

超声破解剩余污泥的研究

由美雁, 李现瑾, 王利伟, 朱 彤

(东北大学 机械与自动化学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过混合水平有交互作用的正交试验, 考察超声时间、超声频率、超声功率和超声脉冲比及超声时间与频率、时间与功率和功率与频率因素间交互作用对剩余污泥超声破解效果的影响。研究表明: 超声破解污泥的最佳参数组合为超声时间 7 min, 超声频率 20 kHz, 超声功率 600 W, 超声脉冲比 3:1; 3 个因素间的交互作用不明显。考察超声破解 7 个不同 MLSS(混合液悬浮固体浓度)污泥的情况, 当适当提高污泥浓度时破解效果更佳; 考察超声破解污泥时间曲线, 超声破解污泥 40 min 后各指标的破解率增加缓慢, 在 15 ~ 20 min 时超声破解污泥的能量利用率最高。

关 键 词: 剩余污泥; 污泥破解; 超声波; 正交试验; 混合液悬浮固体浓度

中图分类号: X 705 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2014)03-0447-05

Study on Excess Sludge Disintegration by Ultrasonic Treatment

YOU Mei-yan, LI Xian-jin, WANG Li-wei, ZHU Tong

(School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Corresponding author: ZHU Tong, E-mail: tongzhu@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The influences of ultrasonic time, ultrasonic frequency, ultrasonic power, ultrasonic pulse ratio, along with the interaction between ultrasonic time and frequency, time and power, power and frequency factors on the ultrasonic disintegration effect of excess sludge were studied by orthogonal test of mixed-level interaction. The results show that the optimal combination parameters of the ultrasonic disintegration sludge list as the ultrasonic time of 7 minutes, the ultrasonic frequency of 20 kHz, the ultrasonic power of 600 W, the ultrasonic pulse ratio of 3:1, and the interaction effects among the three factors of the four are not obvious. It is found that appropriately improving the sludge concentration would gain a better disintegration effect after studying the seven different solid concentration liquor suspended sludge disintegrated by ultrasonic. The time curves of ultrasonic disintegration sludge indicate that the disintegrating rate of each index increases slowly when the sludge is disintegrated after 40 minutes, and the highest energy utilization of ultrasonic disintegration sludge appears during 15 to 20 minutes.

Key words: excess sludge; sludge disintegration; ultrasonic; orthogonal experiment; mixed liquor suspended solids (MLSS)

随着污水和工业废水处理率的不断提高, 相应地产生大量污泥, 污泥中含有大量的水分、微生物形成的菌胶团及其吸附的有机质、病原体、重金属等, 消除污泥中病原菌、恶臭以及有毒有害物质, 使污泥妥善地处理是目前污水处理厂必须面对的棘手问题^[1]。污泥处置方法有焚烧、海洋排放、土地应用和堆肥等, 由于这些常见的污泥处置

方法存在经济上限制和对环境有负面影响, 许多研究者就提出高效的、可持续的污泥处理技术即污泥厌氧消化, 可使污泥大规模减少, 消除异味, 减少病原体, 降低能源消耗, 更重要的是厌氧消化后会产生甲烷得到污泥能量的回收。污泥属于难降解的生物固体, 若在污泥厌氧消化前将污泥进行破解预处理, 可破坏污泥絮体结构, 微生物细胞

壁破裂并促进细胞内物质释放到水相中,使难降解的固体性物质变为易降解的溶解性物质,这一过程基本可取代污泥水解步骤,能提高厌氧消化时间和增大沼气产量. 目前污泥破解的方法主要有物理、机械、化学、生物和联合作用等,超声破解剩余污泥具有无污染和分解速度快等优点,且有工程实际应用经验,在污泥预处理领域备受关注. 超声作用污泥时会产生机械效应、热效应、空化效应、热解和自由基效应等,超声空化时产生高温(5 000 K)、高压(50 MPa),还会产生强大的剪切力,致使污泥破碎成小的碎块,细胞壁被打碎释放出胞内物质^[2-3]. 本文通过正交试验法考察超声反应器的特征参数对污泥破解效果的影响,分析了超声破解污泥的时间曲线和超声破解不同浓度污泥的情况,为设计低能耗超声反应器提供理论依据.

1 超声破解剩余污泥正交试验

污泥取自沈阳沈水湾污水处理厂,污泥的混合液悬浮固体质量浓度为 12 380 mg/L,平均中位径为 120 μm 左右. 采用南京舜玛仪器设备有限公司生产的型号为 GM-1200 D 超声波细胞破碎仪对污泥进行破解试验. 该仪器的超声形式是脉冲形式,即超声连续工作几秒后间断几秒再继续超声. 超声破碎污泥试验时,用1 000 mL的圆形烧杯盛取 500 mL 污泥混合液,把变幅杆伸入到污泥混合液液面下 1.5 cm 左右. 考察超声破解污泥的 4 个影响因素:超声时间、超声频率、超声功率和超声脉冲比(超声时间与间断时间的比),并同时考察超声功率与时间、功率与频率和时间与频率之间的交互作用. 超声破解污泥的时间为 3,5,7 min,超声频率为 15,20,40 kHz;由于频率为 40 kHz 的超声功率最大为 650 W,故选用超声功率为 400,500,600 W;在前期探索试验中发现超声脉冲比对污泥破解效果影响较显著,故选用超声脉冲比为:1:1,2:2,3:3,1:2,1:3,2:1,3:1,3:2 和 2:3. 采用有交互作用的混合水平的正交试验表进行 27 次试验,具体方案及试验结果见表 1.

超声破解剩余污泥后可通过测定核酸和胞外聚合物 EPS(extracellular polymeric substances)浓度来反映超声破坏污泥的絮状物和细胞裂解的程度^[4]. EPS 存在于污泥絮体上, EPS 主要由 70% ~80% 的蛋白质和多糖构成,余下的 20% ~

30% 来自于腐殖酸、核酸和脂类等^[5]. 细菌的细胞壁较坚硬位于细胞的最外面,肽聚糖是其上特有的成分,几乎所有细菌的细胞壁都含有肽聚糖^[6]. 细菌细胞主要是由一些大分子组成,其中蛋白质约占 55%,核糖核酸约占 20.5% (百分比以细菌细胞干重计). 细菌细胞中的氮元素约占细胞干重的 12%,磷元素主要用于核酸和磷脂的合成^[7]. 若超声把污泥破解,则破解后的污泥中蛋白质、总磷、氨氮、硝氮、核酸和肽聚糖的含量要显著增大,故选用上述指标来考察污泥破解的状况. 对于污泥破解的评价指标还常用污泥的破解率 DD_{COD}来表示:

$$DD_{COD} = (COD_{US} - COD_0) / (COD_{NaOH} - COD_0) \times 100\%$$

式中:COD_{US}是超声波作用后污泥的溶解性 COD;COD₀是原始污泥中溶解性 COD;COD_{NaOH}是碱解溶解性 COD^[8]. 混合液悬浮固体浓度(MLSS)、化学需氧量(COD)、硝氮、总磷(TP)浓度测量采用美国水与废水检测标准方法^[9];总固浓度(TS)测量采用文献[10]中的方法;氨氮浓度测量采用纳氏试剂光度法^[10];蛋白质浓度测量采用福林酚法^[11];核酸浓度测量采用紫外吸收法^[12];肽聚糖浓度测量采用Elson-Morgan 法^[13-15].

对于多个指标正交试验结果采用综合平衡法分析,即对各指标的分析结果进行综合比较和分析得出较优方案^[16]. 正交试验的直观分析各因素极差如图 1 所示,比较各因素的极差大小,得到各因素及交互作用对污泥破解效果影响的顺序为:超声时间>超声频率>超声脉冲比>超声功率>超声时间与频率交互作用>超声时间与功率交互作用>超声功率与频率交互作用. 综合分析得出破解污泥最佳组合为:超声作用时间为7 min,超声频率为 20 kHz,超声功率为 600 W,超声脉冲比为 2:1 或 3:1.

分别对各个指标进行方差分析,综合分析得出超声各因素对污泥破解情况的影响是:超声时间和频率对污泥破解影响非常显著;超声脉冲比对蛋白质、硝氮和核酸浓度影响非常显著,对氨氮和肽聚糖浓度影响显著;超声功率及各因素之间的交互作用对污泥破解效果影响皆不显著.

由于超声破解污泥的最佳试验组合为超声时间 7 min,超声频率 20 kHz,超声功率600 W,超声的脉冲比 2:1 或 3:1,该组合并未包含在表 1 中,故需用该组合做一次补充试验. 试验结果表明超

表 1 正交试验安排与试验结果列表
Table 1 Orthogonal test arrangement and test results list

试验 编号	超声 时间 min	超声 功率 W	A	B	频率 kHz	C	D	E	脉冲 比	F	破解率 %	总磷质 量浓度 mg·L ⁻¹	蛋白质质 量浓度 mg·L ⁻¹	肽聚糖 质量浓度 mg·L ⁻¹	氨氮质量 量浓度 mg·L ⁻¹	核酸质量 量浓度 mg·L ⁻¹	硝氮质量 量浓度 mg·L ⁻¹
1	3	400	1	1	15	1	1	1	1:1	1	6.90	35.08	234.67	257.42	3.73	56.59	9.40
2	5	400	2	2	15	1	2	2	1:2	2	12.66	36.40	224.00	315.60	3.32	56.24	10.16
3	7	400	3	3	15	1	3	3	3:1	3	19.72	46.28	516.00	439.22	5.84	135.19	25.96
4	3	500	1	3	15	2	2	2	2:1	3	12.49	40.75	302.67	395.59	4.36	76.88	13.07
5	5	500	2	1	15	2	3	3	2:3	1	12.16	39.37	298.00	368.32	4.63	85.83	13.16
6	7	500	3	2	15	2	1	1	3:3	2	11.18	47.56	411.33	386.50	5.04	122.29	21.94
7	3	600	1	2	15	3	3	3	3:2	2	10.52	39.69	297.33	290.14	4.23	84.28	14.34
8	5	600	2	3	15	3	1	1	2:2	3	11.34	41.67	388.67	387.40	5.10	148.95	20.59
9	7	600	3	1	15	3	2	2	1:3	1	9.86	39.74	311.33	320.14	4.63	78.43	12.40
10	3	400	3	3	20	3	1	2	2:3	2	3.94	29.56	63.33	142.89	1.74	26.66	4.58
11	5	400	1	1	20	3	2	3	3:3	3	12.66	33.80	316.00	290.14	3.98	77.74	16.28
12	7	400	2	2	20	3	3	1	2:1	1	20.05	38.09	504.67	391.95	5.46	126.42	24.94
13	3	500	3	2	20	1	2	3	2:2	1	13.15	45.94	260.00	238.33	3.94	60.54	11.80
14	5	500	1	3	20	1	3	1	1:3	2	11.51	35.71	222.00	224.70	3.47	54.35	8.80
15	7	500	2	1	20	1	1	2	3:2	3	17.26	36.16	484.00	416.49	9.43	166.32	25.62
16	3	600	3	1	20	2	3	1	1:2	3	8.22	46.51	206.00	246.51	4.36	69.49	7.79
17	5	600	1	2	20	2	1	2	3:1	1	13.48	34.87	516.00	401.95	8.82	175.44	24.06
18	7	600	2	3	20	2	2	3	1:1	2	18.41	46.89	512.00	403.77	7.87	178.71	23.04
19	3	400	2	2	40	2	1	3	1:3	3	0.49	47.41	48.00	131.07	1.36	25.97	1.50
20	5	400	3	3	40	2	2	1	3:2	1	4.93	30.08	250.67	266.51	4.44	68.97	8.64
21	7	400	1	1	40	2	3	2	2:2	2	4.60	34.83	252.00	249.24	4.74	77.92	9.02
22	3	500	2	1	40	3	2	1	3:1	2	1.81	32.29	194.67	202.88	4.49	47.13	6.99
23	5	500	3	2	40	3	3	2	1:1	3	3.29	34.43	219.33	216.52	4.15	52.98	7.58
24	7	500	1	3	40	3	1	3	1:2	1	8.22	35.03	211.33	251.97	4.70	62.26	7.11
25	3	600	2	3	40	1	2	3	3:3	1	5.59	34.06	162.67	196.52	4.34	53.49	5.47
26	5	600	3	1	40	1	1	3	2:1	2	10.03	49.90	260.67	274.69	4.47	78.09	10.24
27	7	600	1	2	40	1	2	1	2:3	3	5.42	37.15	244.00	257.42	5.01	77.23	9.73

注：A—时间与功率交互作用1；B—时间与功率交互作用2；C—时间与频率交互作用1；D—时间与频率交互作用2；E—功率与频率交互作用1；F—功率与频率交互作用2.

声脉冲比为 3:1 时超声破解污泥效果比超声脉冲比为 2:1 时要好,故本试验中超声破解污泥的最佳试验组合中的超声脉冲比为 3:1.

2 超声破解污泥的时间曲线

为考察不同时间下超声破解污泥的情况及超声能量的利用问题,本文选取超声频率为20 kHz,

超声脉冲比为 3:1,超声功率为 320 W,超声破解污泥的时间从 5 ~ 45 min,测量原污泥、超声破解后污泥和碱解污泥的 COD、蛋白质、核酸、总磷、肽聚糖的浓度. 分别计算各时间段超声输入的比能耗 E_s , $E_s = (P \cdot t) / (V \cdot \rho_{T_0})^{[17]}$, 单位为 kJ/kg, 表示处理单位质量干污泥所耗费的能量; P 是处理功率,本文取 320 W; t 是处理时间; V 是处理样品容积, 取为 500 mL; ρ_{T_0} 是初始总固质量浓度,

为 20.38 g/L. 把超声破解污泥 5 ~ 45 min 的各项指标的浓度值按照 COD 破解率同样的处理方法分别计算出核酸、总磷、蛋白质和肽聚糖指标的破解率,绘制超声破解污泥 5 ~ 45 min 期间各指标的破解率变化情况图,见图 2.

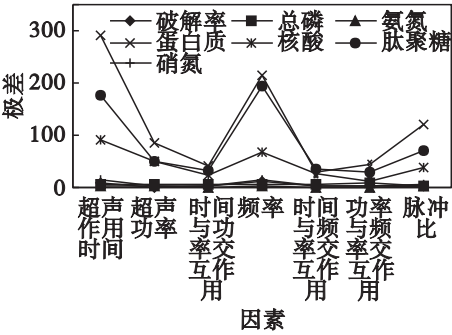


图 1 超声破解污泥正交试验直观分析各因素极差
Fig. 1 Various factors' range analyzed visually by the orthogonal experiment of ultrasonic disintegration sludge

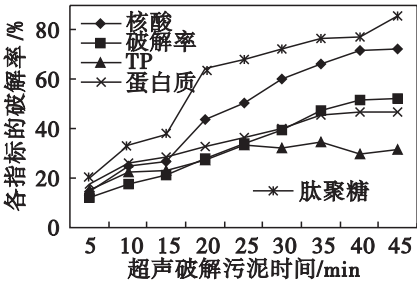


图 2 超声破解污泥的时间与各指标破解率的关系曲线
Fig. 2 Relation curves between ultrasonic sludge disintegration time and the disintegrating rate of each index

从图 2 可知超声破解污泥 40 ~ 45 min 时各指标的破解率变化不大,即超声破解污泥的效果趋于平缓. 把各时间段超声输入的比能耗除以相应时间各指标的破解率作为纵坐标,把超声作用污泥时间作为横坐标,绘制成图 3 所示的曲线. 设置比能耗/破解率物理量的目的是考察超声破解

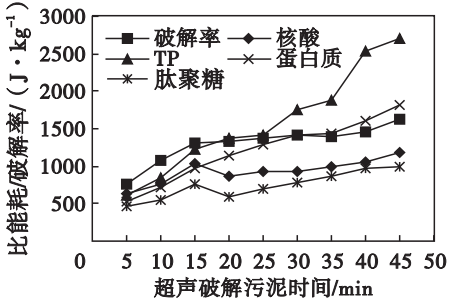


图 3 超声破解污泥的时间与能量/各指标破解率的关系曲线
Fig. 3 Relation curves between ultrasonic sludge disintegration time or energy and the disintegrating rate of each index

污泥在何时超声输入较小能量却获得较大的破解率,即此比值越小说明超声的能量利用率越大. 从图 3 中可知,超声破解污泥初始的 5 min 时比值较小,但此时污泥破解率也相应低,当超声破解污泥 15 ~ 20 min 时超声能量利用率最大.

3 超声破解不同浓度污泥的效果

为考察污泥的浓度对超声破解污泥效果的影响,将污泥沉降后把上清液排出,并保留上清液,把沉降浓缩后污泥兑入不同比例上清液,调配成 5 072, 8 435, 12 455, 14 588, 18 308, 22 388 和 26 535 mg/L 7 种污泥浓度,测量这 7 种污泥的 MLSS 值.

超声破解不同浓度污泥的条件和上面的超声破解污泥时间曲线试验一致,分别测量这 7 种污泥的原始、破解 7 min 后和碱解的 COD、TP、氨氮、蛋白质和核酸的浓度值,并计算其破解率,绘制各指标的破解率与污泥质量浓度之间的关系曲线,如图 4 所示. 由图可知,污泥质量浓度 5 072 ~ 26 535 mg/L 之间存在峰值,当污泥质量浓度为 14 588 mg/L 值时除 TP 外其他指标破解率皆为最大者;当污泥质量浓度为 5 072 mg/L 时各指标的破解率都比较大. 但浓度过低污泥的处理量要大大增大,消耗的能量也多,而剩余污泥的质量浓度一般在 8 000 ~ 10 000 mg/L 之间,故适当提高污泥的浓度后超声破解污泥的效果更好.

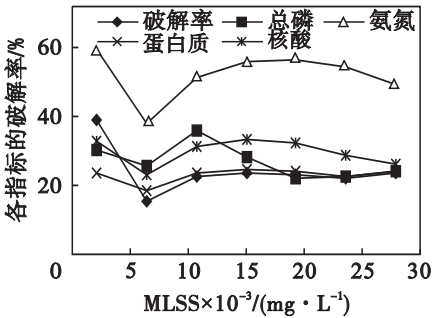


图 4 污泥浓度与各指标破解率关系曲线
Fig. 4 Relation curves between sludge concentration and the disintegrating rate of each index

4 结 论

1) 通过有交互作用的混合水平正交试验得出本试验超声破解污泥的最佳试验组合为超声时间 7 min, 超声频率 20 kHz, 超声功率 600 W, 超声的脉冲比 3:1; 各因素对超声破解污泥的影响顺序为超声作用时间 > 超声频率 > 超声脉冲比 > 超

声功率>超声时间与频率交互作用>超声时间与功率交互作用>超声功率与频率交互作用;超声时间和频率对污泥破解影响非常显著,超声脉冲比对蛋白质、硝氮和核酸浓度影响非常显著,对氨氮和肽聚糖浓度影响为显著,超声功率及各因素之间的交互作用对污泥破解效果影响不显著.

2) 考察超声作用污泥 5 ~ 45 min 时污泥的破解效果与超声输入能量之间的关系表明:超声破解污泥存在较佳的破解时间为 15 ~ 20 min,此时超声能量利用率最大,当超声破解污泥到 40 min后,破解效果趋于平缓.

3) 考察污泥质量浓度 5 072 ~ 26 535 mg/L 间 7 个浓度时超声破解污泥的效果. 当污泥质量浓度为 14 588 mg/L 时污泥破解效果较佳,适当提高污泥的浓度能增大污泥破解的效果.

参考文献:

[1] Khurshed A, Kazmi A A. Retrospective of ecological approaches to excess sludge reduction[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4287 – 4310.

[2] Appels L, Baeyens J, Degreéve J, *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(6): 755 – 781.

[3] Pilli S, Bhunia P, Yan S, *et al.* Ultrasonic pretreatment of sludge: a review [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(1): 1 – 18.

[4] Cho S K, Shin H S, Kim D H. Waste activated sludge hydrolysis during ultrasonication: two-step disintegration [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121(1): 480 – 483.

[5] Yu T, Zhang L, Sun D Z. Functions and behaviors of activated sludge extracellular polymeric substances (EPS): a promising environmental interest [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(3): 420 – 427.

[6] 刘芳,杨跃寰. 细菌细胞壁肽聚糖的研究[J]. 四川理工学院学报:自然科学版, 2011, 24(6): 628 – 631.

(Liu Fang, Yang Yue-huan. Research on peptidoglycan of bacterial cell wall [J]. *Journal of Sichuan University of Science & Engineering: Natural Science Edition*, 2011, 24(6): 628 – 631.)

[7] Madigan M T, Martinko J M, Stahl D A, *et al.* Brock biology of microorganisms[M]. San Francisco: Benjamin-Cummings Publishing Company, 2010: 85 – 100.

[8] 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.

[9] Clesceri L S, Greenberg A G, Eaton A D. Standard methods for the examination of water and wastewater[S]. 20th Ed. Washington D C: American Public Health Association, 1998.

[10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

(State Environmental Protection Administration of Determination Methods for Examination of Water and Wastewater Editorial Board. Determination methods for examination of water and wastewater [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.)

[11] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the Folin phenol reagent[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 1951, 193(1): 265 – 275.

[12] 张蕾,刘昱,蒋达和,等. 生物化学实验指导[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2011: 233 – 236.

(Zhang Lei, Liu Yu, Jiang Da-he, *et al.* Biochemical experiment guidance[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2011: 233 – 236.)

[13] Elson L A, Morgan W T J. A colorimetric method for the determination of glucosamine and chondrosamine [J]. *Biochem*, 1933, 27(6): 1824 – 1828.

[14] 陈金东,李蔚. 滴定分析法和分光光度法测定保健食品中 D_氨基葡萄糖盐酸盐含量的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(2): 143 – 144.

(Chen Jin-dong, Li Wei. Determination of glucosamine hydrochloride in healthy food with titration and spectrophotometry[J]. *China Journal of Health Laboratory Technology*, 2002, 12(2): 143 – 144.)

[15] Sekine K, Tolda T, Saito M, *et al.* A new morphologically characterized cell wall preparation (whole peptidoglycan) from bifidobacterium infantis with a higher efficacy on the regression of an established tumor in mice [J]. *Cancer Research*, 1985, 45(3): 1300 – 1307.

[16] 何少华,文竹青,娄涛. 试验设计与数据分析[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002: 62 – 101.

(He Shao-hua, Wen Zhu-qing, Lou Tao. Design and analysis of experiments [M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2002: 62 – 101.)

[17] Xin F, Lei H Y, Deng J C, *et al.* Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2009, 48(1): 187 – 194.