

非均相臭氧催化氧化对污泥脱水性能的影响

郑洋洋¹, 张凌霄¹, 徐丹瑶², 刘 婷¹, 吴安诺¹, 于 洁¹, 郭敏辉^{1*}

(1. 宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波市生态环境局宁海分局, 浙江 宁波 315615)

摘要: 臭氧氧化技术是一项具有应用前景的新型污泥减量技术, 但臭氧处理会导致污泥脱水性能恶化, 影响后续处理处置, 需要其他技术或手段的辅助以提高污泥脱水性能. 以市政剩余活性污泥为原料, 采用 FeOOH 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 粉、 Al_2O_3 球、果壳活性炭、椰壳活性炭、粉质炭、煤质炭、铜丝等 11 种非均相催化剂开展污泥的非均相臭氧催化氧化实验, 研究污泥脱水性能的变化. 结果表明, 在 11 种非均相催化剂中, TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 球、铜丝、 FeOOH 、粉质炭能够显著抑制臭氧处理对污泥脱水性能的恶化作用, 其中 FeOOH 、粉质炭和铜丝效果最佳. 在 FeOOH 、粉质炭和铜丝催化臭氧氧化体系中, $22.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧为较优浓度, 浓度过低或过高均不利于污泥脱水性能的改善. 3 种催化剂中, FeOOH 催化臭氧氧化对低含固率(0.5%和 1%)污泥的脱水性能有明显的改善效果. FeOOH 投加量的增加有利于在较短的反应时间内改善污泥的脱水性能. 向含固率为 0.5% 的污泥中投加 $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$ FeOOH 、 $37.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧, 污泥的 CST 可在 5 min 内下降 21.1%. FeOOH 催化臭氧氧化是一种有前景的强化污泥脱水性能的方法.

关键词: 臭氧; 非均相; 催化; FeOOH ; 污泥; 脱水

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2022) 06-0086-06

近年, 我国生活污水和工业废水的产生量、处理量逐年增加, 污废水处理过程中的副产物剩余活性污泥的产生量也迅速增加. 据统计, 我国城市污水处理厂污水日处理能力由 1978 年的 64 万 t 上升至 2018 年的 16 881 万 t, 年平均增长 420 万 t, 脱水污泥产量随之激增, 2020 年剩余污泥(含水率 80%)产量已超过 7 000 万 t^[1-3]. 污泥中含有大量有毒有害的微生物病菌、重金属以及难降解有机物等, 必须进行合理的处理和处置^[4]. 污泥含水率高(通常大于 99%), 在处置之前要经过浓缩、脱水等步骤以达到减量化, 然而由于污泥特殊的三维结构以及其中大分子有机物的存在, 导致其难以深度脱水, 成为制约污泥后续处理处置的瓶颈环节^[5].

常用的强化污泥脱水性能的方法有物理法、生物法和化学法. 物理法主要有超声、微波、冻融、热水解技术等, 可有效改善污泥的脱水性能, 但能耗通常较高; 生物法通过微生物的作用来达到污

泥的减量化; 化学法通过向污泥中添加化学药剂, 如氧化剂、骨架材料等, 来实现污泥脱水性能的强化, 与物理法、生物法相比, 化学法简便易行且成本较低^[6]. 近年, 用于改善污泥脱水性能的高级氧化技术逐渐受到学者的关注, 如 Fenton 氧化、光催化氧化以及添加氧化剂(如过硫酸盐)等, 这些技术通过产生高活性的自由基与污泥发生反应, 提高污泥的脱水性能^[7].

臭氧氧化是一种很有前景的污泥减量化技术, 能够在溶解污泥固体的同时, 提高污泥的可消化性^[8]. 臭氧能够与污泥中蛋白质、多糖等大分子有机物发生反应, 导致大分子有机物分解和细胞破裂, 进而影响污泥的沉降性、疏水性和脱水性能^[9]. 臭氧处理可改善污泥的沉降性能, 但会导致污泥疏水性降低、脱水性能恶化, 这对于后续的脱水过程极为不利. 故有研究者将臭氧氧化技术与其他技术联合以提高污泥的脱水性能, 如臭氧联合过

收稿日期: 2022-04-27.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波大学大学生科技创新计划项目(2021SRIP1412).

第一作者: 郑洋洋(1994-), 男, 河南周口人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 固体废物处理与资源化. E-mail: 1537263209@qq.com

*通信作者: 郭敏辉(1989-), 男, 湖南长沙人, 工程师, 主要研究方向: 固体废物处理与资源化. E-mail: guominhui@nbu.edu.cn

氧单硫酸盐、臭氧联合 H_2O_2 等^[10]。

臭氧催化氧化技术通过催化剂的作用诱导臭氧分解产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 与单独臭氧技术相比, 臭氧催化氧化技术反应速率更高、氧化性能更强^[11]。根据催化剂的不同, 可分为均相和非均相臭氧催化氧化技术^[12-13], 尤其是非均相臭氧催化氧化, 已在水中难降解有机污染物的深度去除方面展现了独特的优势^[14]。然而, 目前尚无研究探讨非均相臭氧催化氧化技术对污泥脱水性能的影响, 值得对其开展探究。

本研究探讨非均相臭氧催化氧化对污泥脱水性能的影响, 通过非均相催化剂筛选、工艺参数优化等, 探索非均相臭氧催化氧化技术用于污泥处理的可行性及较优工艺条件, 研究结果可为开发新型污泥深度减量化和无害化处理技术提供支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

活性污泥取自浙江省宁波市江东生活污水处理厂, 该厂处理能力为 $10\text{万 m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, 污水处理工程为 A^2O 工艺。污泥取自二沉池, 取回实验室后静置 48 h, 倒去上清液, 经 24 目筛网过筛去除悬浮物及杂质, 后于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中避光冷藏保存。

1.2 实验方法

1.2.1 实验装置

污泥臭氧氧化的实验装置如图 1 所示。采用 99.20% 的氧气作为臭氧发生源, 通过臭氧发生器后生成高浓度臭氧, 之后经曝气头通入 500 mL 的三口圆底烧瓶内。烧瓶放置于磁力搅拌器上, 在反应过程中持续搅拌, 进行污泥的臭氧催化氧化反应。反应后的尾气经碘化钾溶液吸收后排放。

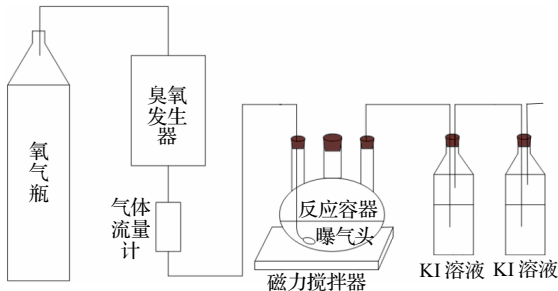


图 1 臭氧催化氧化污泥实验装置

1.2.2 非均相臭氧催化氧化实验

每次实验前, 打开臭氧发生器, 通过调整氧气

瓶的入口压力、臭氧发生器挡位和气体流量等将入口臭氧浓度调至设定浓度(4.74、7.26、22.50、37.95 和 $52.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 并稳定 5 min。取 100 mL 一定含固率(0.5%、1%、1.5%、3%)的污泥加入三口圆底烧瓶中, 开启磁力搅拌器搅拌 1 min 后, 将臭氧曝气头放入污泥中, 同时加入催化剂(催化剂种类: FeOOH 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 粉、 Al_2O_3 球、果壳活性炭、椰壳活性炭、粉质炭、煤质炭、铜丝), 催化剂投加量(质量分数以 DS 计): $0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $150\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $300\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 开始反应, 催化剂投加种类、反应时间根据前期实验选择。在反应 0、5、15、30、40、45 和 60 min 时取样测定污泥的脱水性能。

1.2.3 催化剂主要性质

实验所使用催化剂的主要性质见表 1。

表 1 催化剂的主要性质

催化剂	主要性质
FeOOH	外观为黄褐色粉末, 穿透疏容 $\geq 40\%$
Fe_2O_3	纯度为 99.9% metals basis
TiO_2	纯度为 AR99.0%
MnO_2	纯度为 98% metals basis
Al_2O_3 粉	外观为白色粉状, 密度 $3.9\sim 4.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔点 $2\ 050\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点 $2\ 980\text{ }^\circ\text{C}$, 不溶于水
Al_2O_3 球	外观为白色球状, 规格 $4\sim 6\text{ mm}$, 堆密度 $0.68\sim 0.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 强度 $>50\text{ N}\cdot\text{粒}^{-1}$, 比表面积 $200\sim 260\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容 $0.40\sim 0.46\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 吸水率 50%
果壳活性炭	以杏壳、桃壳、核桃壳、枣壳等果壳为原料, 经炭化、活化、过热蒸汽催化等工艺制成, 外观为黑色颗粒状, 规格 4-8 目
椰壳活性炭	以椰子壳为原料, 经高温炭化工艺制成, 比表面积 $1\ 500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔隙直径 $0.45\sim 2\text{ nm}$, 微孔占总数的 90% 以上
粉质炭	以木屑为原料, 采用氯化锌活化、高温炭化工艺制成, 具有发达中孔结构
煤质炭	以煤粉为原料制成
铜丝	规格为 X 5 mm

1.3 分析测试

1.3.1 臭氧浓度

入口气体中臭氧浓度采用碘量法测定, 将气体通入碘化钾溶液中, 置换出碘单质, 用硫代硫酸钠标准溶液进行滴定, 淀粉为指示剂, 根据反应终点时硫代硫酸钠标准液的消耗量计算臭氧浓度^[15]。

1.3.2 污泥脱水性能

用304M毛细吸水时间(Capillary Suction Time, CST)测定仪(Triton, UK)测定污泥脱水性能^[16]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对污泥脱水性能的影响

不同催化剂对污泥非均相臭氧催化氧化过程中脱水性能的影响如图2所示。污泥中通入 $4.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧后, CST在反应5 min时由初始的252.7 s降至228.4 s, 后随着反应的进行迅速升高, 在反应40 min时达368.1 s(图2(a)); 污泥中通入 $7.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧时CST随反应的进行显著升高(图2(b)), 说明臭氧处理导致污泥脱水性能显著恶化, 这与以往的研究结果一致^[17]。研究认为, 污泥与臭氧反应后, 污泥中多糖、蛋白质等生物聚合物会溶解释放, 同时, 污泥絮体尺寸减小, 比表面积增大, 对水分子的吸附能力增强, 这均导致了污泥脱水性能的恶化^[18]。在通入 $4.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧时, TiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 球3种催化剂的加入均导致污泥的CST在反应初始阶段有所下降, 后随着反应的进行显著增加(图2(a))。与仅通入 O_3 的情况对比, 投加 TiO_2 和 Al_2O_3 球时污泥的CST显著降低, 说明这两种催化剂可在一定程度上抑制 O_3 处理对污泥脱水性能的恶化。在 $7.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧条件下, 向污泥中投加果壳活性炭、 Al_2O_3 粉、椰壳活性炭、煤质炭、 FeOOH 、粉质炭、 Fe_2O_3 、铜丝等催化剂, 脱水性能的变化如图2(b)所示。污泥中投加果壳活性炭时, CST呈上升趋势, 即脱水性能恶化; 投加 Al_2O_3 粉时, CST在反应前5 min先升高, 后趋于稳定, 说明 Al_2O_3 粉能够在一定程度上抑制污泥脱水

性能的恶化; 投加椰壳活性炭和煤质炭时, CST略有降低, 但降低幅度不大(反应40 min时分别为272.3、241.1 s); 投加 FeOOH 、粉质炭、 Fe_2O_3 、铜丝等4种催化剂时, CST在反应前5~10 min降低(CST最低值分别为194.1、206.1、215.6、206.8 s), 后随着反应的进行CST有一定程度的升高, 在反应40 min时达245.9、274.9、314.9、280.5 s, 远低于单独投加臭氧时的CST值, 说明这4种催化剂可显著抑制 O_3 处理对污泥脱水性能的恶化。

基于反应前15 min内各催化剂对污泥脱水性能的改善效果, 优选 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 球、铜丝、 FeOOH 、粉质炭等6种催化剂, 同时提高臭氧浓度($22.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 研究非均相臭氧催化氧化对污泥脱水性能的影响, 结果如图3所示。在臭氧和 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 球、铜丝、 FeOOH 、粉质炭等6种催化剂的作用下, 污泥CST在反应5~15 min内有不同程度的降低, 说明6种催化剂均能在一定程度上改善污泥的脱水性能; 投加 FeOOH 和粉质炭能够得到最低的CST值(分别为161.0 s和159.3 s), 即最优的脱水性能。随着反应的继续进行, 污泥的CST不断升高, 在反应40 min时分别达500.9、461.7、388.5、290.2、289.9、186.9 s, 这说明臭氧/催化剂体系污泥的脱水性能随着反应时间的延长有所恶化。其中, 投加 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 球时脱水性能的恶化程度最大, 其次为铜丝和 FeOOH , 反应40 min时的CST值略高于污泥的初始值, 最后为粉质炭, 污泥的CST值仅略微增加, 且明显低于初始值。可见, 6种催化剂均能在较短的反应时间内改善污泥的脱水性能, 其中 FeOOH 和粉质炭效果最佳, 延长反应时间后粉质炭的效果最佳, 其次为

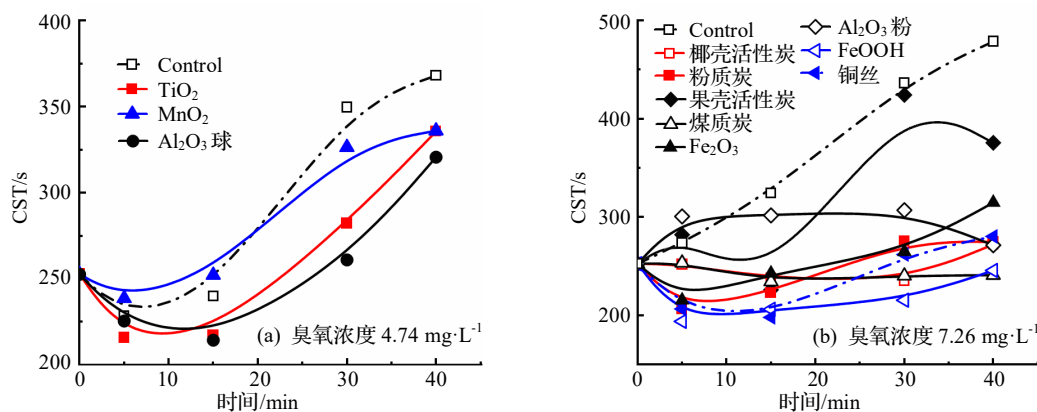


图2 投加不同催化剂时污泥经臭氧氧化处理后CST随反应时间的变化(催化剂投加量 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 污泥含固率3%)

铜丝和 FeOOH.

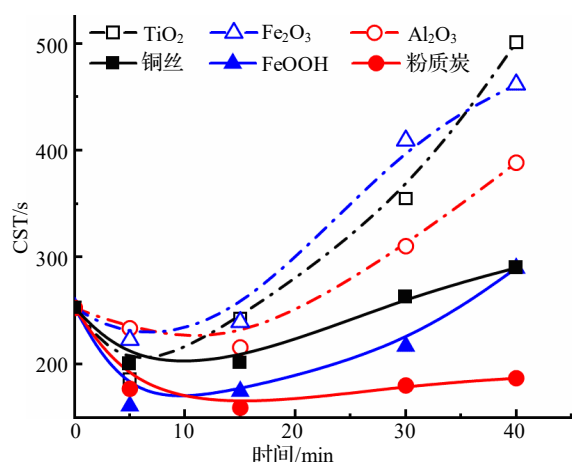


图3 投加 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 催化剂时污泥的 CST 随反应时间的变化 (污泥含固率 3%)

2.2 臭氧浓度对污泥脱水性能的影响

臭氧浓度的增加会导致污泥絮体的破坏、胞内和胞外大分子有机物的溶出以及脱水性能的持续恶化^[19]. 而在非均相臭氧催化氧化体系中, 污泥脱水性能随臭氧浓度的变化表现出不同的趋势, 如图4所示. 投加 FeOOH 时, 不同臭氧浓度下 (7.26 、 22.50 、 $52.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 污泥 CST 均呈先降低后升高的趋势, 其中, 在 $22.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧浓度下反应 5 min 时降低幅度最大 (降低至 161.0 s), 即污泥脱水性能得到最大程度的改善; 在反应 40 min 时 CST 分别升高至 245.9 、 289.9 、 389.4 s , 可见高臭氧浓度更易导致污泥脱水性能的恶化. 投加粉质炭时, 3 种臭氧浓度下 CST 的变化趋势也较为一致, 在反应前 5 min 内均降低 (由 252.7 s 分别降低至 206.1 、 177.1 、 202.7 s), 说明污泥脱水性能得到改善; 随着反应的进行, CST 在反应 15 min 后呈上升趋势, 在反应 40 min 时分别达 274.9 、 186.9 、 376.7 s , 可见 $22.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧/粉质炭为改善污泥脱水性能的较优处理条件, 臭氧浓度过大或过小均不利于脱水性能的提升. 投加铜丝时, CST 在反应前 15 min 内呈下降趋势, 后随着反应的进行, CST 转而升高, 提高臭氧浓度对污泥 CST 值几乎无影响. 可见, 在非均相臭氧催化氧化体系中, $22.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为较优的臭氧浓度, 有助于改善污泥的脱水性能. 这可能是由于当臭氧超过一定浓度时, 会在污泥絮体间形成大量气泡, 阻碍污泥中水分的自由流通, 导致污泥脱水性能恶化^[20].

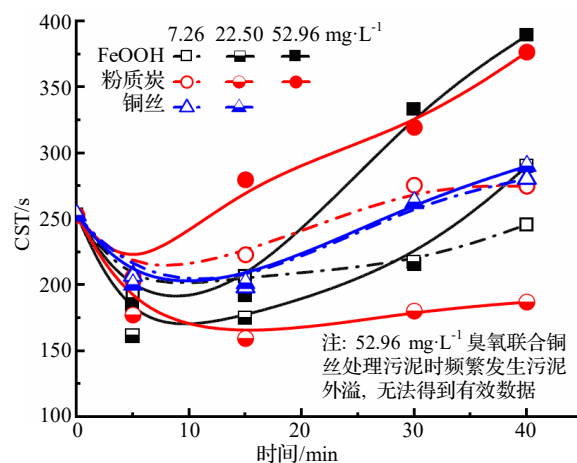


图4 不同臭氧浓度对催化臭氧氧化处理污泥时 CST 的影响 (催化剂投加量 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 污泥含固率 3%)

2.3 含固率对污泥脱水性能的影响

含固率对污泥脱水性能有直接影响, FeOOH、粉质炭、铜丝催化臭氧氧化对不同含固率 (0.5%、1%、1.5%) 污泥脱水性能的影响如图5所示. FeOOH 催化臭氧氧化中, 当污泥含固率为 0.5% 和 1% 时, CST 在反应前 30 min 内持续降低 (最低分别为 20.9 s 、 32.2 s), 后略有升高, 但均低于污泥初始 CST, 说明在反应过程中污泥脱水性能持续改善; 含固率为 1.5% 时, CST 在反应前 15 min 降低 (最低为 66.5 s), 后随着反应的进行有一定程度的升高, 在反应 40 min 时达到 203.1 s , 高于污泥初始 CST (111.3 s), 即 FeOOH 催化臭氧氧化在反应初始阶段改善了污泥 (含固率 1.5%) 的脱水性能, 但随着反应的继续进行会导致污泥脱水性能恶化. 投加粉质炭时, 在 3 种含固率 (0.5%、1%、1.5%) 下, CST 在反应前 5 min 先降低 (由初始的 37.3 、 60.4 、 111.3 s 分别降至 32.1 、 60.0 、 90.9 s), 后随着反应的进行迅速升高 (反应 40 min 时分别为 283.4 、 520.8 、 707.7 s), 污泥的脱水性能显著恶化, 且含固率越高污泥脱水性能的恶化程度越高. 投加铜丝时, 含固率 0.5% 的污泥 CST 的变化趋势与投加 FeOOH 时类似, CST 在反应前 15 min 持续降低 (最低为 21.7 s), 后略微增加, 但低于初始 CST (37.3 s), 即污泥脱水性能得到改善; 污泥含固率为 1% 和 1.5% 时, CST 呈先降低后升高的趋势, 且反应 40 min 时 CST 高于初始值, 说明污泥脱水性能先略有改善后迅速恶化. 可见, 对于较低含固率的污泥 (如 0.5% 和 1%), FeOOH 催化臭氧氧化能抑制臭氧对

脱水性能的恶化作用,显著改善污泥的脱水性能。

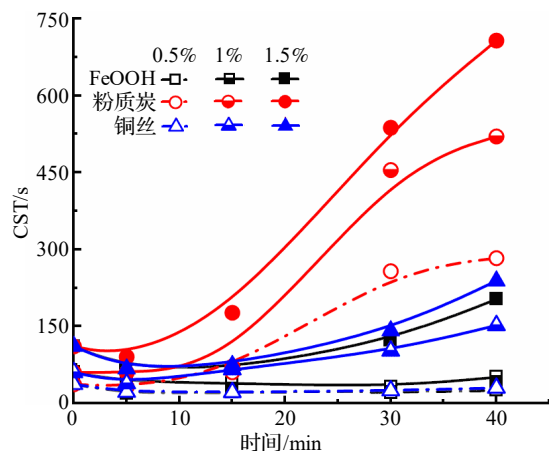


图5 不同含固率的污泥经臭氧催化氧化后 CST 的变化 (臭氧浓度 $37.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.4 FeOOH 投加量对污泥脱水性能的影响

FeOOH 投加量对污泥脱水性能的影响如图 6 所示。

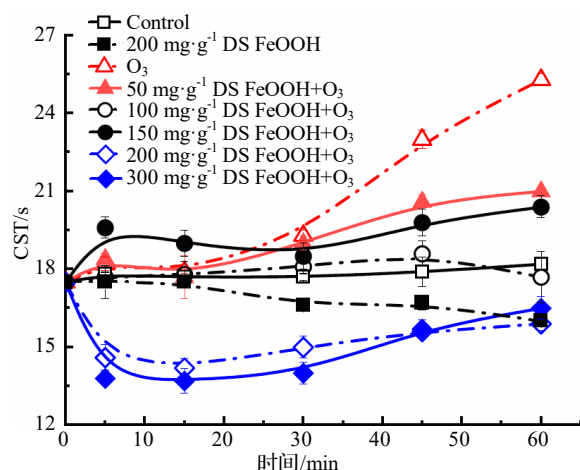


图6 FeOOH 投加量对臭氧催化氧化处理污泥时 CST 的影响(臭氧浓度 $37.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 含固率 0.5%)

原污泥 CST 在反应过程中基本保持不变,说明反应过程中的其他因素(如搅拌)对污泥的脱水性能无影响。向污泥中投加 $200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeOOH, CST 缓慢降低,在 60 min 时达到 16.0 s,说明单独投加 $200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeOOH 可在一定程度上改善污泥的脱水性能。仅通入 $37.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧条件下,污泥 CST 在反应过程中呈升高趋势,在 60 min 时达到 25.3 s,与前述研究结果一致。催化剂与臭氧 ($37.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)联合处理中,投加 50、150 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeOOH 时, CST 呈升高趋势,在 60 min 时分别为 21.0、20.4 s,说明这两种浓度的 FeOOH 虽能在一定

程度上抑制臭氧对脱水性能的恶化作用,但无法有效改善污泥的脱水性能。投加 $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeOOH 时,污泥的 CST 值与原泥接近。投加 200 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeOOH 时, CST 在反应过程中变化趋势一致,均呈先显著降低后略微升高的趋势,在反应 15 min 时取得最低值 14.2 和 13.7 s,可见 200、 $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeOOH 催化臭氧氧化能够在较短的反应时间内显著改善污泥的脱水性能,继续延长反应时间对脱水性能的改善无益。

3 结论

臭氧处理导致污泥的脱水性能恶化,非均相臭氧催化氧化能够抑制单独臭氧处理的恶化作用,其中催化剂 FeOOH、粉质炭和铜丝效果最佳。在非均相臭氧催化氧化体系中,臭氧浓度过大或过小均不利于脱水性能的提升, $22.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为较优的臭氧浓度。对于较低含固率的污泥(如 0.5%和 1%), FeOOH 催化臭氧氧化更能抑制臭氧对脱水性能的恶化作用,显著改善污泥的脱水性能。FeOOH 投加量的增加有利于污泥脱水性能的改善, 200、 $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeOOH 催化臭氧氧化能够在较短的反应时间内显著改善污泥的脱水性能,继续延长反应时间对脱水性能的改善无益。研究结果可为强化污泥脱水性能提供新的可行技术手段。

参考文献:

- [1] 刘亚奇. 臭氧协同超声波对剩余污泥溶胞破解的实验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- [2] 黄中林, 宫常修, 蒋建国, 等. Fenton 氧化对污泥脱水性能和溶解性物质作用效果的研究[J]. 环境工程, 2012, 30(S2):573-576.
- [3] 林秀锋. 超声波联合典型吸附剂调理污泥脱水性能及其堆肥研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- [4] Dong B, Liu X, Dai L, et al. Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2013, 131:152-158.
- [5] 张斯玮, 梁嘉林, 黄锦佳, 等. 缺氧酸化联合零价铁-过氧化氢改善污泥脱水性能的研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(3):780-789.
- [6] Cao B, Zhang T, Zhang W, et al. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review[J]. Water Research, 2021, 189:116650.
- [7] 甄广印, 吴太朴, 陆雪琴, 等. 高级氧化污泥深度脱水技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(9):1108-

- 1113; 1119.
- [8] Fall C, Silva-Hernández B C, Hooijmans C M, et al. Sludge reduction by ozone: Insights and modeling of the dose-response effects[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206:103-112.
- [9] Yu J, Xiao K, Yang J, et al. Enhanced sludge dewaterability and pathogen inactivation by synergistic effects of zero-valent iron and ozonation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1):324-331.
- [10] Li H S, Wen Y, Cao A S, et al. The influence of additives (Ca^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+}) on the interaction energy and loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge and their flocculation mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114:188-194.
- [11] 王钧锐. 化纤废水预处理及混合废水达标处理中试研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [12] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2):27-42.
- [13] Álvarez P M, Beltrán F J, Pocostales J P, et al. Preparation and structural characterization of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the ozonation of pyruvic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(3/4):322-330.
- [14] 郭彩荣. 非均相催化臭氧氧化处理造纸废水生化尾水的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [15] Konsowa A H. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor [J]. *Desalination*, 2003, 158(1/2/3):233-240.
- [16] Gilcreas F W. Standard methods for the examination of water and waste water[J]. *American Journal of Public Health and the Nation's Health*, 1966, 56(3):387-388.
- [17] Badalians Gholikandi G, Zakizadeh N, Masihi H. Application of peroxymonosulfate-ozone advanced oxidation process for simultaneous waste-activated sludge stabilization and dewatering purposes: A comparative study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206:523-531.
- [18] 王正. 污泥臭氧氧化影响因素及组合工艺污泥减量化效果研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [19] Zhang J, Zhang J, Tian Y, et al. Changes of physicochemical properties of sewage sludge during ozonation treatment: Correlation to sludge dewaterability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301:238-248.
- [20] 刘亮. 调理剂与臭氧联用对污泥脱水性能影响的研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2014.

Effect of heterogeneous catalytic ozonation on sludge dewaterability

ZHENG Yangyang¹, ZHANG Lingxiao¹, XU Danyao², LIU Ting¹, WU Annuo¹, YU Jie¹, GUO Minhui^{1*}

(1.School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ninghai Branch of Ningbo Municipal Ecology and Environment Bureau, Ningbo 315615, China)

Abstract: Ozonation is a promising technique for sludge minimization, but it also leads to the deterioration of dewaterability, hindering the subsequent treatment and disposal. To improve the sludge dewaterability, heterogeneous catalytic ozonation was adopted in this study, using 11 kinds of catalysts, including FeOOH , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , Al_2O_3 powder, Al_2O_3 ball, nut shell activated carbon, coconut shell activated carbon, powdered activated carbon, coal based activated carbon, and copper wire. The dewatering performance of sludge was evaluated. Results show that among the 11 catalysts, TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ball, copper wire, FeOOH , and powdered activated carbon could significantly inhibit the deterioration of sludge dewaterability caused by ozonation, and FeOOH , powdered activated carbon, copper wire performed the best. During ozonation treatment catalyzed by FeOOH , powdered activated carbon and copper wire, $22.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was a suitable ozone dosage, and a higher or lower dosage was adverse to the improvement of sludge dewaterability. Among the 3 catalysts, FeOOH catalyzed ozonation could dramatically improve the dewatering performance of sludge with low solid content (0.5% and 1%). Increase of FeOOH dosage was beneficial to improve the dewatering performance of sludge in a short reaction time. The CST of the sludge (solid content 0.5%) reduced 21.1% in 5 min when FeOOH ($300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ DS) catalyzed ozonation ($37.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) was applied, suggesting that it is a promising method to enhance the sludge dewatering performance.

Key words: ozonation; heterogeneous; catalyst; FeOOH ; sludge; dewaterability

(责任编辑 韩 超)