fenton、酸碱处理、热处理、超声波-Fenton联用等。

收稿日期:2018-07-04;修回日期:2019-01-09

作者简介:艾乐仙(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为生活污水处理及城市污泥资源化利用,305393416@qq.com;邓风(1970-),女,博士,教授,主要研究方向为水污染控制及污泥资源化利用,通讯联系人,dengf99@126.com。

超声波法破解污泥的主要机理是空化作用、热解以及自由基氧化作用^[4]。超声波启动时产生的空化作用能形成强大的剪切力,导致污泥絮体破坏以及大分子物质断链,能氧化降解污泥中的大分子物质。同时,超声波还具有加热作用,有利于有机物的溶解,主要影响因素有频率、时间、声能密度等^[5]。Tiehm 等^[6]研究了频率为 41~3217 kHz 的超声波,在相同的声强(1.8 W/cm²)作用下,处理相同的污泥 4 h 后,污泥的变化情况。结果表明,随着超声波频率的不断升高,污泥的破解效果不断降低。高锰酸钾(KMnO₄)可以通过氧化胞外聚合物破坏污泥絮体结构,进而氧化菌体细胞壁中的脂质、糖类成分,使得细胞壁破裂,胞内物质流出,KMnO₄ 还可以将释放出的胞内大分子物质氧化成小分子物质^[7-8]。

目前,国内外破解污泥常用的耦合方法为酸碱法与热解法耦合、酸碱法与物理法耦合、物理化学法与生物法耦合等^[9-10]。对于 KMnO₄-超声波联用对污泥破解的研究却鲜有报道。笔者以城市剩余污泥为研究对象,通过破解后的污泥上清液中溶解性物质和污泥粒度的变化,考察 KMnO₄-超声波联用技术对剩余污泥破解及污泥特性的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验中所使用的剩余污泥取自南京某污水处理厂二沉池。该污水处理厂采用好氧-厌氧-沉淀处理工艺,处理规模为 26 万 m³/d,将取到的剩余污泥自然浓缩 12 h 后于 4℃ 保存待用。为防止微生物变性失活,样品储存时间不超过 48 h,剩余污泥的各项性能如表 1 所示。

表 1 剩余污泥基本性质

项目	平均值	误差
pH	7.01	0.3
温度/℃	20	4.0
TS/(g·L ⁻¹)	13.25	1.2
VS/(g·L ⁻¹)	8.12	1.2
TCOD/(mg·L ⁻¹)	8050	300
SCOD/(mg·L ⁻¹)	110	30
ρ(蛋白质)/(mg·L ⁻¹)	4.58	2
ρ(多糖)/(mg·L ⁻¹)	8.2	1.5

1.2 实验方法

1.2.1 超声波单独处理

在 6 个 250 mL 的烧杯中分别装入 150 mL 的剩

余污泥,用保鲜膜密封,分别置于声能密度为 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 kW/L 下低频(25 Hz)破解 15 min,以考察不同声能密度对污泥破解及污泥特性的影响;测定污泥上清液中的 SV₃₀、MLSS、MLVSS、SCOD、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度及破解后污泥的粒度和微结构。

1.2.2 KMnO₄ 与超声波联合处理

在 6 个 250 mL 的烧杯中分别装入 150 mL 的剩余污泥,加入一定量的 KMnO₄,置于磁力搅拌器上慢速搅拌 5 min,然后用保鲜膜密封,置于超声波反应器中反应;冷却后取样分析,测定污泥上清液中的 SV₃₀、MLSS、MLVSS、SCOD、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度及破解后污泥的粒度和微结构。

1.3 实验分析

经处理的剩余污泥混合液,以 6 000 r/min 离心 15 min 后,用 0.45 μm 滤膜进行抽滤,取滤液测定上述指标。剩余污泥的大部分特性均通过国标方法进行检测分析,其中 MLSS、MLVSS、含固率测定采用重量法;SCOD 测定采用重铬酸钾法;蛋白质质量浓度的测定采用 Lowry-Folin 法;多糖质量浓度的测定采用苯酚-硫酸法;污泥粒度的测定采用激光粒度分析仪(马尔文 2000,英国);污泥的微结构采用电子显微镜扫描(ZEISS ULTRA55,德国)。

为了评价 KMnO₄、微波及其联合处理方法破解污泥的性能,破解度(DD)计算式为^[11]:

$$DD = (SCOD_{\text{after}} - SCOD_0) / (TCOD_0 - SCOD_0) \quad (1)$$

其中:SCOD_{after} 表示经处理剩余污泥中溶解性 COD 的量;TCOD₀ 表示剩余污泥中总 COD 的量;SCOD₀ 表示未经处理剩余污泥中溶解性 COD 的量。

2 结果与讨论

2.1 超声波单独处理

2.1.1 声能密度对剩余污泥破解效果的影响

在 6 个 250 mL 的烧杯中分别装入 150 mL 的剩余污泥,用保鲜膜密封,分别置于声能密度为 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 kW/L 下低频(25 Hz)破解 15 min,以考察声能密度对污泥破解及污泥特性的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,当声强密度为 2.4 kW/L 时,污泥的 MLVSS/MLSS 及 SVI 值分别为 48.1% 和 40.49%,相比原污泥大幅度降低,说明声强密度的增加能够有效地抑制污泥的活性。当声强密度为 2.0 kW/L 时,污泥的 DD、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度分别为 13.3%、126.76 mg/L、146.22 mg/L;

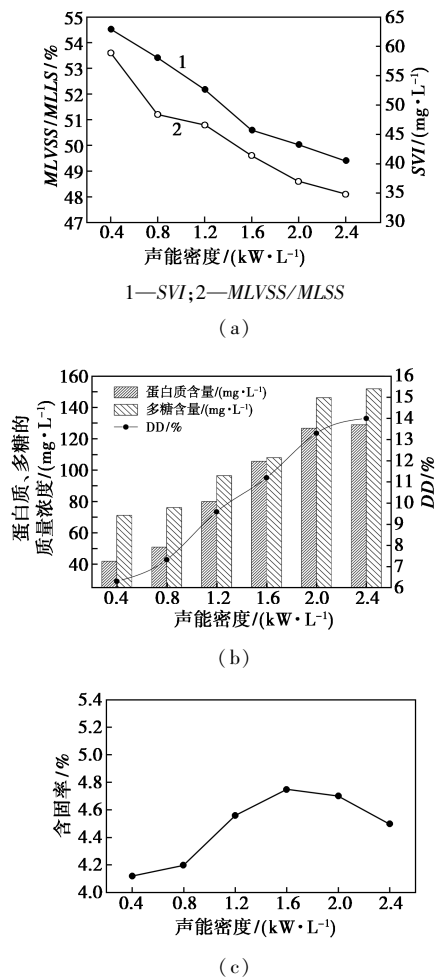


图1 声能密度对剩余污泥破解效果的影响

当声强密度 >2.0 kW/L时,污泥的DD、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度继续增大,但增加幅度减缓;当声能密度 ≤ 1.6 kW/L,污泥的含固率随着声能密度的增加而升高,说明适当的声能密度能够改善污泥的离心脱水性能,因为超声波的空化作用能对污泥产生海绵效应,使得水分更易从超声波波面产生的渠道通过,从而使得污泥颗粒更易团聚,污泥离心脱水性能得到改善^[12-13]。当继续增加声强密度(>1.6 kW/L),污泥的含固率下降,污泥离心脱水性能恶化,出现这一现象的原因有两方面:一是声能密度过大,产生的空化效应会过分破坏污泥的颗粒,污泥上清液变的黏稠,破坏的碎片会进一步吸附释放出来的水分;二是过大的声能密度使得团聚的污泥颗粒失稳^[14]。综合考虑能耗等因素,选择 2.0 kW/L为本实验最佳的声能密度。

2.1.2 反应时间对剩余污泥破解效果的影响

在6个250 mL的烧杯中分别装入150 mL的剩余污泥,用保鲜膜密封,置于声能密度为 2.0 kW/L下分别破解5、10、15、20、25、30 min,以考察不同反

应时间对污泥破解及污泥特性的影响,结果如图2所示。

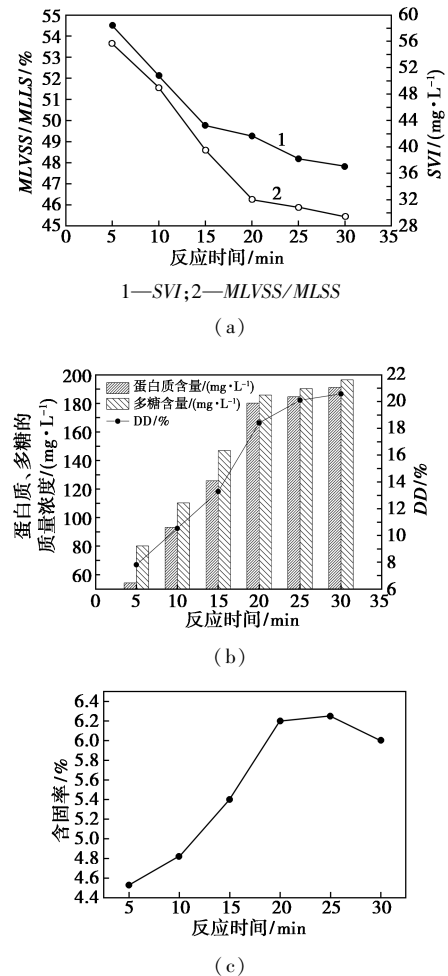


图2 反应时间对剩余污泥破解效果的影响

从图2中可以看出,反应时间的延长使得剩余污泥的絮体结构及微生物细胞壁和细胞膜破坏程度增加,在破解20 min后继续延长反应时间对污泥破解效果的影响不显著,说明在当前实验条件下超声波法对剩余污泥的破解能力在20 min时已经接近极限,继续延长超声波的反应时间不仅对污泥破解无显著效果,而且导致能耗增加。当破解20 min时,MLVSS/MLSS及SVI值相对较低,污泥中DD、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度及含固率也接近最大,污泥的离心脱水效果较好,故选用破解时间20 min作为超声波破解污泥的最佳反应时间。因此超声波单独破解污泥的最佳处理条件为声能密度为 2.0 kW/L,反应时间为20 min。此时,污泥的DD、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度分别可达 18.41% 、 180.21 mg/L、 185.88 mg/L,同时污泥破解后含固率可达 6.2% ,污泥的离心脱水性能得到改善。

2.2 KMnO₄ 与超声波联合处理

KMnO₄-超声波组合工艺在破解剩余污泥的实验中,先投加高锰酸钾,置于磁力搅拌器上慢速搅拌 5 min,后置于超声波反应器中反应。选用 L9(3⁴) 正交试验表设计三因素三水平正交试验,根据单因素实验的结果分析,选用污泥破解率 *DD* 来表征污泥的破解效果。正交试验的设计及试验结果如表 2 所示。

表 2 KMnO₄-超声组合破解污泥正交实验设计及结果

因素	KMnO ₄ 投加量/ (mg·L ⁻¹)	声能密度/ (kW·L ⁻¹)	反应时间/ min	<i>DD</i> / %
1	2200	2.4	15	33.80
2	1800	2.0	25	29.50
3	2200	1.6	25	26.10
4	1800	2.4	20	32.20
5	2000	2.4	25	39.80
6	2200	2.0	20	30.00
7	2000	2.0	15	25.00
8	2000	1.6	20	22.10
9	1800	1.6	15	18.80
<i>K_{DD1}</i>	26.833	22.333	25.867	
<i>K_{DD2}</i>	28.967	28.167	28.1	
<i>k_{DD3}</i>	29.967	35.267	31.8	
极差 _{DD}	3.134	12.934	5.933	
主次因素	III	I	II	
最佳水平	2200	2.4	25	

由表 2 可以看出,KMnO₄-超声波组合破解剩余污泥的正交试验极差分析表明,破解效果影响因素的主次顺序为声能密度>反应时间>KMnO₄ 投加量,最佳的声能密度为 2.4 kW/L,最佳的反应时间为 25 min,最佳的 KMnO₄ 投加量为 2 200 mg/L。

KMnO₄-超声波组合可促进剩余污泥的破解,污泥破解率 *DD* 从 18.41%(超声波单独破解)至正交实验的 40.2%(最佳实验条件下)。在正交实验的最佳破解条件下,实验重复 3 次取平均值,污泥上清液中蛋白质质量浓度、多糖质量浓度分别可达 295.56、361.27 mg/L。

2.3 剩余污泥破解后粒径变化与微观结构

剩余污泥破解后,污泥的絮体结构及微生物细胞结构被破坏,污泥的粒径也相应减小,通过德国马尔文 2000 激光粒度扫描仪测定剩余污泥原泥及不同破解方法处理后污泥的粒径,以考察不同破解方

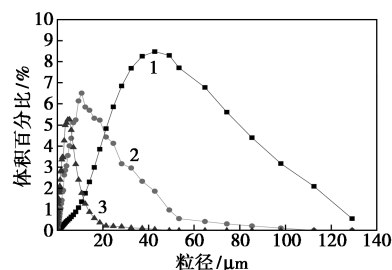
法对污泥粒径的影响。超声波及 KMnO₄-超声波组合处理后的污泥及原泥的粒径分布情况如表 3 所示。

表 3 不同方法破解后污泥絮体的粒径分布

样品名	表面加权	体积加权	<i>d</i> (0.1)/ μm	<i>d</i> (0.5)/ μm	<i>d</i> (0.9)/ μm
	平均粒径	平均粒径			
	<i>D</i> [3,2]/ μm	<i>D</i> [4,3]/ μm			
原泥	19.926	42.695	12.943	37.954	79.922
超声波	4.173	11.529	2.274	9.315	26.551
KMnO ₄ -超声波	1.692	5.306	0.673	4.002	13.799

由表 3 可以看出,采用不同方法破解后,污泥絮体的表面加权平均粒径 *D*[3,2]和体积加权平均粒径 *D*[4,3]均因破解方法的不同而有所变化,但两者的变化规律基本相同。表面加权平均粒径 *D*[3,2]和体积加权平均粒径 *D*[4,3]均有以下规律:原泥>超声波>KMnO₄-超声波组合,说明采用 KMnO₄-超声波组合法破解剩余污泥,其破解效果最为显著。污泥破解后,表面加权平均粒径 *D*[3,2]和体积加权平均粒径 *D*[4,3]与原泥粒径相比均显著减小。

不同破解方法破解过后剩余污泥的粒径分布状况如图 3 所示。



1—原泥;2—超声波;3—KMnO₄-超声波

图 3 不同破解方法下污泥絮体的粒径分布情况

从图 3 中可以看出,原泥及破解污泥的正态曲线均有其相应的峰值,此峰值与表 3 中的 *d*(0.5)相对应。因此,采用 *d*(0.5)作为污泥的平均粒径进行分析,破解前原污泥的 *d*(0.5)为 37.954 μm,经超声波、KMnO₄-超声波组合破解后,污泥的 *d*(0.5)依次为 37.954、7.647、4.002 μm,污泥絮体粒径随污泥的破解过程而减小,其中 KMnO₄-超声组合的 *d*(0.5)最小,表明本实验条件下,KMnO₄-超声波组合对剩余污泥的破解效果最为显著。

2.4 剩余污泥破解后的微观变化

原泥及破解污泥扫描电镜照片如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,未经破解的原污泥表面紧实,完

整性较好,呈现出块状。由图4(b)可以看出,经过超声波破解后的剩余污泥表面开始出现松落,块状体积变小,分散成多个小块状污泥。由图4(c)可以看出,经 KMnO_4 -超声波组合作用后,破解污泥在形态上有明显的变化,污泥絮体为极其细小片状,表面结构松散易碎。说明 KMnO_4 -超声波组合对污泥的破解效果更为显著,与污泥的 DD 、蛋白质质量分数、多糖质量分数及粒径变化规律一致。

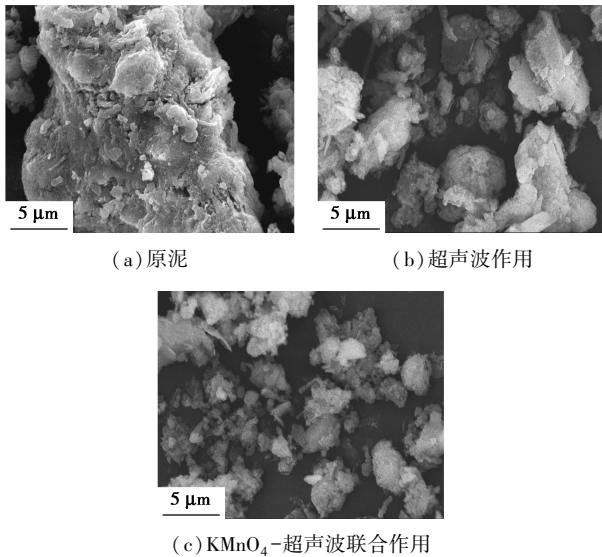


图4 剩余污泥的电镜图像

3 结论

(1)超声波法单因素实验结果表明,超声波声能密度的增大及反应时间的延长均有利于剩余污泥的破解。但过高的声能密度及过长反应时间均不利于污泥的离心脱水。考虑污泥脱水性能及综合能耗问题,实验的最佳处理条件为:声能密度为 2.0 kW/L 、反应时间为 20 min 。此时,污泥的 DD 、蛋白质质量浓度、多糖质量浓度分别可达 18.41% 、 180.21 mg/L 、 185.88 mg/L ,同时污泥破解后含固率可达 6.2% ,污泥的离心脱水性能得到改善。

(2) KMnO_4 -超声波组合可促进剩余污泥破解,污泥破解率 DD 从 18.41% (超声波单独处理)提高至正交实验的 40.2% (最佳实验条件下)。最佳的声能密度为 2.4 kW/L ,最佳的反应时间为 25 min ,最佳的 KMnO_4 投加量为 2200 mg/L 。在最佳破解条件下,污泥上清液中蛋白质质量浓度、多糖质量浓度分别可达 295.56 、 361.27 mg/L ,实验结果表明, KMnO_4 -超声波组合对污泥的破解效果显著。

(3)经激光粒度扫描仪测定和扫描电镜观察,剩余污泥原泥絮体表面紧实、整体性较好,呈现出块

状。经过 KMnO_4 -超声组合破解后的剩余污泥,絮体形态有明显的变化,污泥被进一步破解成极细小片状,表面结构松散易碎,污泥絮体的平均粒径减小了 89.46% 。 KMnO_4 -超声组合对污泥的破解效果显著。

参考文献

- [1] Niu C, Geng J, Ren H, *et al.* The strengthening effect of a static magnetic field on activated sludge activity at low temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 150(4): 156-162.
- [2] 郗文君, 张安龙. 污泥资源化技术研究进展[J]. *黑龙江造纸*, 2015, 43(4): 27-31.
- [3] 曾祥文, 王海霞. 我国污水处理厂污泥处置的回顾与展望[J]. *工业安全与环保*, 2007, 33(7): 20-22.
- [4] Gayathri T, Kavitha S, Adish K S, *et al.* Effect of citric acid induced deflocculation on the ultrasonic pretreatment efficiency of dairy waste activated sludge[J]. *Ultrason Sonochem*, 2015, 22: 333-340.
- [5] Wang F, Lu S, Ji M. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2006, 13(4): 334-338.
- [6] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, *et al.* Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization[J]. *Water Research*, 2001, 35(8): 2003-2009.
- [7] Yan S T, Chu L B, Xing X H, *et al.* Analysis of the mechanism of sludge ozonation by a combination of biological and chemical approaches[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 195-203.
- [8] 王裕祥, 黄祎晨, 张鑫, 等. 微气泡臭氧强化污泥碳源的释放过程[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2426-2432.
- [9] Liu J, Wei Y, Li K, *et al.* Microwave-acid pretreatment: A potential process for enhancing sludge dewaterability [J]. *Water Research*, 2016, 90: 225-234.
- [10] Bilgin O N, Akmehtmet B I. Microwave-assisted chemical oxidation of biological waste sludge: Simultaneous micropollutant degradation and sludge solubilization [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146(10): 126.
- [11] Guan S, Deng F, Huang S Q, *et al.* Optimization of magnetic field-assisted ultrasonication for the disintegration of waste activated sludge using Box-Behnken design with response surface methodology[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 38: 9-18.
- [12] 苏建文, 郑浩, 王彩冬, 等. 超声波或生石灰单独及联合作用对污泥脱水性能的影响[J]. *净水技术*, 2014, (3): 48-51.
- [13] 蒯舒, 白向玉, 周磊, 等. 低声能密度超声波破解污泥的效果研究[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(2): 78-82.
- [14] 任占强. 超声波处理活性污泥细胞破壁脱水研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(6): 105-108.
- [15] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理-第2版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. ■