

中山大学

博士学位论文

城市污泥超声波预处理机理与工艺应用研究

姓名：冯新

申请学位级别：博士

专业：环境工程

指导教师：雷恒毅

20090608

城市污泥超声波预处理机理 与工艺应用研究

专 业：环境工程

博 士 生：冯新

指导教师：雷恒毅教授

摘要

城市规模扩大和人口增加，促使城市污水处理厂的负荷不断加大，而污水处理产生的大量污泥也成为必须处理处置的环境难题。当前，污水厂活性污泥存在产量大、含水率高、容积大、脱水困难和有机物稳定时间长等问题，使得污泥处理处置成为污水处理工艺中的难点。为解决污泥处理中存在的问题和了解产生这些问题的原因，本研究采用超声波技术破解剩余污泥以改变污泥理化特性，并结合脱水工艺、厌氧消化工艺和生化池好氧曝气工艺，以分析超声波对这些污水污泥处理工艺的影响，为探明超声波技术对污泥处理的促进作用和影响机理提供理论基础和实践依据，主要的研究结论如下：

① 通过采用从 0-26000 kJ/kg TS 中的 7 个超声能量水平进行活性污泥的破解研究。结果表明，超声波能有效改变污泥理化性质，破坏污泥絮体结构和细胞壁，使污泥中固体物向液相转变，从而改变污泥的沉降性和可生化性，主要表现在污泥中的 SCOD、浊度、溶解性物质、胞外聚合物含量和无机氮含量随着超声能量的增加而增加，而沉降速度、平均颗粒大小和平均絮体族大小却随着超声能量的增加而减少，这些理化指标的变化直接依赖于应用的超声能量，并与超声能量具有显著的相关性。颗粒大小和胞外聚合物是影响污泥沉降性能和上清液浊度的重要因素，最佳的颗粒大小和胞外聚合物含量使沉降性能最佳以及上清液浊度最低。

从污泥理化特性的变化规律来看，活性污泥的超声波处理包括了两个阶段。在第一阶段，在超声能量低于 1000 kJ/kg TS 时，超声波轻微破坏了污泥絮体结

构,改善了污泥的沉降性,但这些能量不足以有效地破解污泥和将固体物转变为溶解态物质。1000 kJ/kg TS 是改善污泥沉降性和降低上清液浊度的最优能量,使沉降速度在 45min 时较对照处理提高 18.6%,而上清液浊度下降 43.7%。另外,1000 kJ/kg TS 也是破坏污泥絮体结构的最小能量。在第二阶段,超声能量高于 5000 kJ/kg TS,污泥的破解效应和溶解效应均表现显著增强。虽然这些能量显著减少颗粒大小和增加胞外聚合物而导致了污泥的沉降性能恶化,但超声波却有利于固体物质向溶解态转化,增加了 SCOD,因而减少了污泥量,而且这些效应在高能量水平下不断得到强化。从 SCOD 结果的分析表明,26000 kJ/kg TS 使 SCOD/TSCOD 和 DD_{COD} 分别增加了 26.8%和 25.3%,而显微镜照片也显示污泥絮体结构和细胞并没有被完全破坏,因而 26000 kJ/kg TS 仍不是完全破解污泥的优化的能量。

② 污泥脱水是污泥减量过程中的重要步骤,超声波作为破解污泥的重要方法,对污泥的脱水性能同样有着重要的影响。本论文分析了 0-35000kJ/kg TS 的超声能量对污泥脱水性能的影响。通过分析污泥 CST、SRF 和泥饼含水率,结果表明,不同的超声能量产生不同的脱水结果。随着超声能量的增加,不论是剩余活性污泥还是消化污泥,其 CST 和 SRF 的变化反映出污泥脱水性能表现为先改善而后显著恶化的变化特点。低能量超声波改善污泥脱水性能,而高能量超声显著恶化了污泥脱水性能,800 kJ/kg TS 是改善脱水性能的最佳能量,使污泥 CST 和 SRF 分别较对照处理下降 11.8%和 44.7%,抽滤泥饼含水率减少 34%。超声波处理污泥导致 EPS 含量的增加和颗粒大小的降低是污泥脱水变化的主要原因,而这个最佳超声能量产生了最佳的 EPS 含量(400-500mg/l)和颗粒粒径分布(80-90 μ m)。EPS 含量和颗粒大小虽不是影响污泥脱水性能的唯一因素,但却在很大程度上反映了污泥脱水变化的原因。

③ 在破解污泥的厌氧消化试验中,通过设计 5 个超声能量水平,以分析超声波处理对污泥厌氧消化的影响。结果表明,超声波能有效促进污泥的厌氧消化性能,提高了沼气产量和缩短消化时间,并且随着超声能量的增加,污泥的消化性能改善越明显。从消化污泥的 pH 和 ORP 变化来看,超声波处理的污泥厌氧消化甲烷化过程较未处理的对照污泥缩短 13d 左右。从沼气产量来看,5000 kJ/kg TS、11000 kJ/kg TS、17000kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能

量使沼气总产量较对照处理分别增加了 3.0%、5.5%、9.6%、24.1%和 31.9%。

④ 通过将经超声波处理的活性污泥以不同比例回流至生化曝气池，研究发现超声波处理的剩余污泥对活性污泥系统的处理效率和系统性能产生的影响较大。从污泥产量来看，超声波处理的剩余污泥在生化曝气处理后能有效减少污泥产量，其表观产率较对照处理减少 18-28%，而且处理比例越大，污泥减量程度越高。从污泥稳定性来看，3/10 的超声波处理比例对污泥有机物降解程度最大，VSS/SS 较对照处理下降了 5.07%，超声波处理有利于污泥有机物的降解过程。从污泥沉降性来看，不同处理比例的污泥均具有良好的沉降性能，但在 1/10、2/10 和 3/10 处理比例时，污泥 SVI 较对照处理均有所下降，分别下降了 24.8%、22.6% 和 9.8%，超声波处理使污泥沉降性能降低。从出水水质来看，1/10 和 2/10 的超声波处理比例使活性污泥系统的出水 COD 有所下降，但进一步增加超声波对污泥的处理比例，出水 COD 明显增加，COD 的去除率下降，但降低幅度较小。由于所有处理的出水 COD 均在 100mg/l 的污水排放标准以内，因而 COD 变化并没对出水水质产生实质性影响。另外，各处理间的出水浊度去除率达到了 90%以上，以 3/10 的处理比例时出水浊度最高。虽然增加的超声波处理比例只是轻微地降低了出水浊度，但这并没有超出污水综合排放标准。

综上所述，超声波因其技术上的特点和优势，而成为污泥预处理的重要物理方法。低能量超声波有利于污泥沉降和脱水性能的改善，而高能量超声波处理更有利于污泥减量。但与当前的其它预处理技术相比而言，**超声波技术在经济成本上仍不能具备主导优势**。随着超声波技术的研究深入和发展，在调节参数、处理装置和能耗水平不断优化和改良，使之不再局限于实验室的研究和开发，而是成为真正具有工程意义上的高效处理技术。

关键词：城市污泥；超声波破解；脱水；厌氧消化；可生化性

Technical application and mechanisms of activated sludge pretreated ultrasonically

Applicant: Feng Xin

Supervisor: Prof. Lei Hengyi

Major: Environmental Engineering

Abstract

Urban expansion and population growth caused a dramatically increase in the processing load of municipal wastewater treatment, while activated sludge processes produced a large number of excess sludge that becomes an environmental problem required to treat and dispose. Also, the treatment and disposal of excess sludge are very difficult due to large volumes, high water content, bad dewaterability and instable organic matters. To solve these problems and understand the reasons behind, this work utilized ultrasound to disintegrate excess sludge for understanding the effects of changes in the physical and chemical characteristics on dewaterability, biodegradability. This provided theoretical and practical basis for better understanding the effects of ultrasonic technology for sludge treatment and the mechanisms behind. The major conclusions are drawn as follows:

1. Seven ultrasonic energy levels ranging from 0 to 26,000 kJ/kg TS were used to disintegrate excess sludge to investigate the changes in physical and chemical characteristics. The results indicated that the ultrasonication process destroys floc structure, facilitates the transfer of matter into the aqueous phase, and breaks up cell walls, as evidenced by increases in SCOD, turbidity, soluble matter, EPS content, and inorganic nitrogen and by decreases in settling velocity, average particle size, and average floc cluster dimensions. Furthermore, correlation analysis showed that many of these changes were directly dependent upon the amount of ultrasonic energy applied. Thus, ultrasonication can significantly change the physical-chemical

characteristics of sludge. On the other hand, particle size and extracellular polymeric substances are important factors affecting sludge settleability and supernatant turbidity. Their optimal values led to best settleability and turbidity.

The ultrasonication of WAS appeared to involve two stages. In the first stage, sonication slightly disrupted floc structure and improved sludge settleability for E_s dosages lower than 1000 kJ/kg TS. These energy doses were too weak to efficiently disintegrate the sludge and release particulate matter into the aqueous phase. An E_s of 1000 kJ/kg TS may be the optimal energy for improving sludge settleability. This energy enhanced 18.6% settling velocity and decreased 43.7% supernatant turbidity comparing the untreated sludge. Occasionally, the energy was necessary for sludge integration. In the second stage, disintegration and solubilisation occurred at E_s doses >5000 kJ/kg TS. Although this worsened sludge settleability due to decreases in particle size and increases in EPS content, ultrasonication facilitated mass transfer and increases SCOD thereby reducing the sludge. These effects were enhanced at higher applied sonication energies. The results demonstrated that SCOD/TSCOD and DD_{COD} were increased by 26.8% and 25.3%, respectively, at the dose of 26,000 kJ/kg TS, comparing the untreated sludge. Thus, the SCOD analysis indicated that an E_s of 26,000 kJ/kg TS was suboptimal for thoroughly disintegrating sludge, and as this corresponded to the highest energy examined in this study, an optimal value was never identified.

2. The effect of ultrasonication on sludge dewaterability was subjected to energy dosages. Each energy dosage led to a different dewatering result. Low energy dosage slightly enhanced sludge dewaterability, while high energy dosage significantly deteriorated sludge dewaterability. Treatment with 800 kJ/kg TS was determined to be the optimal energy dosage for optimal results. Increasing EPS concentration and decreasing particle size were determined to be the major reasons for the observed changes in sludge dewaterability. The optimal energy dosage generated sludge with optimal EPS concentration and particle size distribution.

3. The effects of sludge disintegrated by ultrasonic energy on the anaerobic digestion process were investigated. The results indicated that ultrasonication

enhanced efficiently sludge anaerobic digestibility, increased the biogas production, and shortened the digestion time. The changes in digested sludge pH and ORP demonstrated that the digestion time for the sludge treated by ultrasound was reduced by 13 days comparing to the untreated sludge. The energies 5000 kJ/kg TS, 11,000 kJ/kg TS, 17,000 kJ/kg TS, 26,000 kJ/kg TS and 35,000 kJ/kg TS increased the biogas productions of 3.0%, 5.5%, 9.6%, 24.1% and 31.9%, respectively, related to the untreated sludge.

4. Different ratios of the sludge disintegration used to return to biological aeration tank were investigated. The results indicated that ultrasonication can affect effectively the efficiency and performance of activated sludge system. Sludge yield for the treated sludge was reduced by 18-28% comparing to the untreated sludge. The more treated ratio was, the more reduced volume was. Additionally, these treatments had good settleability, but SVI for the ratios of 1/10, 2/10 and 3/10 was worse than that for the untreated sludge, with a 24.8%, 22.6% and 9.8% reduction, respectively. Thus, ultrasonication decreased the sludge settleability, but the decreased degree did not produce a significant effect on sludge characteristics in this work. Similar to sludge settleability, effluent COD was decreased at the ratio of 1/10 and 2/10 but was increased at the further increasing ratio. However, the effluent quality of all treatments was not affected because effluent COD was less than 100 mg/l. On the other hand, removal efficiencies of supernatant turbidity for all treatments reached above 90%. The treatment at the ratio of 3/10 had a highest turbidity value and also caused best sludge stability.

To sum up, ultrasound, as an important physical method to disintegrate sludge, has its technical characteristics and advantages. However, its handling cost does not dominate over that of other pretreatment technologies. Although high specific energies facilitated sludge reduction but played considerable negative effects on sludge settleability and dewaterability. However, it does not mean that the technology does not have the value of theoretical research and practical development due to its disadvantages. With the further development of the technology, adjustment parameters, apparatus and energy consumption levels would be optimized and

improved. At that time, the technology would not be limited to researches in the lab but become a real high efficient one for practical application.

Key words: Excess sludge; ultrasonic disintegration; dewaterability; anaerobic digestion; biodegradability.

原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：冯毅

日期：2009年6月8日

学位论文使用授权声明

本人完全了解中山大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆、院系资料室被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印或其他方法保存学位论文。

学位论文作者签名：冯新

日期：2009年6月8日

导师签名：陈波

日期：2009年6月8日

第1章 前言

随着我国国民经济的迅速发展和城市现代化建设、城市环境和生态平衡的要求，城市污水处理厂的兴建和运行管理已成为现代化城市建设不可分割的一部分。全国各地不断开展改善水质、污水处理、污水回用和污泥处理处置工作。根据我国国民经济发展和建设部规划要求，2010年实现强化城市排水和污水处理设施的建设，需新建污水处理厂600多座，污水处理率达到40-50%^[1]。如按污水处理率50%计，其投资年增约5000亿元，这对我国污水处理事业发展既是机遇又是挑战^[2]。

污水污泥处理处置是污水处理事业的重要组成部分，其处理处置程度的好坏是评价污水处理状况的重要标准。合理地处理处置既减少环境污染，又可以使污泥成为资源进行综合利用。然而据统计，截至2003年底，我国仍有一半以上的城市没有污水处理厂，而在已建成的污水处理厂中又有一半因经费不足而无法正常运行，大部分已设污水厂的城市其污水处理率还不到20%^[2]。目前，我国城市污水处理的投资约90%来自国内外各种贷款，基本受到国内外大公司的垄断，投资高昂，且大部分设备都依赖进口^[2]，这种不合理的经济压力代价巨大。因此，我国城市污水污泥处理处置工作任重而道远。

1.1 污泥问题的提出

目前，我国已建成并运转的城市污水处理厂有427余座，年处理污水能力为 $113.6 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。据测算，我国城市污水量在未来20年还会有较大增长，2010年污水排放量将达到 $440 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$ ，2020年污水排放量将达到 $536 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[3]。城市污泥是城市废水处理厂在处理废水过程中所产生的固体废物，其产量通常为污水量的0.3-0.5%（体积）或者约为污水处理量的1-2%（质量）^[4]；如果污水进行深度处理，污泥产量将会增加0.5-1倍。污水处理量及处理效率的提高，势必导致污泥数量的增加。我国污水处理量和处理率虽然不高，但2003年我国城市污水处理厂产生湿污泥量约为 1.48×10^7 吨（按含水率80%计），且每年以10%的速度递增，需处理污泥的含水率大都在90%以上^[5]。另外，污泥处理费用能够占据污水处理厂总运行费用的20-50%，投资能够占污水处理厂总投资的30-40%^[3]。

因此，我国污泥处水处理事业在不断取得进步的同时，也将面临巨大的污泥处理处置压力。

集中生化处理已成为我国当前废水处理的主流方式，但由于经济原因，国内往往把污水处理和污泥处置分割开来，形成污水处理优先、污泥处理置后的局面，产生的污泥也没有引起足够的重视，使污泥处理处置长期受到冷落，污泥处理处置工程技术研究相对比较落后。一直以来，污泥因产量大、含水率高、脱水困难以及经济、运行管理等因素制约，使其减量处理过程难以有效地解决，造成污泥后续处理处置数量增多、经济成本增加和技术难度增大。目前，我国大部分污水厂采用延时曝气工艺直接浓缩-脱水-外运的污泥减量模式^[5]。然而，这种运行模式下的外运污泥仍含有大量不稳定有机物、较高含水率和大量病原菌体，直接施用农田会对农作物产生毒害作用，或进入填埋场会占据大量使用场地，产生更多的渗滤液和腐化发臭，环境污染严重，缩短填埋场寿命，或进入焚烧厂则因含水率过高而使焚烧效能降低。另据估计，我国约 14%的污泥仍没有经过任何减量措施而直接堆积于环境中，给环境带来巨大危害^[5]。因而研究污泥的高效处理处置技术将成为解决污泥问题的重要前沿研究课题，具有十分重要的应用价值和实践意义。

1.2 污泥理化特性

污泥种类是多种多样的，污泥的组成、性质和数量主要取决于废水的来源，同时也与污水处理工艺有密切关系。通常，污泥是指粒径大于 4.4 μm 的颗粒物质，包括部分超胶体 (1-100 μm) 和可沉物 (>100 μm)，当粒径小于 4.4 μm 时，就可

表 1-1 城市污水处理厂污泥的基本理化性质

Table 1-1 Physical-chemical characteristics of sludge from municipal wastewater treatment plant

项目	初沉污泥	剩余污泥	厌氧消化污泥
pH	5.0-8.0	6.5-8.0	6.5-7.5
干固体总量 (%)	3-8	0.5-1.0	5.0-10.0
挥发性固体总量(干重, %)	60-90	60-80	30-60
固体颗粒密度 (g/cm ³)	1.3-1.5	1.2-1.4	1.3-1.6
容重	1.02-1.03	1.0-1.005	1.03-1.04
BOD ₅ /VS	0.5-1.1	—	—
COD/VS	1.2-1.6	2.0-3.0	—
碱度 (CaCO ₃ , mg/l)	500-1500	200-500	2500-3500

以认为污泥已完成了分解与降解过程^[4]。污泥按性质可分为可分成以有机物为主的污泥和以无机物为主的沉渣。污泥的主要特性是有机物含量高，颗粒较细，含水率高，脱水困难，其中含有大量植物营养素、寄生虫卵、病原微生物及一些重金属。沉渣的主要特性是颗粒较粗，密度较大，易脱水，流动性较差，不易腐化。按处理方法，可分为初沉污泥、剩余污泥、消化污泥和化学污泥，其基本理化成分见表 1-1^[6]。**初沉污泥**是指一级处理过程中产生的污泥，也就是在初沉池中沉淀下来的污泥，正常情况下为棕褐略带灰色，腐败后为灰黑色，有难闻气味，pH 值在 5.5-5.7，**含水率一般为 96-98%，有机质含量为 55-70%**。**剩余污泥**是指在生化处理工艺等二级处理过程中排放的污泥，外观为黄褐色的絮体，**含水率一般为 99.2%以上，有机质含量为 70-85%，pH 值为 6.5-7.5**。消化污泥是初沉污泥、剩余污泥经消化处理后达到稳定化、无害化的污泥，其中的有机物大部分被消化分

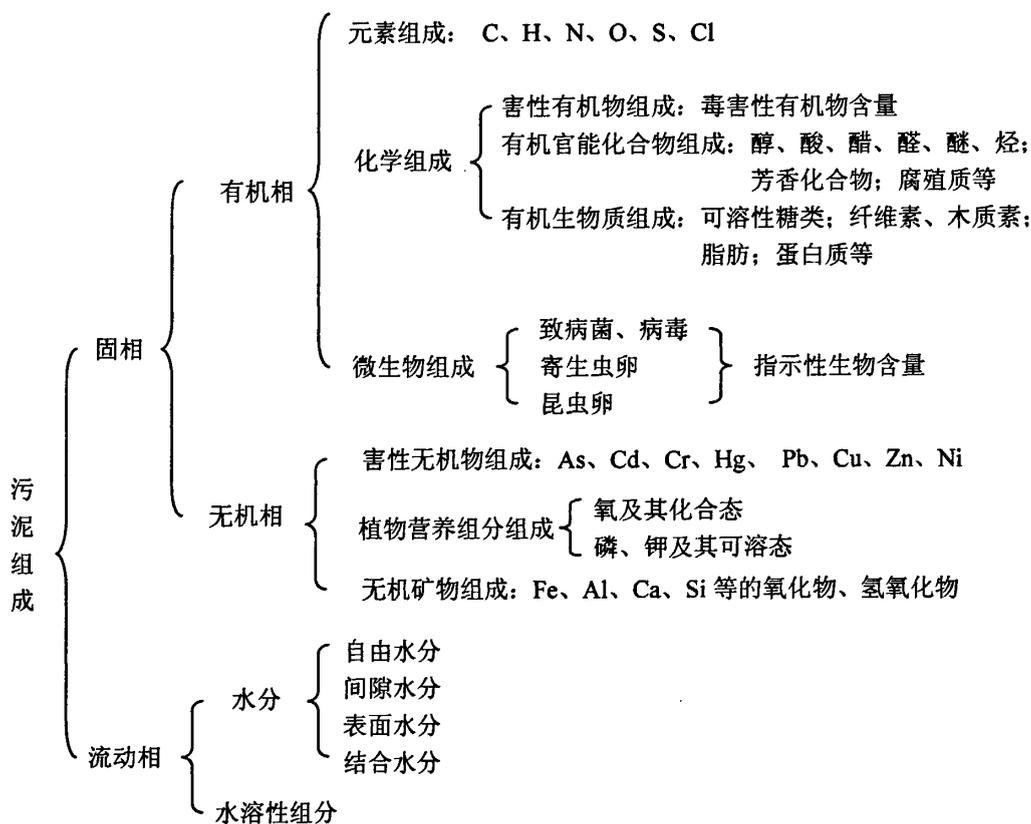


图 1-1 城市污泥基本组成体系
Fig. 1-1 Basic components of sewage sludge

解, 因而不易腐败, 同时污泥中的寄生虫卵和病原微生物被杀灭, 可以较为安全地填埋和进行农业利用。化学污泥是指絮凝沉淀和化学深度处理过程中产生的污泥, 化学污泥一般气味较小, 容易浓缩和脱水, 有机质含量不高, 不需要消化处理。

污泥是废水处理过程中产生的物质, 它是以微生物为主体, 同时包括混入生活污水或工矿废水中的泥沙、纤维、动植物残体等固体颗粒及其吸附的有机物、金属、病菌、虫卵等物质的综合体。污泥中也含有植物生长发育所需的氮、磷、钾及维持植物正常生长发育的多种微量元素和能改良土壤结构的有机质, 同时也含有病原微生物、寄生虫(卵)、重金属及某些难降解的有机毒物, 见图 1-1^[6]。污泥的组分随废水来源、废水处理厂处理工艺及季节不同而变化, 污泥的组成差异较大。从废水处理厂排出来的污泥一般由松散的物质组成, 含水率较高, 污泥容积可达其所含固体容积的数十倍, 体积非常庞大, 性质很不稳定, 极易腐化, 不利于运输和处置, 故需及时进行减量化和无害化的处理, 使含有病原微生物、散发出恶臭的腐化物质数量减少并使其分解。

1.3 城市污泥处理处置现状

长期以来, 我国存在着重污水处理而轻污泥处理的倾向。在现有的污水处理施中, 有污泥稳定处理设施的还不到25%, 有处理工艺和配套设施完善的不到10%^[1]。在目前仅有的十几座污泥消化池中, 能够正常运行的很少, 有些根本就没有运行。未经任何处理的污泥便直接农用占60%以上, 即使在设有消化池的污水处理厂, 消化后的污泥也只是稍轻脱水后就直接农用而未作任何无害化处理, 仍不符合污泥农用卫生标准, 与国外发达国家相比尚有较大差距。某些地方的污水虽然得到了有效治理, 但大量未经稳定处理的污泥仍没有正常出路。许多城市仍采取露天堆放的方法, 造成了城市周围垃圾成山、蚊蝇滋生、环境污染严重的状况, 并已威胁到人类的健康, 使污水处理工作变得毫无意义。也有一些地方因污泥处理装置投资费用高, 污水处理厂在建设中将污泥处理部分放在二期工程实施, 但由于资金、人员和技术等多方面的原因, 一期工程完成并运行多年后, 二期工程还得不到落实。在这种情况下, 污泥不得不直接排放, 造成了二次污染。尽管国家在投资有限的情况下花费了大量人力、物力和财力处理污水, 但由于污

泥得不到充分有效的控制，造成了新的环境污染。

我国污水污泥处理技术起步较晚而相对落后，存在着管理不规范不健全、资金投入不足、缺少成套的处理处置技术以及足够数量的管理和科技人才等问题，远远不能满足对污泥控制和利用的需要，而且至今没有一系列而全面的技术标准问世，也很大程度上限制了污泥处理的有效性和环境状况的迅速改善。为保护、改善和提高我国的环境质量，实现可持续发展的社会经济，大力加强对污泥处理处置技术的研究和开发已成为当务之急。

1.3.1 存在问题

1.3.1.1 污泥处理率低、工艺不完善

我国很多城市没有把污泥的处理作为污水厂的必要组成部分，许多污水处理厂根本没有建成污泥处理系统，造成我国城市污泥处理率很低。从处理工艺来看，大部分污泥处理工艺很不完善。在已建成运行的城市污水厂来看，污水污泥处理工艺大体有 18 种^[1]，其中污泥经浓缩、消化稳定和干化脱水处理的污水厂占总城市污水处理厂的 25.68%，不具有污泥稳定处理的污水厂占 55.70%，不具有污泥干化脱水处理的污水厂占 48.65%，这表明我国 70%以上的污水厂中不具有完整的污泥处理工艺。污泥经浓缩、消化后，尚有约 95-97%的含水率，体积仍然很大，而脱水后仍有 80%左右的含水率，这对污泥的后续处理利用、运输造成较高的成本。

1.3.1.2 污泥处理技术、设备落后

当前我国有些污水处理厂所采用的污泥处理技术已经是发达国家所摒弃的技术，其水平还停留在发达国家 20 世纪 80-90 年代的水平，有的甚至是国外 70 年代的水平。有些污泥处理技术不合乎我国的污水污泥特性，对所采用的技术缺乏必要的调查研究。污泥处理设备也比较落后，国产的设备性能差、效率低、能耗高，专用设备少，未能形成标准化和系列化，所以目前我国多采用从发达国家直接进口设备的方式，这相应地提高了污泥处理的费用，也限制了我国污泥处理技术的提高和发展。

1.3.1.3 污泥处理投资、设计、管理水平低

很多已建成的污泥处理设施不能正常运行，除技术水平外，管理水平低也是

重要因素。大部分污水厂的管理人员和操作人员的水平较低,缺乏管理经验,不能有效地组织生产,加上技术人员少,各个专业不配套,所以一旦生产上出现问题,不知如何处理。有的污水处理厂的污泥处理系统只好长期停止运行。提高污水厂的管理水平,早日实现科学管理是保证污水厂污泥系统长期运转的关键所在。

在污水污泥处理方面,我国还缺乏实践经验和设计经验,尤其是污泥处理系统的整体设计水平还比较低。从已建成的污水处理厂的污泥处理装置看,运行工况不佳、不能保证长期运行的较多,很多厂的装置设施建成后,又进行较大的技术改造,造成人力、物力和财力的极大浪费。另外,我国污水污泥处理投资只占污水处理厂总投资的 20-50%,而发达国家污泥处理投资要占总投资的 50-70%^[1]。

1.3.1.4 污泥处置利用水平低

我国的污水污泥出路存在严重问题,难以找到合适的污泥处置利用方法和污泥弃置场所。我国传统的污水污泥处理方式是农业利用,但近年来由于郊县农民更加习惯于施用化学肥料以及受现行的施肥方法的限制,导致污水污泥作为农肥的出路非常不畅,而是将未处理的污泥直接农用,增加农用风险。污泥中的重金属难以去除也是污泥农用的限制因素。目前为止,我国仍缺乏一套较为完善的污泥农用技术规范,大多数施用者对污泥的施用方法存在盲目性和任意性,不仅没有达到安全处置目的,反而引起局部土地污染。

1.3.2 处理处置对策

从我国今后的发展趋势来看,其城市污水处理将形成以国家投资的大型污水处理厂为主,各地区根据经济发展状况投资兴建不同规模的污水处理厂并存的局面,因此对污水厂污泥的处理应根据污水厂所处的环境位置、处理规模、资金来源、经济技术水平来确定适合我国国情的工艺方法和技术设备等。

对于我国城市的各类污水处理厂来说,应该不断完善其污水污泥处理工艺,选择包括污泥浓缩、厌氧消化、脱水等较完善的污泥处理工艺,并积极开发性能良好的、国产污泥浓缩、稳定和脱水的装置与机械,以提高污泥的含固率,使后续的污泥处理和综合利用能顺利进行。就选择污水污泥浓缩技术而言,我国城市污水污泥中有机物含量低,采用重力浓缩仍然是一种经济、有效的污泥减容方法。污泥脱水的方法主要包括自然干化和机械脱水,自然干化由于受到气候、地区的

限制而很少被采用。污泥的机械脱水能有效降低污泥体积，为污泥的后续处理打下良好基础。机械脱水技术有板框压滤脱水、带式压滤脱水和离心脱水等，在实际运行中各有其优缺点，根据污水厂工艺、运行的特点和污泥处理处置的要求选择机械脱水方法。采用生污泥直接脱水后进行好氧堆肥的方法，利用微生物作用，将污泥转化为类腐殖质，可消除污泥恶臭，这种方法处理污泥具有无害化程度高、经济简便、高效低耗等优势，是一种有前途的污泥处理处置方法。

1.3.3 处理处置技术研究现状

1.3.3.1 城市污泥预处理减量技术

活性污泥工艺是我国目前普遍采用的污水处理工艺；其目的是最大限度地降低 BOD，减少污泥产量。然而，常规活性污泥工艺除了氮和磷不易达到排放标准外，另一个主要的弱点是污泥产量大。在污水的生物处理过程中产生大量的生物污泥，需要经分离、稳定、消化、脱水及处置等步骤。为减少后续的污泥处理数量与处理成本，各种方法的污泥减量预处理技术不断形成并得到发展，其中以物理和化学的预处理方法尤为引人关注。

污泥减量的物理预处理方法主要是利用物理外界作用，溶解污泥生物细胞，破坏污泥絮体结构，使污泥体系结构发生重组，以便利于污泥脱水、沉降、消化等一系列后续处理。目前，物理预处理方法主要有超声波技术、机械压力、热法、速冻法等^[7]，不论哪种物理预处理方法，其最基本目的是压破细胞壁，释放出细胞内所含的物质，同时污泥颗粒变小，生物比表面积增加，这有利于进一步分解。这些方法通常应用于污泥的回流系统之中，只要在原有污泥回流系统中添加适当的处理装置，即可实现污泥减量的目的。这种污泥减量只是部分污泥的减量，不能实现零污泥排放，然而这种污泥减量为后续污泥处理节约了大量处理成本，并且因其方法简易而广受关注。

1.3.3.1.1 污泥减量的物理预处理方法

高压喷射法：Chio 等^[8]研究发现高压喷射是污泥破解的有效方法，在压力为 50bar 时处理 5 次，可以使 86% 的总蛋白质溶出，而处理 1 次就可使溶解性化学需氧量（SCOD）由 152mg/L 上升至 1250mg/L，强力撞击是导致污泥破解的主要原因。珠磨法：Muller 等^[9]研究了搅拌研磨对污泥破解的影响，结果表明：当

能量输出为 10000kJ/kg SS 时, COD 的溶出率可达 90%, 细胞的破解由剪切力层间的碰撞与珠的滚动引起。超声波法: Tiehm 等^[10]进行了利用超声波破解污泥, 发现以 31kHz 和 3.6kW 处理污泥 64 秒, SCOD 从 630mg/L 提高到 2270mg/L, 低频超声波产生的机械剪切力是污泥污泥破解的重要原因^[10, 11]。Camacho 等^[12]利用高温进行污泥破解, 40℃时污泥破解效果不明显, 60℃时加热 24h 使 25% 的 TCOD 溶出, 95℃时加热 24h 使 30-35% 的 TCOD 溶出, 120℃时压力为 1bar 持续 45min, TCOD 溶出率为 35%。

1.3.3.1.2 污泥减量的化学预处理方法

臭氧氧化法: Yasui 等^[13]研究臭氧氧化破解污泥, 臭氧投加量为 10mg O₃/g MLSS·d 状况下, 氧化后的污泥回流处理后, 可以使污泥产量减少 50%, 臭氧投加量增加到 20mg O₃/g MLSS·d 时, 可以实现无剩余污泥排放。利用臭氧强氧化性将部分污泥矿化为二氧化碳和水是该法实现污泥减量的主要原因, 但最佳投量及投加方式控制复杂, 难以控制。氯气氧化法: Saby 等^[14]研究氯气氧化破解污泥, 氯气投量为 133 mgCl₂/g MLSS·d 时, 污泥回流处理后, 可以使污泥产量减少 65%。为达到相同的破解效果, 氯气的投加量是臭氧的 7-13 倍。氯气氧化后的污泥沉降性能很差 (SVI>400), 而且氯气会与水中的某些物质反应生成三卤甲烷^[15]。湿式氧化法: Shanableh 等^[16]研究发现湿式氧化可氧化污泥生成挥发性脂肪酸 (VFA) 等易生物降解的小分子物质, 污泥破解后可回流至好氧系统进行隐性生长, 实现污泥的零排放^[17], 高温高压条件是氧化不可缺少条件。Fenton 试剂氧化法: Tokumura 等^[18]利用 Fenton 试剂污泥破解, 显著增加污泥 SCOD, Fe²⁺ 和 H₂O₂ 用量增加有助于破解过程。碱解法: 林志高等^[19]研究了加碱破解污泥, 可促进厌氧消化效率, 增加产气量。

1.3.3.1.3 组合方式破解法

热碱法: Tanaka 等^[20]将 NaOH 投加量为 0.3gNaOH/g MLSS 时, 在 130℃下处理 5min, 可以使 53% 的颗粒性 COD 溶解。热酸法: Neyens 等^[21]将剩余污泥的 pH 值调节至 2 时, 在 155℃, 使水相中 SCOD 值由 510mg/L 升至 11000mg/L, BOD 值由 154mg/L 升高至 7300 mg/L, BOD/SCOD 值由 0.30 升至 0.66, 热酸法处理后的污泥水相可生化性程度大大提高。由于强酸和高温会使污泥中的蛋白质、多糖类物质变性, 使 EPS 以及污泥微生物细胞受到严重破坏^[22]。热氧化法:

为了强化氧化的效果,可以采用热氧化法进行破解。Camacho 等人进行了过氧化氢与加热协同作用下破解污泥的研究(Camacho et al.,2002)。分别在 60℃与 95℃下进行了氧化试验,破解时间为 1hr。结果表明,每消耗 1 摩尔 H_2O_2 可以释放 20 mgTOC,在 60℃与 95℃时,TOC 的释放量分别为 195mg/L 与 553mg/L,而单独采用加热破解时,TOC 的释放量分别为 145mg/L 与 153mg/L,两者的协同作用显著。**超声波与碱协同: Chiu 等^[23] 采用两种组合方式处理污泥,第一种是向污泥中加 1mol/L NaOH 溶液碱解 24h 后,再用超声波处理 24s/ml,SCOD/TCOD 为 89.3%;第二种用超声波处理投加了 1mol/L NaOH 溶液的污泥 14.4s/ml,SCOD/TCOD 变为 77.9%,超声与碱耦合作用加强超声对污泥的破解作用。**

在以上污泥破解技术中,化学方法需要投加大量药剂,投加量控制复杂;加热法易造成反应器的腐蚀,污泥量较大时,操作管理复杂;机械方法破解效果最好,但能耗较大,其中超声波技术设备最为简单,比较易于推广。

1.3.3.2 城市污泥处理利用技术

城市污水污泥的处置途径包括土地利用、卫生填埋、焚烧处理等方法,这些方法都能够容纳大量的城市污水污泥^[24]。近年来,许多国家颁布和实施了一系列的污泥处理处置措施和规定。填埋因需要消耗大量土地及沥出液产生的二次环境污染而受到禁止。焚烧虽是污泥减量最有效的方法,但焚烧产生的废气增加温室效应,因而需要昂贵的治理设备^[25],焚烧的成本是其他工艺的2-4倍^[26]。因而,污泥的土地利用可能是污泥最终处置的最佳出路。

传统的污泥土地处理不仅可利用土壤的自净能力对污泥作进一步无害化处理,而且污泥中的有机质、腐殖质可改善土壤结构,也可回收利用有机质,促进植物生长,污泥土地利用使生产费用降低。无论从经济因素还是从肥效利用出发,污泥的土地利用特别是污泥农用都是一种符合我国

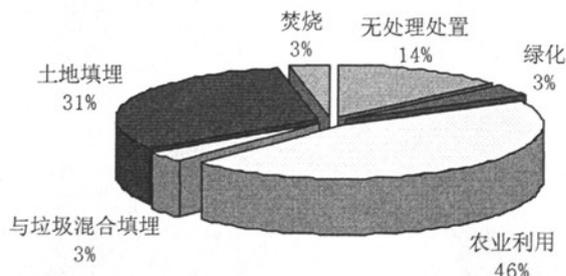


图 1-2 几种污泥利用方式在我国所占比例
Fig. 1-2 Utilization proportions of several technologies for sewage sludge disposal in China

国情的处置方法。我国自 1961 年北京高碑店污水处理厂的污泥大多被当地的农民施用于土地，其后的天津纪庄子污水处理厂的污泥也均用于农田。随着城市污水污泥产量和污水处理厂的逐渐增多，目前我国已开始将污水处理厂污泥用于土地填埋和城市绿化，并将污泥作为基质，制作复合肥用于农业等。但由于我国在污泥管理方面对污泥所含病原菌、重金属和有毒有机物等理化指标及臭气等感官指标控制的重视程度还不够，因此限制了对污泥的进一步处置利用。

然而，值得注意的是，从几种污泥处置技术在我国所占的比例来看（图1-2为^[27]），我国的污泥处置仍有13.79%的污泥未经任何处置，这将给环境带来巨大危害。污泥散发的臭气污染空气，病原菌对人类健康产生潜在威胁，重金属和有毒有害有机物污染地表和地下水系统。

1.4 超声波技术应用于污泥处理的研究现状

1.4.1 超声波技术概述

超声波为声波的一种，是介质（空气和液体）中的一种弹性机械波，频率为15kHz-10MHz，超出人耳听觉上限。依据频率及用途不同，超声波又可分为功率、高频和诊断超声。功率超声波一般作为一种能量输入形式，常用于清洗、塑料熔接、溶液混合及强化化学化工过程等；高频和诊断超声波作为一种波动形式，常用于医学扫描、化学分析及松弛现象研究等^[28]。

1.4.1.1 超声原理

超声波辐射液体时会产生超声空化现象，即液体中的微小泡核在超声波作用下被激活，形成振荡、生长、膨胀及崩溃等一系列动力学过程，见图 1-3^[29]。这些微小泡核具有高温、高压、寿命短的特征，研究表明^[30]，泡核内温度高达 5200K，压力高达 $5.05 \times 10^7 \text{Pa}$ ，泡核周围极小的空间范围内（泡核液相层厚度为 200-300nm）的温度也可高达 1900K。由于这种局部高温、高压条件存在的时间极短，故温度变化率可高达 109K/s，并伴有强烈的冲击波和时速高达 400km/h 的微射流，这就为在一般条件下难以实现的化学反应提供了一种极端的物理化学条件，因而这些泡核通常被视为具有极端物化环境的微反应器，利于反应的进行。附着在固体杂质、微尘或容器表面上及细缝中的微气泡或气泡，或因结构不均匀造成液体中抗张强度减弱的区域中析出的溶解气体等都能够被超声作用而形成

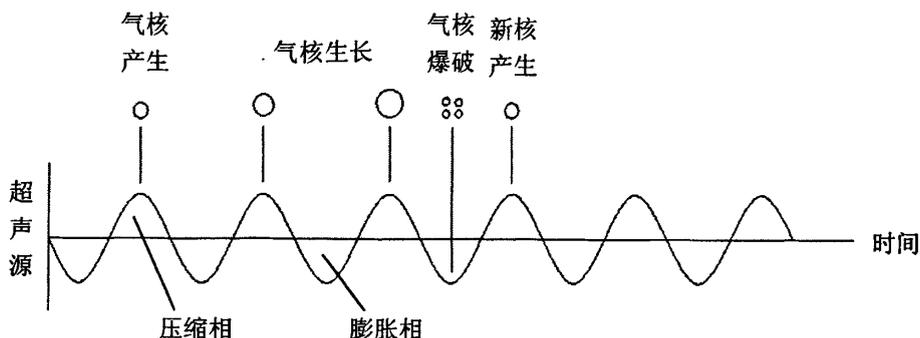


图 1-3 超声波在液体介质中的传播及空化过程

Fig. 1-3 Transmission of ultrasound in liquor and the process of cavitation

这样的微小泡核。

超声空化过程是空化泡形成、运动和崩溃的过程，但不是所有气泡在超声波作用下都会闭灭，也不是任何频率的超声波都能在介质中引发明显的空化效应，只有当声波的频率 (f) 小于气泡的谐振（或共振）频率 (f_r) 时，或者说当气泡尺寸 (R) 小于其共振尺寸 (R_r) 时，气泡才会闭灭。当 $f=f_r$ 时，空化效应最为显著。当 $f>f_r$ 时，空化气泡会进行复杂的非线性振动，而不会发生崩灭。

液体中空化气泡对声场的响应可能缓和也可能很强烈，为此根据其对应声场的响应程度，超声空化可分为稳态空化和瞬态空化两种类型。稳态空化是一种寿命较长的气泡振动，常持续几个声周期，而且振动常是非线性的，一般在较低声强（小于 $10\text{w}/\text{cm}^2$ ）时发生，气泡崩溃闭合时所产生的局部高温高压不如瞬态时高，但可以引起声冲流。瞬态空化一般在较高声强（大于 $10\text{w}/\text{cm}^2$ ）时发生，在 1-2 个声周期内完成，空化气泡内的气体或蒸汽可被压缩而产生局部高温高压，并伴有发光、冲击波、微射流等现象，在水溶液中可产生 $\text{HO}\cdot$ 等自由基。

1.4.1.2 超声空化影响因素

影响超声空化的因素主要有超声场（如声强、声能密度、频率等），液体介质的性质（如张力、粘度、蒸汽压等），环境因素（如温度、压力等）^[31]。在液体中产生空化的最低声强或声压幅值称为空化阈。一般说，提高声强会增加空化强度，加强化学效应，而频率高会提高空化阈，使难于发生空化，然而一旦空化发生，将增加空化强度，加强化学效应。液体中含气量增加会降低空化阈，所含

气体的 γ 值（热传导比值）大时所产生的空化强度也高。液体的温度升高会使表面张力及粘度下降，蒸汽压上升，这些都会降低空化阈，但同时会降低空化强度。当液体的外部压力提高时，空化阈也提高，即不容易产生空化。总之，要得到预期的超声效应，必须综合考虑上述影响超声空化的因素。

1.4.1.2.1 频率

通常超声空化可在低频至中频范围内产生，在低频范围（ $<100\text{kHz}$ ）自由基产生量较少， $100\text{-}1000\text{kHz}$ 范围内自由基形成显著，即低频超声机械效应较强而化学效应较弱，高频超声化学效应较强而机械效应较弱^[32]。为分析超声波分解污泥是空化作用时气泡破灭产生水力剪切力的作用，还是自由基反应引起细胞分解。Tiehm 等^[11]在保持其它实验条件不变的情况下，研究在 $41\text{-}3217\text{kHz}$ 不同频率超声波作用情况，探明分解生物固体的最佳频率范围。结果表明，随着频率增加，细胞分解程度明显下降，最佳分解的频率为 41kHz ，污泥分解主要是低频时水力剪切力的力学作用。在后来的研究报道中^[33-35]，利用超声破解污泥的频率范围是 $20\text{-}28\text{kHz}$ ，均获得较理想的破解效果。

1.4.1.2.2 声能密度

声能密度是指单位时间单位体积溶液被施加的超声能量，是影响破解速度与反应器设计的一个重要参数。但现有研究的声密度均将时间与输入功率作为两个影响因子分离开来，以 W/ml 来表示，以研究声密度对污泥破解的影响。研究所涉及的声能密度范围主要集中在 $0.11\text{-}10\text{W/mL}$ ，研究表明污泥的破解速率随着声能密度的增大而增加^[33, 36, 37]。

1.4.1.2.3 声强

声强是指超声功率与超声辐射面积的比值， W/cm^2 ，也是影响超声破解污泥的一个重要因素。目前研究所涉及的声强范围为 $0.11\text{-}100\text{W/cm}^2$ ，污泥破解速度随着声强的增大而增大。Lorimer^[38]研究认为，水中产生超声空化的最低声强为 0.4W/cm^2 ，但是声强为 0.1W/cm^2 时，仍然观察到了污泥破解现象，这与污泥中存在大量细小颗粒及小气泡可以作为空化气泡核而产生空化效应有关。

作为超声参数调控的三个因素之一，频率在同一台仪器中通常是固定的，不可调节，为能有效地破解污泥，应选择低频率为宜。而声密度与声强是可通过作

用时间和功率进行调节,其目的也就是为分析这两者对污泥破解的影响。然而这两个因素均将**功率与时间**作为双因素而把声能量参数分解,使得污泥破解影响因素不明确,两者之间的权重不明确,因此在较多的研究报道中^[39-41],均采用在固定频率的基础上,将能量作为唯一的影响因素,以 kJ/kg TS 或 kJ/ml 来表示。

1.4.2 超声波破解污泥的研究现状

最近,一些研究报道表明超声对于破解污泥是一种有效手段,因而能够加速厌氧消化过程^[11, 42]、提高甲烷产量^[11]和改善脱水性能^[35, 43]。各种超声因素对污泥性质的影响也得到研究,如能量^[40, 44],频率^[11],时间和密度^[33, 45]。这些研究表明长时间(120min)、低频率超声(20kHz)及高密度(0.44watt/ml)对污泥破解是十分有效的,这是超声波诱导的空化现象作用的结果^[46]。然而,长时间超声过程导致污泥温度能明显增加,处理后污泥的温度从15℃上升至45℃^[33, 40],这种热效应是不可能避免的,应在实际工程中予以考虑。

曹秀芹等^[47]研究了不同声能密度下的剩余污泥破解情况,当声能密度为0.25W/mL,破解污泥30min,污泥上清液中SCOD值从133mg/L上升到2566mg/L,而声能密度为0.5W/mL下,破解30min后SCOD值从133mg/L上升到4532mg/L。Bougrier等^[44]采用1350kJ/kg TS破解污泥,使污泥平均粒径由31.99 μm 降至18.5 μm ,同时,污泥SCOD值增加,SCOD/TCOD的比值由5.8%增加至16.1%,表明超声波破解污泥使剩余污泥的颗粒粒径变小。在较低的能量输出下,超声波破解只是破坏了污泥的絮体结构,而不会破坏污泥细胞。Lee等^[48]研究了在低能量输出条件下污泥的破解情况及其对中温厌氧消化的促进作用,在超声频率为20kHz和声强为0.33W/mL时破解污泥20min,污泥中SCOD/TCOD仅从0.06-0.08上升至0.1。

剩余污泥的超声波破解仅仅是一个预处理过程,其目的是破坏污泥的结构及细胞壁,使污泥絮体结构发生变化,细胞内含物溶出而进入水相,变难降解的固体性物质为易降解的溶解性物质。破解的污泥常常与4种处置工艺结合(厌氧消化、脱水、回流至好氧处理系统进行生物处理、沥出液作为反硝化碳源加以利用),以提高处理效率。

1.4.3 超声波对污泥脱水性能的影响

利用超声波预处理污泥使污泥中菌胶团结构和微生物细胞膜均受到严重破

坏，从而改变污泥结构，使污泥内部水和吸附水通过作用后转变成自由水，提高脱水性能，降低泥饼含水率。然而，污泥细胞壁破坏后细胞内物质如蛋白质、碳水化合物、钙离子、镁离子等物质也溶于水中，这些物质的大量存在降低了污泥的脱水效率。

1.4.3.1 污泥水分

污泥中的水分形态通常分为自由水（毛细水）、间隙水、表面吸附水和化学束缚水（内部水）四类^[49]。自由水是与固体颗粒没有关联的部分，一般占总水分的 70%左右，可以通过重力沉淀而分离。间隙水是被束缚在絮体和微生物的间隙和夹缝中的部分，约占总水分的 20%，必须向污泥施加外力，如施加离心力，负压力

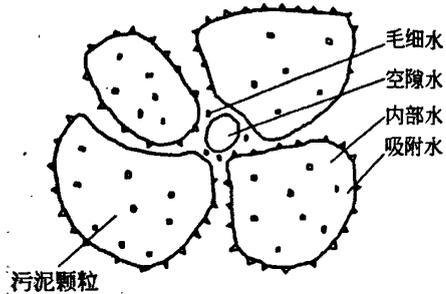


图 1-4 污泥水分分布示意图

Fig. 1-4 Sketch for water distribution in sludge

（真空过滤）等，以破坏毛细管表面张力和凝聚力的作用力才能加以去除。表面水是通过吸附和粘附方式在固体颗粒表面上的部分，而化学束缚水是须通热干化作用才能的部分，二者占污泥总水分的 10%左右。对于污泥中的各种形态水分含量，由于操作条件不同，其测方法多达 11 种^[50]，所以各种方法获得的测试结果往往差异较大就不难理解了。因此，为能够清晰地反映出污泥水分分布形态，选择合适的测定方法是重要的。

1.4.3.2 污泥脱水性能表征方法

污泥脱水性能最直观的表征方法即采用泥饼含水率或含固率，这也是衡量污泥脱水效果的最终指标，而且测试方法简便快捷。然而，为更清楚了解污泥脱水性能与污泥自身性质变化之间存在某种内在关联性，以进一步改善污泥脱水，与污泥性质有关的各种测试指标不断出现。细胞吸水时间（CST）、污泥比阻（SRF）及污泥束缚水含量是普遍采用的研究方法。CST 方法是 Gale 和 Baskerville^[51]在 1967 年首次建立起来的，其物理意义在于污泥水分在吸水滤纸渗透一定距离所耗时间，以秒计量，通常距离是 2cm，采用的滤纸是 whatman 17 号色谱纸，有研究表明 CST 值与泥饼含水率呈正相关关系^[52]。SRF 方法表征污泥脱水性能通

常是与 CST 同时使用, 以进一步明确污泥脱水性能高低, 其意义是表征单位重量的污泥在一定压力下过滤时在单位过滤面积上的阻力, 通常采用比阻仪测定, 其结果往往与泥饼含水率之间也表现为正相关关系。而运用束缚水含量表征污泥脱水性能关系的也有较多研究报道^[53, 54], 其意义是在特定温度下 (-20℃) 不被凝固的水分, 通常采用膨胀计来测定^[55]。另外为研究胞外物对污泥脱水的影响, 胞外蛋白质、碳水化合物、钙镁铁铝离子、粘度及絮体形态也被作为分析项目进行深入研究和探讨^[56], 分析其与最终泥饼含水的相关关系, 从而为改善污泥脱水提供更全面的理论指导。

1.4.3.3 污泥脱水性能变化

脱水是污泥减量的重要环节, 对污泥后续处置利用和运输产生较大的影响。超声波能有效破解污泥, 因而其对污泥脱水性能的影响也受到较为深入研究和分析。然而, 过去的研究报道表明超声波对污泥脱水性能的影响存在着矛盾的研究结论, 既有改善作用又有恶化效应。超声破解污泥后, 污泥的脱水性能随破解时间以及声能密度的不同而变化, Na 等^[35]研究显示超声波预处理改善了消化污泥的脱水性能, 表现在污泥毛细吸水时间 CST 随超声能量的增加而显著下降。对照污泥 CST 为 53s, 而经 2000kJ/l 超声能量处理后, CST 降至少于 10s。Yin 等^[57]研究发现石化污泥经超声波处理后, 提高了污泥的过滤性, 污泥水分从 99%降至 80%。超声波与絮凝剂联用后, 污泥比阻 (Sludge resistance of filtration, SRF) 从 3.59×10^{12} m/kg 降至 1.18×10^{12} m/kg, 同时减少絮凝剂用 25-50%。在以 400w/m^2 的超声密度处理污泥 2-4min 时, 污泥中的束缚水含量从 16.7 g/g 干固体 (DS) 下降至 2.0 g/g DS。Kim 和 Kim^[43]的研究也得出了超声波能显著改善污泥的脱水性能, 其改善程度随超声能量、处理时间和污泥数量而变。Erdinçler 和 Vesilind^[58]采用超声波破解污泥 120s, 使污泥毛细吸水时间 CST 从 19.7s 降至 17.1s, 污泥脱水性能改善。Chu 等^[33]将声能密度设为 0.11W/mL 破解污泥 10min, 污泥 CST 从 197.4s 降至 188.2s, 改善污泥脱水性能, 在声能密度为 0.33W/mL 破解污泥 60min, CST 从 197.4s 升至 488.9s, 恶化了污泥脱水性能。杨金美等^[59]利用超声对污泥脱水效率的影响, 结果表明污泥经 7s 超声处理后, 滤饼含水率能降低 2.9%。Bien 等^[60]采用一种阳离子聚合电解质 A 加入矿化污泥之中, 在 20kHz 超声频率作用 60s, 污泥比阻从 1.5×10^{11} m/kg 下降至 2×10^{10} m/kg, 污泥毛细吸水时

间从 26s 下降至 13s, 最终含水率从 58%下降至 52%。采用另外一种聚合电解质 B 加入消化污泥中, 在同样超声条件下污泥比阻从 3.5×10^{10} m/kg 下降至 3.0×10^9 m/kg, 污泥毛细吸水时间从 390s 下降至 20s, 最终含水率从 87%下降至 78%。而采用电解质 C 加入消化污泥中, 在同样超声条件下污泥比阻从 1.1×10^{10} m/kg 下降至 1.0×10^9 m/kg, 污泥毛细吸水时间从 1350s 下降至 100s, 最终含水率从 89%下降至 77%。

然而, 也有一些研究报道了相反的研究结果。Wang 等^[56]研究发现超声波处理剩余污泥使脱水性能下降, 表现在 SRF 和 CST 的增加。以 0.528 w/ml 的超声密度处理剩余污泥 5min, SRF 和 CST 分别达到了 1.33×10^{14} m/kg 和 344s, 远高于未处理污泥的 1.67×10^{12} m/kg 和 82s。Dewil 等^[34]研究也表明随着超声能量的增加, 污泥脱水性能显著恶化, 表现在 CST 和过滤时间均随着超声时间的增加而增加。当超声能量从 7500 kJ/kg DS 增加至 20000kJ/kg DS, 几乎需要两倍的絮凝剂用量才能达到与未处理污泥的相同的泥饼干度。他们的研究指出, 超声波处理后, 过小的颗粒粒径产生具有巨大的表面积, 吸附大量自由水而难以去除, 是污泥的脱水性能变差的重要原因, 甚至比未经超声波处理的原污泥更难脱水。

从这些研究报道可知, 关于超声波处理对污泥脱水性能的影响的研究结论仍然是矛盾的, 因此需要进一步提高研究参数的设计范围, 以评价超声波究竟是否能够改污泥的脱水性能以及确定改善脱水的最佳条件。

1.4.4 超声波促进污泥厌氧消化研究

由于污泥中有机质含量高, 是典型的生物质能源, 具有较高的资源化利用空间。厌氧消化是污泥稳定的重要方法, 而污泥水解却厌氧消化的限速步骤^[61]。剩余污泥中大多数有机物质存在于微生物细胞内, 而微生物细胞壁却具有稳定的半刚性结构, 起着保护细胞的作用, 破解较为困难, 这使得厌氧污泥消化过程需要较长的停留时间。为缩短污泥厌氧消化时间, 减少污泥量和消化池体积, 国内外学者利用超声波破解污泥以改善厌氧消化性能而展开了大量研究。

Lee等^[48]研究了低能量超声波对污泥的破解情况及其对中温厌氧消化的促进作用, 在超声频率20kHz和声强0.33W/mL时破解污泥20min, 污泥中SCOD/TCOD从0.06-0.08上升至0.1。而对破解后污泥进行厌氧消化的试验表明: 未经过破解的污泥6d累积产气量为45g CH₄/kg DS, 而经破解后的污泥6d累积产气量为130g

$\text{CH}_4/\text{kg DS}$, 产气量大约提高了290%。Petrier和Francony等^[32]用41 kHz 的超声波分别处理污泥10min、20min、30min 和40 min, 在厌氧消化11d时甲烷量分别增加12%、31%、64%和69%, 有机物破坏率分别为11%、20%、38%和46%。杨洁等^[62]研究表明, 超声破解能够明显提高污泥厌氧消化的生物气产量和有机物去除率, 缩短厌氧消化时间。在5-15min超声波破解时间范围内, 破解时间越长, 厌氧消化效率提高越大。在生物气产量和有机物去除率维持稳定的条件下, 厌氧消化时间可由一般20d缩短到8d。沈劲锋等^[63]将声强 $2000\text{W}/\text{m}^2$ 的超声波处理污泥60min, 经中温厌氧消化10d, COD去除率为41%, 消化25d后, 总产气量比未经超声波处理的污泥总产气量提高了53%, 并将发酵罐容积放大10倍时, 经超声波处理的污泥25d累积总产气量比未经超声波处理的污泥总产气量提高了约25%。这些研究表明超声波在高能量或低能量均能促进污泥厌氧消化进程, 提高产量, 加速污泥稳定。

浓缩污泥经超声波预处理破解后, 其后续消化工艺周期由20-30d缩短至10-15d, 因而消化池体积可缩小一半, 而附属设备也可相应减少, 从而大大减少建设的投资费用。另一方面, 沼气产量得到较大提高, 开辟了污水处理厂的能源来源, 从而节省运行成本。此外, 经厌氧消化后的熟污泥, 由于更多的有机质被转化为沼气, 熟污泥减量25%以上, 处理成本下降, 而熟污泥有机质含量下降和矿物质比例增加, 将有利于其后续资源化利用。因而, 超声波促进污泥厌氧消化技术较大地降低污泥的处理成本, 使污泥作为一种生物质可再生能源得到更充分的利用, 进一步为污泥的减量化、无害化、资源化开辟道路。

1.4.5 超声波技术在活性污泥法中的污泥减量研究

污泥减量化是在 20 世纪 90 年代提出的对剩余污泥处置的新概念, 是在对剩余污泥资源化基础上进一步提出的要求。污泥的减量化与减容化有着本质的区别。减容化是通过降低污泥的含水率来缩小污泥的体积, 而污泥中生物固体 (biomass) 量几乎得不到减少。减量化则是通过物理、化学、生物等手段使整个污水处理系统向外排放的生物固体量达到最少, 主要是依靠细菌能够迅速死亡并分解成为基质再次被其他细菌所利用, 降低微生物产率以及利用微生物自身内源呼吸进行氧化分解等。通过促进细胞溶解, 增大了细胞衰减速率, 达到降低剩余污泥的产量目的, 所以减量化是从根本上减少污泥量。这种方式的污泥减量在工

程安装和应用上较为容易,可在传统活性污泥法工艺流程中的污泥回流线上增加相关处理装置即可实现。

我国污泥减量技术研究起步较晚,不论是科研开发还是工程实践,均远远落后发达国家和国内需求,一些利用技术的基本原理和有关最佳工艺参数在针对我国污水厂的污泥特性时仍需进行深入研究和探讨,而国内关于高效的污泥减量工程应用实例的报道尚少。

过去的研究^[33, 45, 64]表明,超声波对剩余污泥的破解十分有效。因而可以认为,超声波破解的污泥再被回流至生化池进行生化处理是污泥减量的有效处理方法。破解污泥中所含大量的 COD 和 BOD 提高了可降解有机物浓度,直接为生化池微生物所利用,促进内源消耗作用和微生物的迅速生长繁殖,从而在废水处理工艺内实现污泥减量,因此,利用超声波破解污泥进行生化系统内的污泥减量得到广泛研究。Yoon 等^[65]将超声波破解与 MBR 工艺结合实现污泥零排放。在 28d 试验中,反应器内有机物负荷为 $0.91\text{kgBOD}/\text{m}^3\text{d}$,泥浓度保持在 $7000\text{-}8000\text{mg/l}$ 左右,运行过程中未发现无机物的积累现象,但是出水中有机物含量与未进行污泥破解以及零泥排放的工艺相比有小幅升高。零泥排放工艺中好氧系统内胶体无机物质(如羟磷灰石、磷酸铁、磷酸铝等)积累,会吸附废水中的磷,在膜的截留作用下,可以去除水中 25-30%的磷,而非零泥排放工艺中,未发现明显的磷去除现象。Wang 等^[66]利用超声波对 SBR 系统进行减量研究,将破解的污泥回流至 SBR 系统进行生化降解处理。污泥减量的最优条件是污泥处理量占总污泥量的 3/14、超声密度和时间分别为 120 kW/kg DS 和 15min,此时,剩余污泥减量达 91.1%,降至 $17.8\text{mg/l}\cdot\text{d}$,而有机物含量和污泥沉降性能却没有受到影响,而 COD 去除率也达到了 81.1%,总氮去除率达到 17-66%,但磷的去除率较低,在排出液中含有较高的磷。曹秀芹等^[67]采用超声波处理剩余污泥应用于活性污泥系统中,以考察污泥减量效果及其对系统处理效果的影响。在声能密度 $0.25\text{-}0.50\text{W/ml}$,经过 1-30 min 的超声波处理,系统表观产率显著下降,剩余污泥的产量可以减少 20-50%,污泥的稳定性有所提高,但污泥的沉降性能有所下降,活性污泥系统的出水水质略有不同程度的降低。

以上的研究表明,超声波破解污泥在生化处理后可以实现污泥减量甚至达到零排放,但出水水质出现了不同程度的下降和污泥沉降性能变差却是不可勿视的

负面效应。此外,为了保证曝气池中生物对二次基质的利用,增加有机污染物氧化为呼吸产物,使污泥产量下降,导致总需氧量增加,需要增加曝气量。更重要的是,污泥减量可导致氮、磷的去除效率下降,从而影响出水水质。另一方面,污泥减量化技术减少污泥排放数量,这将导致重金属和难降解有机物在污泥中的逐渐积累,从而使得最终所得的污泥毒性较强,且难以处理。在污泥排放很少甚至“零”排放的情况下,这些物质滞留在反应器内,可能造成出水水质下降,甚至会使得生物体中毒而导致反应器运行失败,废水得不到有效处理。因此选择污泥源头减量技术必须对其效益与费用及可能存在的问题进行全面考虑,不能片面强调污泥产量的下降而牺牲污水处理效果为代价实现污泥减量。

1.5 研究目标、内容及技术路线

1.5.1 研究目标

当前,污水厂活性污泥存在产量大、含水率高、容积大、脱水困难和有机物稳定时间长等问题,使得污泥处理处置成为污水处理工艺中的难点。为解决污泥处理中存在的问题和了解产生这些问题的原因,本研究以高效、快速、清洁而经济的污泥减量为目标,提出剩余污泥超声波预处理的工艺系统,分析超声波破解的剩余污泥在脱水工艺、厌氧消化工艺和生化池好氧曝气工艺中的促进作用和改善机理,开辟污泥预处理技术的新方法,为推动超声波在污泥预处理技术中的应用和发展,明晰超声波预处理进行污泥减量的过程和机理提供重要的理论依据和实践基础。

1.5.2 研究内容

针对超声波技术在污泥破解中的应用,本研究将破解污泥进行3个工艺的试验应用,以分析超声波技术对这些工艺处理污泥的促进效果和影响机理,从而全面评价超声波技术应用于污泥预处理的优缺点,展开的研究内容如下:

- ① 剩余污泥超声波破解的理化特性研究,了解超声波对污泥理化特性的影响,为促进破解污泥的减量工艺处理提供前期的理论依据。
- ② 超声波对污泥脱水性能的影响研究,阐明超声能量与污泥脱水性能变化的关系和影响机理。
- ③ 超声波促进污泥中温厌氧消化研究,明晰破解污泥在中温厌氧条件下的

理化特性变化过程和效率及其与超声能量的相互关系。

④ 超声波破解的剩余污泥回流至生化池进行好氧曝气，研究超声能量对曝气内的生化过程、污泥特性和出水水质的影响。

⑤ 基于以上研究，全面评价超声波技术应于污泥预处理过程的可能性，包括经济性、可操作性和环境影响，分析其优缺点，为该技术的实践应用提供参考。

1.5.3 技术路线

为探明超声波破解的污泥在后续处理中的促进效果和影响机制，本研究设计3个破解污泥的后续工艺：脱水工艺、厌氧消化工艺和好氧曝气工艺，最后对超声波破解污泥的经济性、可操作性和环境影响进行全面评价，其技术路线见图1-5。

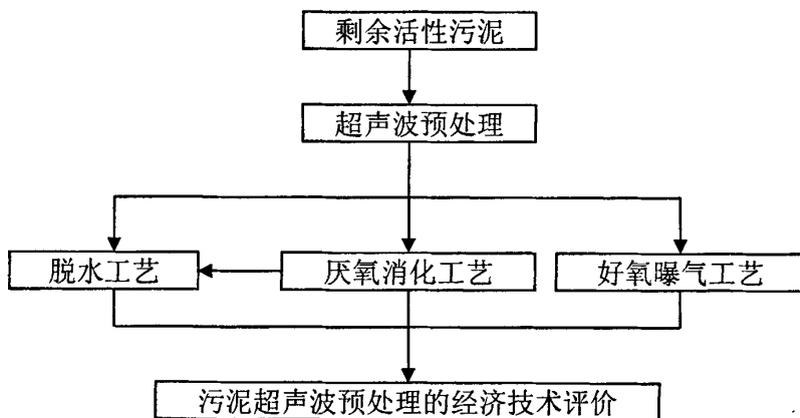


图 1-5 技术线路图

Fig. 1-5 Technological route

1.5.4 研究方案

根据研究目标和研究内容，本研究拟采用的研究方案如下：

① 剩余污泥的超声波破解试验，通过调节不同的超声能量水平，明确不同超声能量对剩余污泥理化特性的影响，并分析各种理化特性之间及其与超声能量之间的相互关系，为破解污泥的后续处理提供试验参数。

② 超声波对剩余污泥和消化污泥脱水性能的影响试验，根据破解试验结果，设计7个超声能量水平，分析各个能量水平上的污泥脱水性能变化，并测定污泥的组成结构，分析污泥组成变化与脱水特性的相互关系，从而在机理上揭示污泥

脱水变化的原因。

③ 超声波促进污泥厌氧消化试验, 根据破解试验结果, 设计 6 个超声能量水平对污泥中温厌氧消化的影响, 探明破解污泥在中温厌氧条件下的理化特性变化与超声能量的相互关系和影响机制。

④ 超声波破解污泥的好氧曝气试验, 以超声能量和污泥处理作为调节参数, 将破解污泥进行生化曝气, 研究超声能量对曝气内的生化过程、污泥特性和出水水质的影响。

参考文献

1. 尹军, 谭学军, 污水污泥处理处置与资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
2. 王绍文, 秦华, 城市污泥资源利用与污水土处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007.
3. 徐强, 张春敏, 赵丽君, 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
4. 张忠祥, 钱易, 废水生物处理新技术[M]: 清华大学出版社, 2004.
5. 余杰, 田宁宁, 王凯军. 我国污泥处理、处置技术政策探讨[J]. 中国给水排水, 2005, 21(8): 84-87.
6. 何晶晶, 顾国维, 李笃中, 城市污泥处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
7. 霍贞, 王芬, 季民. 污泥破解技术的研究与进展[J]. 工业水处理, 2005, 25(9): 16-19.
8. Choi, H.B., K.Y. Hwang, E.B. Shin. Effects on anaerobic digestion of sewage sludge pretreatment[J]. Water Sci. Technol., 1997, 35(10): 207-211.
9. Müller, J. Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment[J]. Water Sci. Technol., 2000, 41(8): 123-130.
10. Tiehm, A., K. Nickel, U. Neis. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. Water Sci. Technol., 1997, 36(11): 121-128.
11. Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhorn, et al. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization[J]. Water Res., 2001, 35(8): 2003-2009.
12. Camacho, P., S. Deleris, V. Geaugey, et al. A comparative study between mechanical, thermal and oxidative disintegration techniques of waste activated sludge[J]. Water Sci. Technol. , 2002, 46(10): 79-87.
13. Yasui, H., K. Nakamura, S. Sakuma, et al. A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production[J]. Water Sci. Technol., 1996, 34(3): 395-404.
14. Saby, S., M. Djafer, G.H. Chen. Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process[J]. Water Research, 2002, 36(3): 656-666.
15. Park, Y.G. Impact of ozonation on biodegradation of trihalomethanes in biological filtration system[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2001, 7(6): 349-357.
16. Shanableh, A. Production of useful organic matter from sludge using hydrothermal treatment[J]. Water Research, 2000, 34(3): 945-951.

17. Lendormi, T., C. Prevot, F. Doppenberg, et al. Wet oxidation of domestic sludge and process integration: the Mineralis (R) process[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(10): 163-169.
18. Tokumura, M., M. Sekine, M. Yoshinari, et al. Photo-Fenton process for excess sludge disintegration[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(4): 627-633.
19. 林志高, 张守中. 废弃活性污泥加碱预处理后厌氧消化的试验研究[J]. *给水排水*, 1997, 23(1): 10-15.
20. Tanaka, S., K. Kamiyama. Thermochemical pretreatment in the anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(10): 173-179.
21. Neyens, E., J. Baeyens, C. Creemers. Alkaline thermal sludge hydrolysis[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2003, 97(1-3): 295-314.
22. Wingender, J., K.E. Jager, H.C. Flemming, Interaction between extracellular polysaccharides and enzymes[M]. *Microbial Extracellular Polymeric Substances*, Heidelberg, 1999
23. Chiu, Y.-C., C.-N. Chang, J.-G. Lin, et al. Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 155-162.
24. 宋或军. 城市污水污泥处理与处置[J]. *黑龙江水利科技*, 2004(2): 131-132.
25. Veeken, A.H.M., H.V.M. Hamelers. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(1): 129-136.
26. 赵丽君, 张大群, 陈宝柱. 污泥处理与处置技术的进展[J]. *中国给水排水*, 2001, 17(6): 23-25.
27. 尹军, 谭学军, 廖国盘, 等. 我国城市污水污泥的特性与处置现状[J]. *中国给水排水*, 2003, 9(13): 21-24.
28. 应崇福, 超声学[M]. 北京: 科技出版社, 1990.
29. Mason, T.J. Sonochemistry: A technology for tomorrow[J]. *Chemistry and Industry*, 1993, 18(1): 47-50.
30. Suslick, K.S. Sonochemistry[J]. *Science*, 1990, 24(7): 1439-1445.
31. 陈贯虹, 王西奎, 孙士青. 超声化学的基本原理及其在化学合成和环境保护方面的应用[J]. *山东科学*, 2004, 17(1): 51-54.
32. Petrier, C., A. Francony. Ultrasonic wastewater treatment: Incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*,

- 1997(4): 295-300.
33. Chu, C.P., B.V. Chang, G.S. Liao, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J]. *Water Res.*, 2001, 35(4): 1038-1046.
 34. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. Ultrasonic treatment of waste activated sludge[J]. *Environ. Prog.*, 2006, 25(2): 121-128.
 35. Na, S., Y.U. Kim, J. Khim. Physiochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2007, 14(3): 281-285.
 36. Zhang, P.Y., G.M. Zhang, W. Wang. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation[J]. *Bioresource Technol.*, 2007, 98(1): 207-210.
 37. Jean, D.S., B.V. Chang, G.S. Liao, et al. Reduction of microbial density level in sewage sludge through pH adjustment and ultrasonic treatment[J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, 42(9): 97-102.
 38. Lorimer, J.P., *Sonochemistry -the general principles[M]; Sonochemistry: the use of ultrasonic in Chemistry*, Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, 1990
 39. Grönroos, A., H. Kyllönen, K. Korpijärvi, et al. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2005, 12(1-2): 115-120.
 40. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. The use of ultrasonics in the treatment of waste activated sludge[J]. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2006, 14(1): 105-113.
 41. El-Hadj, T.B., J. Dosta, R. Marquez-Serrano, et al. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal[J]. *Water Res.*, 2007, 41(1): 87-94.
 42. Neis, U., K. Nickel, A. Tiehm. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration[J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, 42(9): 73-80.
 43. Kim, Y.U., B.I. Kim. Effect of ultrasound on dewaterability of sewage sludge[J]. *Japanese J. Appl. Phys.* 1, 2003, 42(9A): 5898-5899.
 44. Bougrier, C., H. Carrère, J.P. Delgenès. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment[J]. *Chem. Eng. J.*, 2005, 106(2): 163-169.
 45. Wang, F., S. Lu, M. Ji. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2006, 13(4): 334-338.
 46. Petrier, C., Y. Jiang, M.-F. Lamy. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of

- chloroaromatic derivatives[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(9): 1316-1318.
47. 曹秀芹, 陈珺. 剩余污泥的超声处理试验研究[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(2): 58-60.
48. Chu, C.P., D.J. Lee, B.V. Chang, et al. "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids[J]. *Water Res.*, 2002, 36(11): 2681-2688.
49. Kopp, J., N. Dichtl. Influence of the free water content on the dewaterability of sewage sludges[J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, 44(10): 177-183.
50. Vaxelaire, J., P. Cezac. Moisture distribution in activated sludges: a review[J]. *Water Res.*, 2004, 38(9): 2215-2230.
51. Gale, R.S., R.C. Baskerville. Capillary suction method for determination of the filtration properties of a solid-liquid suspension[J]. *Chem. Ind.*, 1967(9): 355-356.
52. Turchiuli, C., C. Fargues. Influence of structural properties of alum and ferric flocs on sludge dewaterability[J]. *Chem. Eng. J.*, 2004(103): 123-131.
53. Chang, G.R., J.C. Liu, D.J. Lee. Co-conditioning and dewatering of chemical sludge and waste activated sludge[J]. *Water Res.*, 2001, 35(3): 786-794.
54. Jin, B., B.-M. Wilén, P. Lant. Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge[J]. *Chem. Eng. J.*, 2004(98): 115-126.
55. Vesilind, P.A., C.-C. Hsu. Limits of sludge dewaterability[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 87-91.
56. Wang, F., M. Ji, S. Lu. Influence of ultrasonic disintegration on the dewaterability of waste activated sludge[J]. *Environ. Prog.*, 2006, 25(3): 257-260.
57. Yin, X., X.P. Lu, P.F. Han, et al. Ultrasonic treatment on activated sewage sludge from petro-plant for reduction[J]. *Ultrason.*, 2006, 44: 397-399.
58. Erdinçler, A., P.A. Vesilind. Effect of sludge cell disruption on compactibility of biological sludges[J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, 42(9): 119-126.
59. 杨金美, 张光明. 超声波强化一次污泥沉降与脱水性能的研究[J]. *应用声学*, 2006, 25(4): 206-211.
60. Bien, J.B., E.S. Kempa, J.D. Bien. Influence of ultrasonic field on structure and parameters of sewage sludge for dewatering process[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(4): 287-291.
61. Climent, M., I. Ferrer, M.D. Baeza, et al. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions[J]. *Chem. Eng. J.*, 2007,

- 133(1-3): 335-342.
62. 杨洁, 季民, 刘卫华. 污泥超声预处理促进厌氧消化反应试验[J]. 天津大学学报, 2006, 39(10): 1205-1208.
63. 沈劲锋, 殷绚, 谷和平, 等. 超声波处理剩余活性污泥促进厌氧消化[J]. 化工环保, 2006, 26(4): 306-309.
64. Feng, X., H.Y. Lei, J.C. Deng, et al. Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically[J]. Chem. Eng. Process., 2009, 48(1): 187-194.
65. Yoon, S.H., H.S. Kim, S. Lee. Incorporation of ultrasonic cell disintegration into a membrane bioreactor for zero sludge production[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(12): 1923-1929.
66. Zhang, G.M., P.Y. Zhang, J.M. Yang, et al. Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system[J]. J. Hazard. Mater., 2007, 145(3): 515-519.
67. 曹秀芹, 陈珺, 王洪臣, 等. 超声处理对活性污泥系统污泥减量效果的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006(SN 1008-9241)

第 2 章 城市污泥超声波破解的理化特性研究

废水生物处理过程中产生大量的活性污泥, 这些污泥的处理处置当前仍面临许多技术问题, 处理不当则容易产生二次污染, 而且污泥的处理处置费用占污水总处理费用的 35-50%^[1], 因而污水处理过程中的污泥减量值得重点关注。废水处理过程中的活性污泥为黄褐色絮体, 含水率通常在 99.2% 以上, 有机质含量 70-85%, pH 值 6.5-7.5^[2]。这些絮体由大量分散的微生物细菌通过胞外多聚物 (EPS)、阳离子如 Ca^{2+} 和其他细颗粒桥架而成^[3]。剩余活性污泥的后端处理方式通常包括浓缩脱水、厌氧消化和回流至好氧处理系统进行生物再处理。然而活性污泥的这些性质和结构使脱水过程困难或使厌氧消化停留时间较长、消化池体体积庞大和甲烷产量较低。研究表明^[4-7], 污泥的破解能有效地改善脱水性能和提高厌氧消化水解速率, 增加甲烷产量。因而破解污泥结构及细胞壁, 使污泥絮体结构发生变化, 细胞内含物流出进入水相, 变难降解的固体性物质为易降解的溶解性物质, 提高活性污泥的后段处理效率显得十分重要。

目前, 污泥破解技术包括各式物理化学处理方法, 其中热解^[8,9]、机械破解^[10,11]、超声^[12,13]、臭氧氧化^[14,15]、酸化^[16]、碱解^[17]、碱与超声联合应用^[18]均进行了研究报道。而在这些处理方法中, 超声和臭氧被认为是对环境无害的处理方法^[8,19]。最近的研究表明超声对于破解污泥是一种有效手段, 能够加速厌氧消化过程、提高甲烷产量^[6,20]和改善脱水性能^[21,22]。因而, 超声波处理污泥的目的主要集中在以下三点: 一是利用超声波破解污泥物质结构中相当数量的微生物细胞壁, 使细胞质和酶得以释放, 胞内物质作为自产底物供微生物生长, 即利用隐性生长的原理, 从而提高生物系统的降解效率, 减少系统的污泥产量; 二是将被释放出来的细胞质作为补充碳源从厌氧段进入好氧系统, 不但提高脱氮除磷的效果, 而且为后段的好氧过程提供更多的碳源, 使硝化和反硝化同时进行, 提高整个生物系统去除 COD 的能力; 三是将常规工艺中难降解的物质转化为易降解物质, 提高生物降解率, 减少剩余污泥量。

各种超声因素对污泥性质的影响也得到研究, 如能量^[5,22,23], 频率^[6], 时间和密度^[24,25]。研究表明长时间(120min)及低频率(20kHz)及高密度(0.44watt/ml)对污泥破解均是十分有效的, 这一现象是超声诱导空化现象的结果^[26]。而在长

时间超声过程中, 污泥温度能明显增加, 因而超声的热效应是不可能避免的, 在实际应用中必须予以考虑^[22, 25]。过去的研究主要集中在超声能量, 超声时间和密度是怎样影响污泥的 COD, BOD, 粒径及污泥毛细时间等理化性质^[1, 5, 24, 27], 然而对超声能量影响活性污泥理化特性的系统而全面的研究报道较少。因此, 本研究主要集中在不同超声能量水平对污泥理化特性的影响, 以优化超声能量以改善污泥沉降性能和其它可生化性能。

2.1 材料与方法

2.1.1 试验材料

活性污泥取自广州市大坦沙污水处理厂, 该厂采用 A²-O 活性污泥处理工艺, 处理容量每天 55 万吨废水。取样点设在二沉池的回流管路上, 采用敞口塑料桶装取活性污泥后即刻转移至实验室并在使用前储藏于 4℃ 的塑料瓶中。经充分混匀后进行超声处理, 在尽快时间内完成各项理化指标分析, 以避免污泥样品在长时间内再次发生细胞与絮体结构的理化性质变化。活性污泥样品基本理化性质见表 2-1。

表 2-1 污泥基本理化性质

Table 2-1 Characteristics of the initial sludge sample

指标	结果
pH	6.66
总固体 (TS, mg/l)	14377±91
挥发性固体 (VS, mg/l)	8555±87
总溶解性固体 (TDS, mg/l)	494±16
*总 COD (TCOD, mg/l)	11989±635
*总溶解性 COD (TSCOD, mg/l)	5964±323
溶解性 COD (SCOD, mg/l)	120±9.9
含水率(%) (mg/l)	98.56±0.01

注: *为碱解预处理法^[6]; 结果为平均值±标准误。

2.1.2 试验方法

2.1.2.1 超声装置的设计与加工

有研究报道^[6,28]超声在低频和高强度下的污泥破壁效率较高。据此,本研究采用20kHz的低频和500-2000W的可调功率作为超声装置的基本设计参数,同时增设工作定时器、指针式电流表和电压表,以及时掌握超声装置的实时工作状态,并采用箱体通风结构,增加发生器的散热性。根据超声换能器的声波传递特点,在污泥盛装容器上克服圆柱体形状使能量作用不集中的缺陷,而是利用了三角形结构,使超声能量更集中于污泥。另外,为克服现有超声换能器以钢或铝合金的热能量转化率较高的缺点,研究中将超声探头采用了MS73钛合金圆柱体结构,以减少工作时温度升高对污泥破解的影响。

超声破解仪由广州可达超声仪器设备有限公司提供,该仪器由发生器、换能器及超声探头三部分组成,其中探头的钛合金圆柱体直径20mm,长度135mm。仪器工作频率20kHz,可调功率500-2000W,装置示意图见图2-1。

2.1.2.2 超声装置的性能测试

超声波发射原理是利用超声装置中的后端高压包使工作电压由220V升至几百上千伏电压,再通过换能器的作用将电能转换为声能,由换能器顶部向被作用对象发送声波。为测定超声装置的具体发射功率,本研究将高压包电压在负载条件下进行分压实试,并实时记录工作电流,得出工作功率,其实测数据见表2-2。从表2-2可知,本研究所采用的超声装置负载功率为570-1652W,再通过定时器对工作时间控制,转化为单位时间内的对外作用能量。

2.1.2.3 污泥破解

本研究采用从0到26000 kJ/kg TS中的7个超声能量梯度进行污泥破解研究,以研究超声能量对污泥破解效果的影响。在确定装置的超声发射功率的基础上,将500ml活性污泥置于1000ml烧杯中,超声处理前充分混匀,然后将超声探头浸于污泥液面下10mm处^[24,27],通过调节作用时间向污泥输入不同的超声

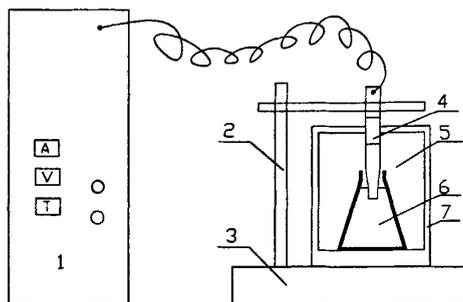


图 2-1 改良型实验室超声装置图

1: 发生器; 2: 支架; 3: 底座; 4: 换能器;
5: 三角瓶; 6: 污泥; 7: 隔音箱
Fig.2-1 Improved ultrasonic experimental setup
1: Ultrasound generator; 2: Bracket; 3: Base;
4: Probe; 5: Triangle bottle; 6: Sludge;
7: Sound-proof box

表 2-2 超声设备负载功率实测

Table 2-2 Practical power of ultrasonic apparatus during sludge treatment

功率 档位	电流 (A)	实测数值 (V)			负载电压 (V)	负载功率 (W)
		1	2	3		
1	0.75	600	460	340	760	570
2	0.80	660	510	380	810	648
3	0.90	800	620	430	980	882
4	1.00	950	725	525	1175	1175
5	1.08	Ud	825	620	1235	1334
6	1.18	Ud	920	680	1400	1652

注：Ud 为超出仪表量程，不能读取。

能量，以研究最佳超声能量条件以改善污泥沉降性和生化性能。超声能量定义为超声功率 (P) 与作用时间 (t) 的乘积再除去污泥体积 (V) 与总固体浓度 (TS₀) 的乘积，见式 (2-1)。

$$E_s = \frac{P \cdot t}{V \cdot TS_0} \quad (2-1)$$

活性污泥经超声波处理后，分析污泥的沉降速度 (Settling Velocity, SV)、总固体 (Total solids, TS)、挥发性固体 (Volatile solids, VS)、总溶解性固体 (Total dissolved solids, TDS) 及粒径。另一部分处理后的污泥样品在 4000rpm、25℃ 下离心 30min^[6] (Universal 32R 离心机, 德国 Hettich 公司)。离心后的上清液用来测定 COD、氨氮、硝氮及胞外物质 (Extracellular polymeric substances, EPS)。每超声能量处理重复 3 次，结果以平均值及标准误表示，SPSS (11.5.0) 分析各指标的相关性。

2.1.2.4 温度与 pH 控制

过去研究表明污泥在超声长时间(120min)作用下，温度可上升 18-37℃^[25,27]。由于超声波的作用，热效应势必存在，因而本研究测定了超声能量与时间对污泥温度变化的关系。水得到的热量 (Q_w) 为水的质量 (m)、比热 (c) 及温度差 (ΔT) 三者的乘积 (c=4.2 kJ/kg °C)；超声提供的能量 (Q_u) 为超声功率 (P)

与时间 (t) 的乘积。声热能量转化效率 (η) 为 Q_w 与 Q_u 的商。

$$Q_w = c \times m \times (T - T_0) \quad (2-2)$$

$$Q_u = P \times t \quad (2-3)$$

$$\eta = \frac{Q_w}{Q_u} \times 100\% \quad (2-4)$$

图 2-2 表明当超声时间达 1000s 时, 即超声能量达到 100000kJ/kg TS 时, 污泥温度逐渐升高, 但升高幅度不大, 仅为 4℃。另一方面, 声热能量转化效率 η 呈现先增加后减少的变化特点, 在作用时间为 180s, 即超声能量为 18000kJ/kg TS 时达到最大值 2.33%。显然, 在本研究中, 声热转化效率极低, 这一现象表明因超声作用而产生的热效没有显著影响污泥理化特性研究。因而研究中没有控制污泥温度。另外, 为减少因素干扰, 试验中也没有控制污泥 pH。

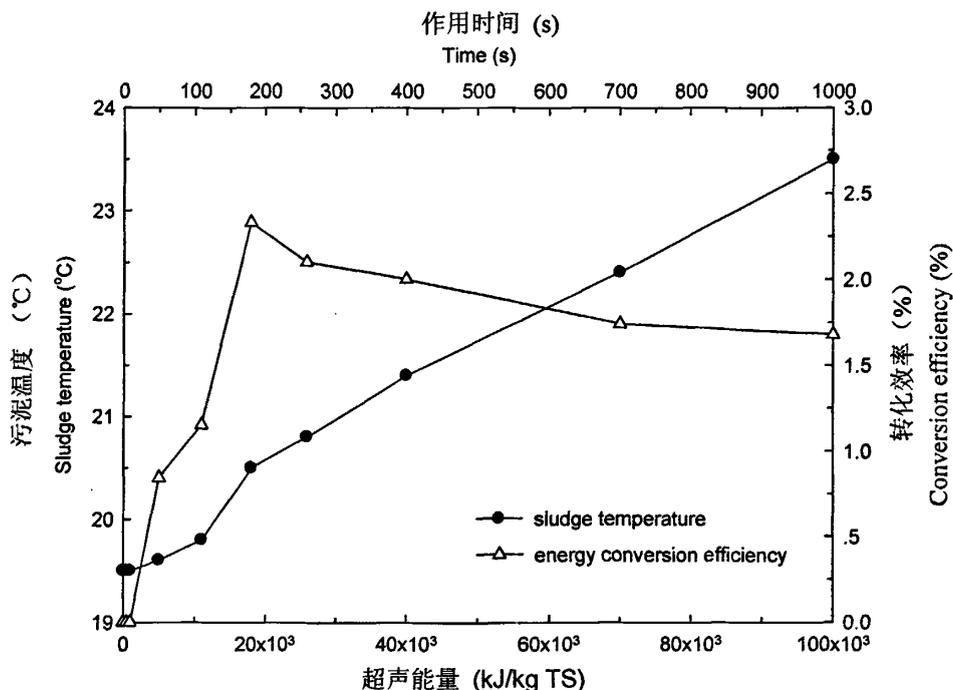


图 2-2 超声能量与作用时间对污泥温度的影响

Fig. 2-2 Effects of ultrasonic energy and duration of ultrasonication on sludge temperature

2.1.2.5 物理性质测定

在常规活性污泥控制中, 污泥沉降速度 (SV) 通常是测定污泥沉降能力的重

要指标，对控制剩余污泥及污泥膨胀起重要作用，因而在本研究测定了污泥的 SV 变化。将 100ml 超声前后的污泥样品混匀置于口直径为 27mm 的量筒中，根据一定时间内的污泥沉降高度计算 SV 值。过去的研究表明^[29]，测试沉降过程中的壁效应将影响污泥沉降，但在同等条件下比较不同的 SV 时，这种效应是可以忽略的。

超声波处理前后污泥自由沉降 24 小时后，根据标准方法分析上清液浊度^[30]。污泥颗粒大小采用 LS-popIII 激光粒度分析仪测定（OMEC 公司，中国），该仪器分析粒径范围为 0.2-200 μm ，累积百积数及平均粒径自动计算显示。粒径结果采用削减直径（cut diameter）dp25、dp50、dp75 及 dp90 表示，其中 dp90 表示为百分之九十的粒径小于或等于 dp90。

总固体（TS）、挥发性固体（VS）及总溶解性固体（TDS）均用标准方法分析^[30]。TDS 增长率（ I_{TDS} ）定义为超声波处理前后污泥中的 TDS 差值与污泥原样中 TDS 的比值，见式 2-5。相似的定义方法也应用于上清液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、蛋白质及碳水化合物。

$$I_{\text{TDS}}(\%) = \frac{\text{TDS}_s - \text{TDS}_{s_0}}{\text{TDS}_{s_0}} \times 100\% \quad (2-5)$$

活性污泥超声波处理后，立即进行了絮体结构观察。吸取约 1ml 污泥样品，均匀分布于显微镜破片上，在 Nikon Eclipse i50 上观察并拍照污泥絮体结构。

2.1.2.6 化学性质测定

污泥离心上清液 COD 是溶解性 COD，这反映了 COD 由颗粒态转化为溶解态的程度。因此研究由超声波所引起的污泥上清液 COD 变化是十分必要的。TCOD 及 TSCOD 均采用碱解法进行测定，即在污泥样品加入 0.5M NaOH 搅匀后于室温条件下静置 24 小时^[6]，分别取污泥体及上清液分析 COD 含量，根据标准方法测定分析^[31]。污泥的破解程度 DD_{COD} 被定义为超声前后上清液 COD 的变化量除以 TCOD 与原污泥样上清液 COD 的差值，其表达式见方程 2-6^[32]。

$$\text{DD}_{\text{COD}}(\%) = \frac{\text{COD}_s - \text{COD}_{s_0}}{\text{TCOD} - \text{COD}_{s_0}} \times 100 \quad (2-6)$$

取离心后污泥样品的上清液，分析其中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ，而上清液中的

蛋白质和碳水化合物分别采用考马斯亮兰 G-250 法^[33]及蒽酮法^[34]测定，其测定波长分别为 595nm 和 625nm。

2.2 结果与讨论

2.2.1 污泥物理特性变化

2.2.1.1 沉降速度

污泥悬浮液的沉降速度 (SV) 是监控废水生物处理过程中的重要参数之一。图 2-3 是污泥受超声波处理前后的沉降速度变化，从图可知，污泥沉降速度在前 1 小时内迅速增加，而后迅速下降。在第 4-8 小时时间内，所有处理的污泥沉降速度几乎均达到相同的结果。超声波处理后污泥沉降速度的变化可能与沉降污泥密度的增加有关^[35]。另一方面，超声波处理前后污泥沉降速度的差异也反应在受超声波作用后的污泥絮体大小和形状上的变化 (图 2-6 和图 2-8)，以及因胞内外物质的释放而使污泥产生再絮凝现象^[20, 23]，这些沉降结果也表明超声波对污泥的影响可持续数小时。

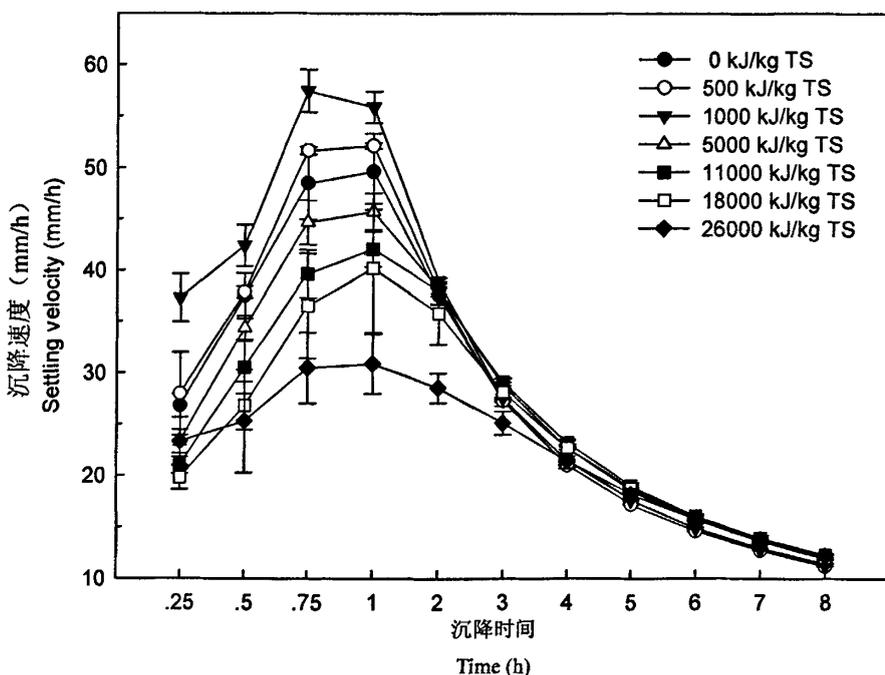


图 2-3 超声能量对污泥沉降速度的影响

Fig. 2-3 Effect of ultrasonic energy on sludge settling velocity

不同的超声能量产生不同的污泥沉降速度,当污泥在 500 kJ/kg TS 和 1000 kJ/kg TS 的超声能量时,45min 的污泥沉降速度分别为 51.62 mm/h 和 57.44 mm/h,这均高于对照的污泥样在此时间的沉降速度 48.44 mm/h。然而当超声能量大于 1000 kJ/kg TS,污泥沉降速度均小于对照,而且随能量的进一步增加,沉降速度也明显降低。根据污泥沉降速率的变化,高能量超声(大于 5000 kJ/kg TS)不能改善污泥沉性能,这可通过高能量能有效减少絮体大小和促进有机物质溶解^[23]而得到解释。因此,1000 kJ/kg TS 是改善污泥沉降性能的最优能量水平。Chu 等^[25]认为污泥的沉降速度没有受超声作用的影响,然而这与超声波改变颗粒大小与絮体结构的研究结论^[20, 23]不符,也与以前的研究报道关于超声波能够影响污泥沉降结果不相一致^[36]。

2.2.1.2 上清液浊度

图 2-4 显示了污泥上清液随超声能量的增加而变化的规律。当超声能量低于 5000 kJ/kg TS 时,污泥上清浊度呈现下降的趋势。与未处理的对照污泥相比,500kJ/kg TS 和 1000 kJ/kg TS 的超声能量分别使浊度减少了 27.69%和 43.52%,这可能是低能量条件下污泥絮体结构轻微变化所致。而当超声能量大于 5000 kJ/kg TS 时,上清液浊度则出现显著增加,26000 kJ/kg TS 使污泥浊度增加了 10 倍,这与从污泥絮体中向溶液中释放大量的微小颗粒有关。高能量下极易产生大量的小颗粒(图 2-6),这些小颗粒密度几乎与水相同,需长时间才能沉降而悬浮于水中。另一方面,低于 1000 kJ/kg TS 的低能量超声波仅轻微破坏絮体而没释放大量的有机物如微颗粒进入上清液中,因而 1000 kJ/kg TS 是超声波破坏絮体结构的最小能量要求,这与 Bougrier 等^[23]和 Gonze 等^[13]的研究结论是一致的。

2.2.1.3 颗粒大小

图 2-5 是超声波处理前后污泥颗粒大小的微分分布。从图中曲线可知,原污泥样的颗粒大小均小于 200 μm ,粒径在 35 μm 以下时,污泥的微分粒径分布随超声能量的增加而增加,表明高能量破坏了更多的污泥颗粒而增加了污泥小颗粒的数量。而对 35 μm 的粒径分布,超声能量越高,污泥中大颗粒的数量就越小,这两个方面说明了高能量超声将污泥中大颗粒转变为小颗粒,从而改变污泥的颗粒分布,也表明了高能量超声对于破坏污泥粒径分布是十分有效。从污泥的削减直径来看(图 2-6),对照的原污泥样 dp_{90} 小于 77.05 μm ,其平均颗粒大小 40.49 μm 。

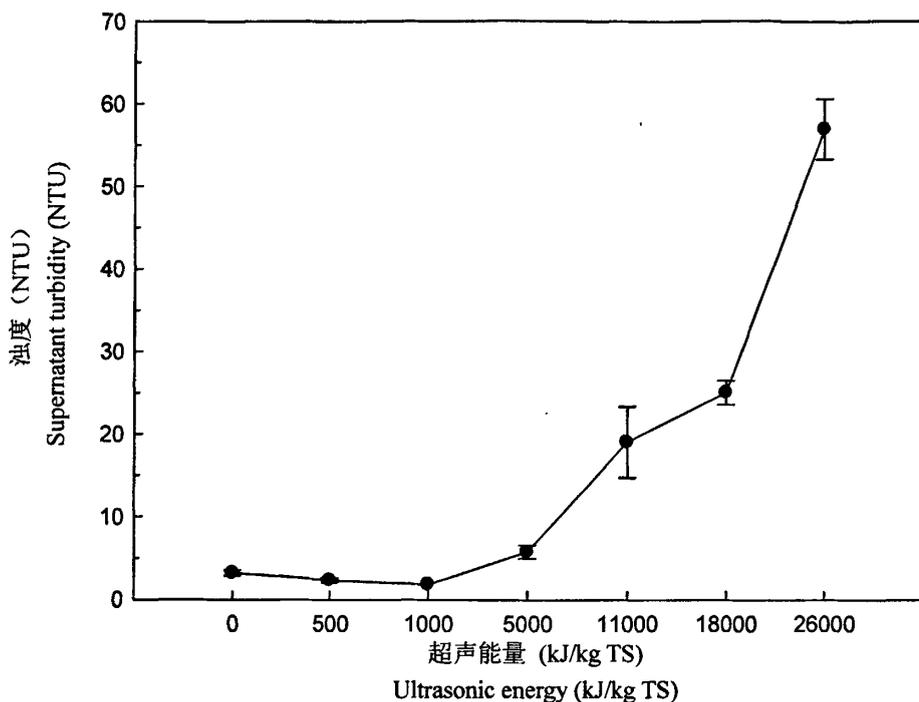


图 2-4 超声能量对污泥上清液浊度的影响

Fig. 2-4 Effect of ultrasonic energy on sludge supernatant turbidity

当超声能量由 500kJ/kg TS 增加至 26000 kJ/kg TS, dp_{90} 由 $75.77\mu\text{m}$ 下降至 $55.06\mu\text{m}$, 其平均直径相应地由 $39.79\mu\text{m}$ 下降至 $27.54\mu\text{m}$ 。这一结果也表明超声显著增加了小颗粒数量和破解污泥絮体结构。表 2-3 也表明了颗粒大小与能量在 $P=0.01$ 水平具有显著负相关性, 其相关系数达到 -0.996 。Na 等^[5]和 El-Hadj 等^[20]也得出污泥超声后有相同的颗粒大小变化。然而超声低于 1000 kJ/kg TS 时, 污泥的 dp_{90} 与对照相比减少了 3.2%, 而超声能量增至 26000 kJ/kg TS, dp_{90} 则减少了 28.5%。因而, 1000 kJ/kg TS 是破坏污泥絮体结构和细胞膜及释放胞内物质的临界能量水平, Chu 等^[25]和 Bougrier 等^[23]的研究报道中也得出了相同结论。污泥其它的颗粒大小分布 dp_{25} 、 dp_{50} 和 dp_{75} 如前所讨论的 dp_{90} 一样, 也随着能量的增加而下降。然而, 这些颗粒大小分布的减少程度是不一致的。对于 26000kJ/kg TS 超声能量, 污泥的 dp_{25} 、 dp_{50} 和 dp_{75} 与对照相比分别下降了 37.6%、34.2%和 31.8%, 这表明超声破解污泥小颗粒似乎较大颗粒容易, 也反映了污泥中不同颗粒大小所占有的数量。

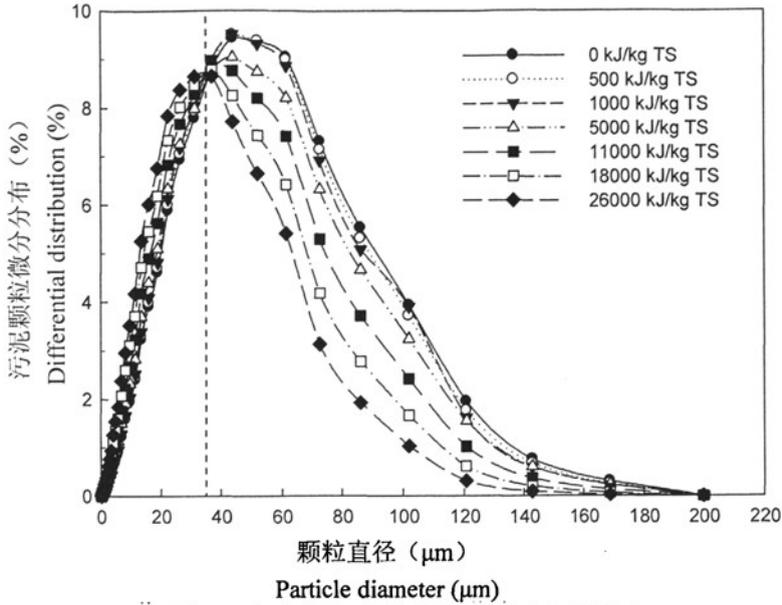


图 2-5 超声能量对污泥颗粒大小分布的影响

Fig. 2-5 Effect of ultrasonic energy on sludge particle size distribution

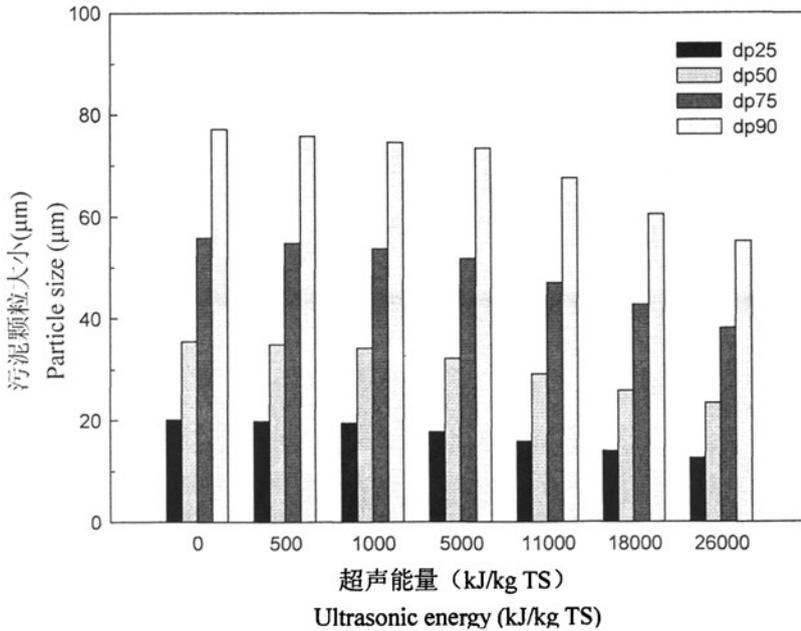


图 2-6 超声能量对污泥粒径大小分布的影响

Fig. 2-6 Effect of ultrasonic energy on particle size distribution of sludge

2.2.1.4 固体物含量

从图 2-7 可知，活性污泥经不同能量的超声波处理后，TS 和 VS 均基本维持

不变,且分别保持在 14370mg/l 和 8784mg/l 左右,表明超声过程没有诱导矿化作用与蒸发作用,过去的研究^[5, 20]也得出了相同的结论。从表 2-3 可知,TS 和 VS 均与超声能量没有显著相关性 ($r_{TS-Es} = -0.489$, $r_{VS-Es} = 0.729$),进一步表明了 TS 和 VS 含量与超声能量无关。

另一方面,上清液中溶解物的含量却受到超声作用的强烈影响。总溶解性固体 (TDS) 随着超声能量的增加而显著增加,而且 TDS 与超声能量在 $P=0.01$ 的水平有显著相关性,其相关系数达到 0.987。当超声能量从 500 kJ/kg TS 增至 26000 kJ/kg TS 时,污泥的 TDS 与对照相比,其增量由 2.89% 增至 45.76%,表明超声波处理使污泥中的固体物由固相显著向液相转化。然而这种转化即使在 26000 kJ/kg TS 的超声能量下却是不完全的,这一点与过去的研究^[23]认为 10000 kJ/kg TS 是污泥物质溶解的最佳能量结论是不一致的,其原因可能是污泥种类上的差异所致。但当将 TDS 从总固体 TS 中减去换算成污泥固体物含量后,发现污泥中固体物含量在 26000 kJ/kg TS 的超声能量处理下的减量效率为 1.62%,即活性污泥仅通过超声波作用而未经后段处理即可达到污泥固含物的减量效果。

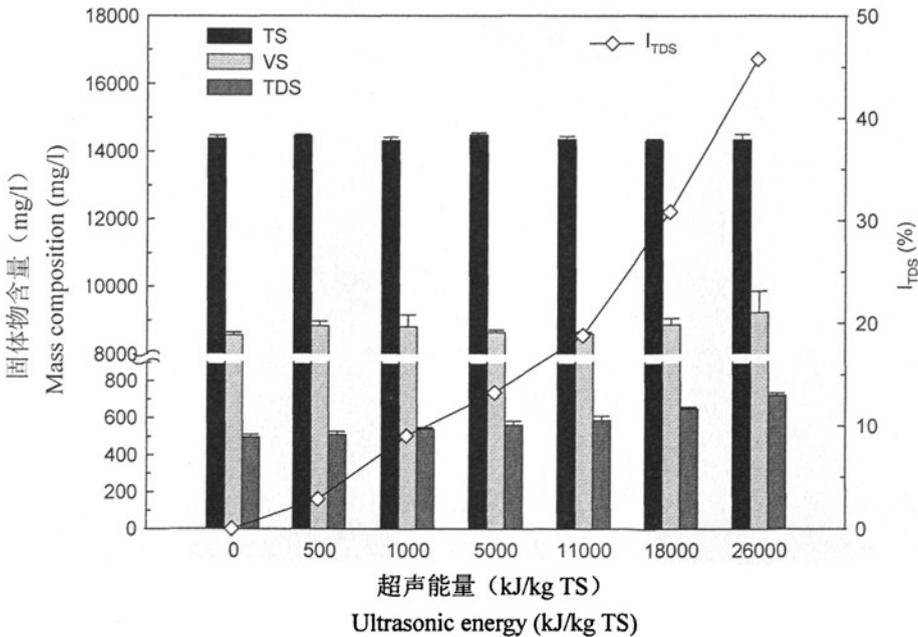


图 2-7 超声能量对污泥中固体物含量的影响

Fig. 2-7 Effect of ultrasonic energy on the mass composition of sludge

2.2.1.5 污泥的显微镜观察

显微镜观察是研究超声波影响污泥絮体变化的直接手段，对于超声波改变污泥絮体结构提供了直接的视角材料。图 2-8 是污泥絮体结构在 100 倍条件下的显微镜观察照片，这些照片表明絮体结构在超声能量下受到了轻微破坏，絮体簇也出现分散现象，这可能是污泥颗粒大小变小的结果。絮体结构的变化影响了絮体

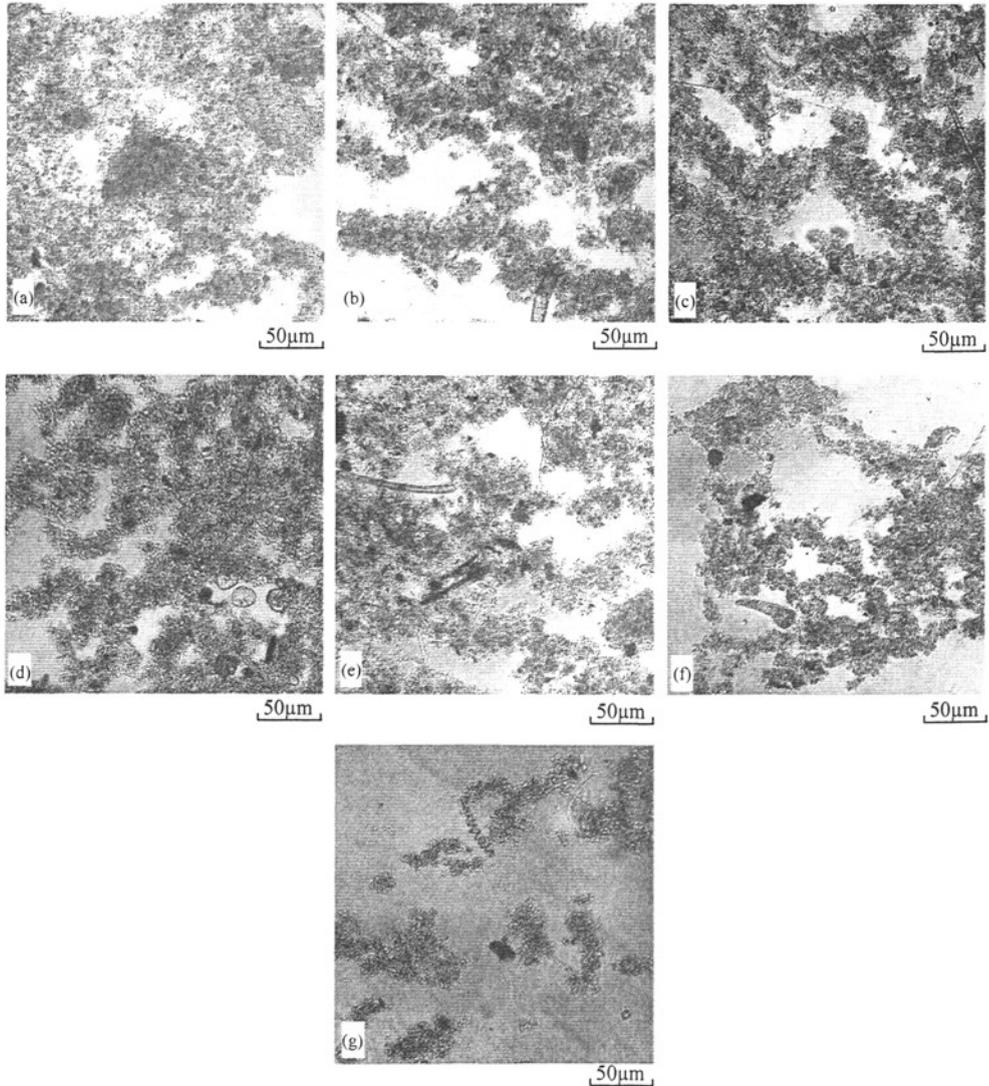


图 2-8 处理污泥的 100 倍显微镜照片 (a) 0 kJ/kg TS; (b) 500 kJ/kg TS; (c) 1000 kJ/kg TS; (d) 5000 kJ/kg TS; (e) 11000 kJ/kg TS; (f) 18000 kJ/kg TS; (g) 26000 kJ/kg TS
 Fig. 2-8 Photomicrographs of the treated and untreated sludge, 100×: (a) 0 kJ/kg TS; (b) 500 kJ/kg TS; (c) 1000 kJ/kg TS; (d) 5000 kJ/kg TS; (e) 11000 kJ/kg TS; (f) 18000 kJ/kg TS; (g) 26000 kJ/kg TS

密度^[37]、颗粒大小和上清液浊度，进而影响污泥沉降速度^[38, 39]和污泥的过滤性能^[40]。然而26000 kJ/kg TS的超声能量并没有完全破坏污泥絮体结构和细胞，因为超声后的污泥絮体的网状结构在显微镜照片中仍清晰可见。

表2-3 超声能量与污泥理化特性的相关性分析
Table 2-3 Correlation analysis of Es and physical-chemical characteristics of sludge

相关系数	超声能量
浊度	0.965**
dp90	-0.996**
TS	-0.489
VS	0.729
TDS	0.987**
SCOD	0.993**
NH ₄ ⁺ -N	0.968**
NO ₃ ⁻ -N	0.946**
蛋白质	0.946**
碳水化合物	0.883**

**表示 P=0.01 水平上呈显著相关性

2.2.2 污泥化学特性变化

2.2.2.1 溶解性 COD

以前的研究表明超声波对污泥的总 COD 含量没有影响，但却能改变液相中的 COD 变化，因而本研究仅分析了溶解性 COD (SCOD)。图 2-9 表明了活性污泥经超声波处理后上清液中的 SCOD 变化。从图可知，原污泥样的 SCOD 为 120mg/l，而 26000 kJ/kg TS 的超声能量处理污泥时，SCOD 增加至 1600mg/l，增加 1233%，而且 SCOD 与超声能量呈现显著相关性($r = 0.993$, $P < 0.01$, 表 2-3)。这些结果表明 COD 的溶解随着超声能量的增加而迅速增加。超声波处理期间，SCOD 的稳定增加可能来自于污泥破解过程中的胞外物 (EPS) 的释放以及胞壁破裂过程中的胞内物释放^[1]，因而增加的 SCOD 主要是由生物可降解物质组成。

另一方面，从图 2-9 可知，在 26000 kJ/kg TS 的超声能量水平时，SCOD/TSCOD 和 DD_{COD} 分别增加了 26.8%和 25.3%，而超声能量低于 1000 kJ/kg TS 时，二者也分别增加了 4%和 2.5%，表明超声能量减少，SCOD 在总 COD 中所占比例和污泥的破解程度均显著下降，而高能量超声能更有效地转颗粒态

COD 为溶解态 COD。然而根据 SCOD 的增量,即便是高达 26000 kJ/kg TS 也没有能够完全破解污泥。由于本研究没有设计更高的能量水平,因而完全破解污泥的最优超声能量水平没有发现。

高能量超声能有效破解污泥,这对于超声波处理后的活性污泥回流至生化池再处理或进入厌氧消化灌消化是非常有利的。过去的研究表明 SCOD 的增加能有效地减少污泥量以及改污泥的消化性能。Cao 等^[41]利用超声波在 0.25 watt/ml 超声密度时有效地降低了污泥量,其减量效率达 44%,同时也指出污泥量的减少主要来源于生物絮体的破解和微生物的隐性生长。Zhang 等^[42]发现当采用 3/14 的活性污泥在 120 kw/kg DS 的超声密度下处理 15 min,再循环到 SBR 好氧系统进行曝气生物氧化,则几乎没有剩余活性污泥产生。

为有效减少剩余污泥,超声波处理应需要足够长的时间。超声波对污泥的减量效应直接与 SCOD 的增加有关,而污泥 SCOD 的增加将有助于改善活性污泥的生物可降解性,即使正常的厌氧消化限速步骤即水解阶段可以不予考虑^[43,44],从而缩短消化稳定时间。Tiehm 等^[12]研究表明经超声波破解的污泥与未经处理的污泥相比,其发酵过程明显强化,消化稳定时间缩短了 8 天,而消化气产量增加了 2.2 倍。Antti Grönroos 等^[28]利用超声波破解污泥增加 SCOD 3580 mg/l 使沼气

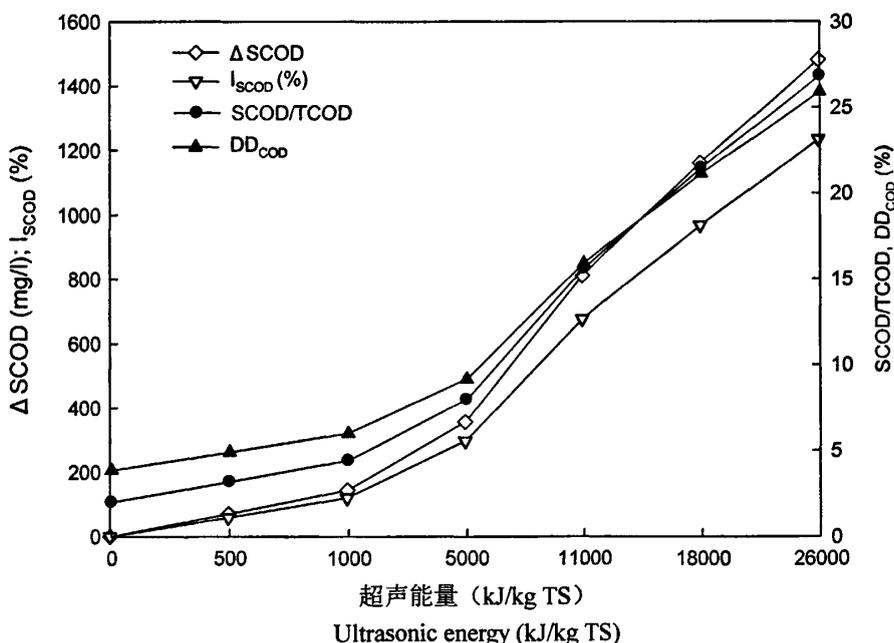


图 2-9 超声能量对污泥溶解性 COD 含量的影响 (kJ/kg TS)

Fig. 2-9 Effect of ultrasonic energy on the soluble COD of sludge (kJ/kg TS)

产量增加了 17 倍。很明显, SCOD 的增加有利于提高甲烷产量, SCOD 与生物可降性存在密切的相关关系, 已有的研究也表明增加 SCOD 能导致污泥的生物可降解性^[12, 28]。

2.2.2.2 氨态氮和硝态氮

污泥上清液中的氨态氮和硝态氮是评价超声波破解效应对污泥化学性质变化的重要指标。图 2-10 列出了活性污泥超声波破解后的氨氮和硝氮含量变化, 从图可知, 污泥上清液中的氨氮随着超声能量的增加而迅速增加, 其与超声能量的相关性在 $P=0.01$ 的水平上达到了 0.968。当超声能量高于 11000 kJ/kg TS, 氨氮浓度增加了 110%, 500 kJ/kg TS 和 1000 kJ/kg TS 的超声能量也仍然使氨氮浓度分别增加了 31.71%和 27.67%, 因而超声波处理活性污泥对增加污泥中氨氮含量是极其有效的, 这有利于污泥回流至生化池后直接为微生物提供了可用氮源。

污泥上清液中氮的增加可能来源于两个方面: 污泥细胞壁的破坏而使胞内物的释放以及处理过程中的有机氮矿化。超声波能破解细胞壁导致胞内物释放, 同时超声的空化效应也产生了羟基自由基, 这些自由基能迅速与周围的有机物包括蛋白质和氨基酸等反应而发生脱酰氮作用。当比较两种氮的来源时, 后者似乎更为合理, 因为胞外聚合物如蛋白质和碳水化合物也随着超声能量的增加而显著增

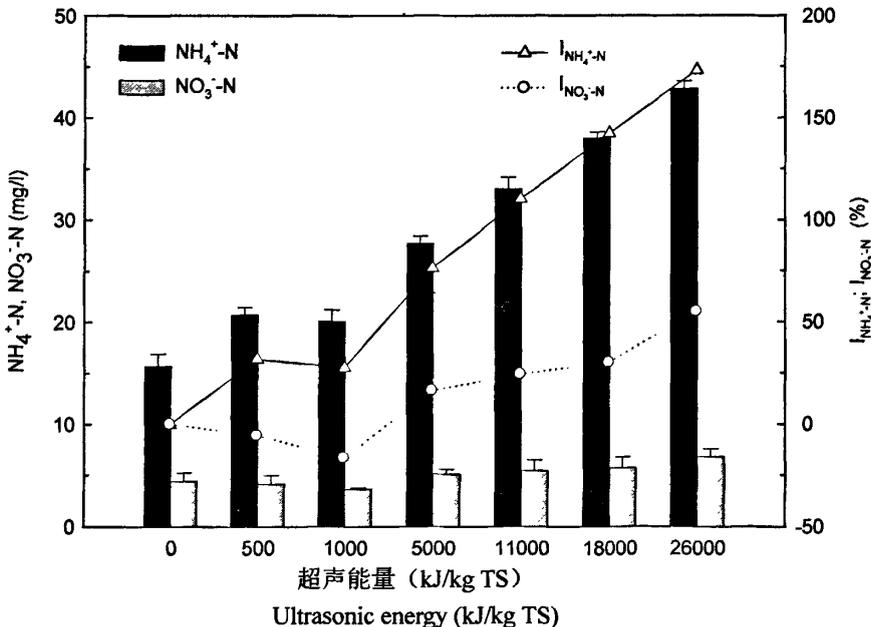


图 2-10 超声能量对污泥氨氮和硝氮含量的影响

Fig. 2-10 Effect of ultrasonic energy on ammonium nitrogen and nitrate nitrogen content

加 (图 2-11)。

污泥上清液中的硝氮含量增量低于氨氮含量的增量,但有趣的是,硝态氮含量仅在超声能量高于 5000 kJ/kg TS 时出现增加,而在能量低于 1000 kJ/kg TS 却呈现减少的现象,1000 kJ/kg TS 的超声能量使硝氮含量减少了 16.49%,其原因可能与硝氮被部分转化而使其含量下降有关。

污泥经超声波处理后,氨氮和硝氮含量的不同与其在污泥中的含量和有机物 C-N 键的位置和属性有关。超声空化效应产生羟基自由基对有机物发生脱酰氨作用,从而使氨氮含量显著较硝氮含量高。

2.2.2.3 胞外聚合物

细胞胞内物通常由蛋白质、碳水化合物、核酸、油脂、无机盐、水分以及其它的聚合物组成^[45]。在活性污泥中,70-80%的胞外有机碳是由蛋白质和糖类组成^[46]。活性污泥破解后,这些物质会被释放到液相中,这将会导致液相中的蛋白质和碳水化合物含量增加。

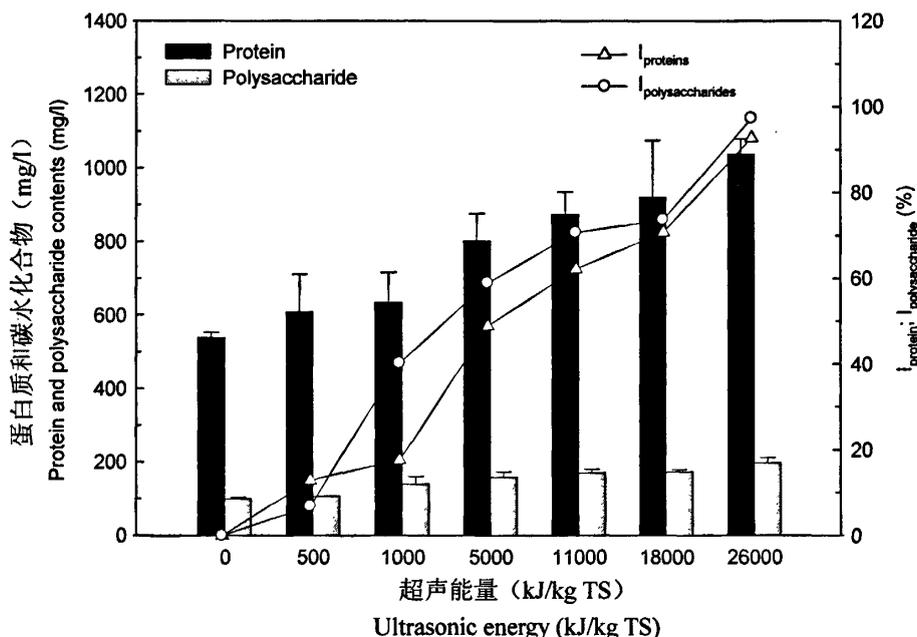


图 2-11 超声能量对胞外聚合物含量的影响

Fig. 2-11 Effect of ultrasonic energy on extracellular polymeric substances

图 2-11 超声波破解活性污泥后上清液中的蛋白质和碳水化合物变化。对于原污泥样,蛋白质和碳水化合物的含量分别为 538.33 mg/l 和 99.54 mg/l,其比率

大致为 5.4。蛋白质含量占优势可能是由于污泥絮体中存在大量的胞外酶所致^[47]。当活性污泥被超声波破解后,胞内物释放至污泥液相中,使蛋白质和碳水化合物含量增加。在超声能量为 26000 kJ/kg TS,碳水化合物和蛋白质较原污泥样分别增加了 92%和 97%,而对于其它的能量水平,这两种物质的增加率基本是一致的,这可能是因为胞内的两种物质基本保持了相同的比例,超声破解后又被同时释放所致。然而在本研究中的 26000 kJ/kg TS 水平时,两种物质仍保持增长的趋势,这进一步为这个能量水平不能完全破解污泥提供了佐证。

当超声波有效破解污泥时,也破坏了胞外聚合的结构^[24]。将胞外聚合物胶联在一起对于维持污泥絮体结构的稳定性是非常重要的^[48],而超声作用破坏了这种结构的稳定性。然而,作为胞外聚合物中重要组分的蛋白质和碳水化合物在超声波处理后仍然保持了一致的增加规律,因而超声波对它们的破坏作用是次要的。另外蛋白质和碳水化合物与超声能量的相关性在 $P=0.01$ 的水平上分别达到了 0.946 和 0.883,这也表明尽管超声波处理破坏了胶联着胞外聚合物的粘着力,但超声波对胞外聚合物组成含量的影响是很少的。

有证据^[48]表明胞外聚合物能够增加活性污泥的稳定性,因而影响了污泥的沉降性能。Chen 等^[49]发现胞外聚合物的存在导致了较差的沉降性,其含量的减少将显著改善污泥沉降。在本研究中,胞外聚合物的增加导致了污泥沉降速度的减少和污泥稳定性的增加,这与过去关于胞外聚合物与污泥沉降性有密切关系的研究报道是相一致的^[50]。

2.2.3 污泥理化特性变化的影响分析

2.2.3.1 颗粒大小对污泥沉降性能的影响

污泥的沉降方式有颗粒自由沉降、絮凝沉降和成层沉降,其中絮凝沉降起主要作用,而絮凝沉降的速度依赖于污泥絮体和颗粒大小。在一定范围内即不破坏絮凝状态的情况下,絮体和颗粒大小增大将改善污泥的沉降性能。当污泥的絮凝状态和颗粒大小遭到破坏,即使絮体发现了再絮凝现象,污泥沉降性能也受到较大的影响。图 2-12 表明了颗粒大小对污泥沉降速度的影响,当污泥颗粒粒径从 55 μm 增加至 75 μm 时,污泥在 30min 时的沉降速度从 25.3mm/h 增加至 42.4mm/h;而当粒径大于 75 μm ,污泥的沉降速度却出现了轻微下降,至 37.5mm/h。产生这一现象的原因是污泥在低能量超声波作用后,絮体结构出现了轻微破坏,颗粒大

小也有所下降，而此时污泥絮体结构出现重组而发生再絮凝现象使沉降速度增大，一旦絮体结构被严重破坏和颗粒直径加剧减少，其重组和再絮凝现象难以发生，因而沉降性能急剧恶化。然而，不能将 $75\mu\text{m}$ 作为产生最佳沉降速度的最优颗粒大小，因为絮凝剂的加入能显著增加污泥颗粒大小和絮体尺寸，其沉降速度能得到极大改善。

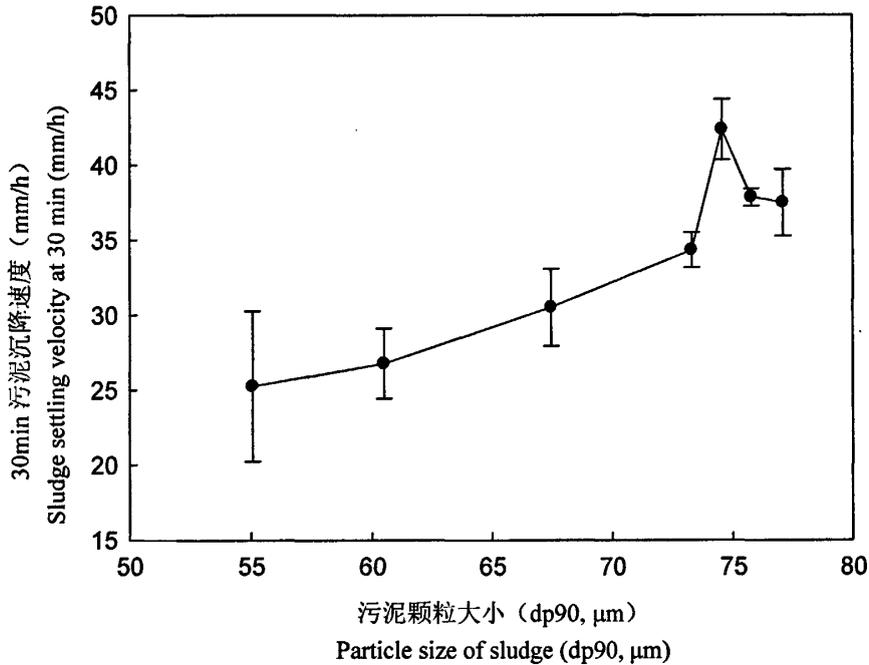


图 2-12 污泥颗粒大小对沉降速度的影响

Fig. 2-12 Particle size as a function of sludge settling velocity

2.2.3.2 颗粒大小对上清液浊度的影响

污泥上清液浊度是出水水质的重要指标，浊度的高低可反映出污泥的活性程度与沉降性能，而沉降性能取决于污泥颗粒大小和絮体尺寸，因而本研究分析了浊度与污泥颗粒大小的关系。图 2-13 表明了污泥上清液浊度受颗粒大小影响的变化规律。从图可知，污泥受超声波作用后，颗粒粒径显著变小，当 dp_{90} 在 $75\mu\text{m}$ 减少到 $55\mu\text{m}$ 时，上清液浊度出现了显著的增加过程，由 1.8NTU 增至 56.9NTU ，增幅达 31.6 倍，表明污泥小颗粒增加，难以有效沉降而使上清浊度变差，这对于保证污泥出水水质十分不利。

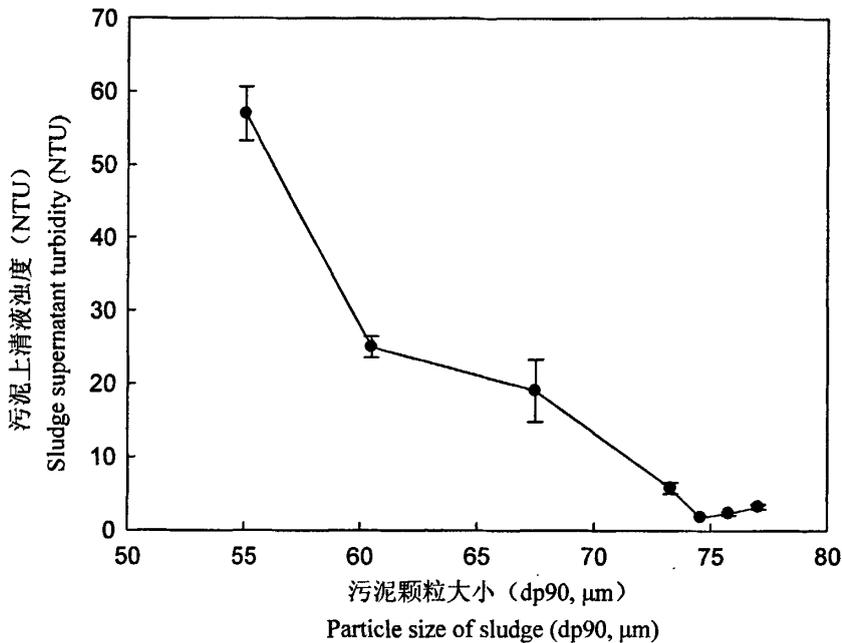


图 2-13 颗粒大小对污泥上清液浊度的影响

Fig. 2-13 Particle size as a function of sludge supernatant turbidity

2.2.3.3 胞外聚合物对污泥沉降性能的影响

胞聚合物被认为对微生物絮体结构起重要作用,对污泥沉降和絮凝性能具有重要影响^[50, 51]。图 2-14 是胞外聚合物与污泥沉降速度的关系,从图可知,胞外聚合物的含量越高,污泥的沉降性能越差,表明胞外聚合物的大量存在增加了污泥的稳定性。然后污泥受低能量超声波作用后,其沉降性能得到改善,这种现象很可能是因为少量胞外聚合物的释放而产生的污泥再絮凝,从而加大了污泥的沉降速度。Houghton 等^[52]也认为活性污泥中存在一个能够改善污泥沉降和脱水的最佳的胞外聚合物含量。当然这个最佳含量因污泥龄和污水性质的不同而存在差异,不同的取样时间也会导致不同的优化含量。在 Houghton 等的研究中,胞外聚合物的最佳含量为 40mg/g SS,而本研究的最佳值为 770mg/l。胞外聚合物能有效地胶联污泥微生物和絮体^[24],在污泥中形成稳定态,由于其含量的增加,这种稳定态变得更加牢固而难以在短时间内自由沉降,因而污泥沉降性能恶化。

2.2.3.4 胞外聚合物对上清液浊度的影响

如前所述,胞外聚合物能够对活量污泥起至维持稳定作用,其含量过多或不

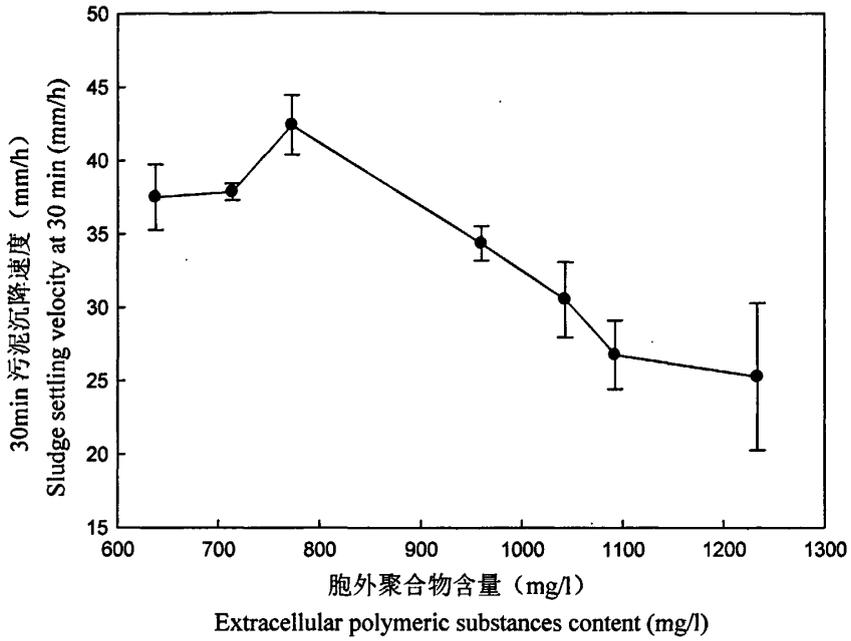


图 2-14 胞外聚合物对污泥上清液浊度的影响

Fig. 2-14 Extracellular polymeric substances as a function of sludge supernatant turbidity

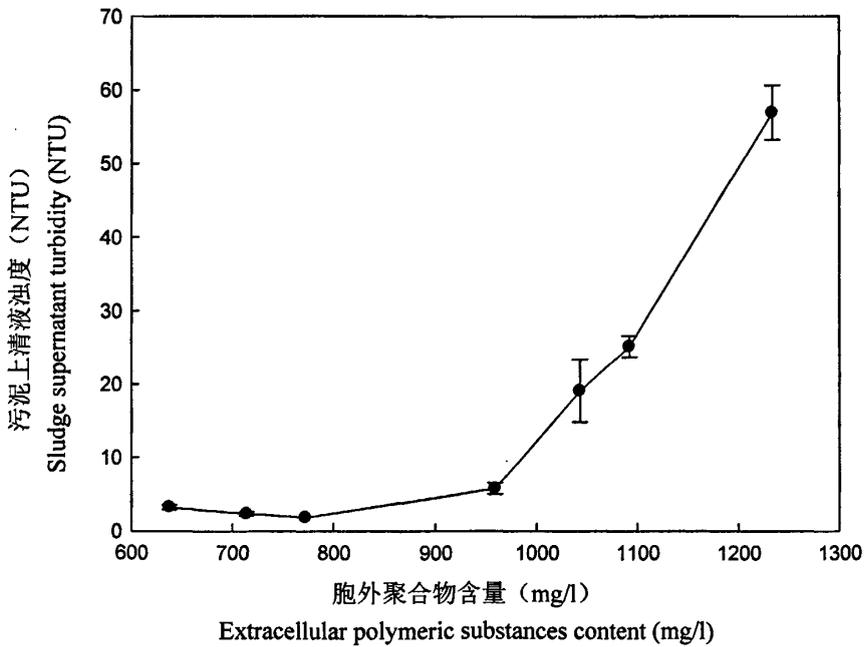


图 2-15 胞外聚合物对污泥上清液浊度的影响

Fig. 2-15 Extracellular polymeric substances as a function of sludge supernatant turbidity

足均能恶化污泥的沉降性能。由于污泥沉降性变差,势必导致污泥上清液浊度的增加。图 2-15 表明了胞外聚合物对污泥上清液浊度的影响。从图可知,随着活性污泥的超声波破解,污泥中的胞外聚合物增多,上清液浊度出现了先减少后迅速增加的变化规律。与胞外聚合物对污泥沉降速度的影响相同,也存在一个使上清液浊度最低的最佳胞外聚合物含量,即当胞外聚合物浓度为 770mg/l 时,污泥上清浊度为 1.8NTU,这同样可以用再絮凝现象加以解释。然而,当胞外聚合物浓度增加 900mg/l 以上,污泥的上清液浊度变得急剧增加,胞外聚合物浓度增加了仅 200mg/l,而上清液浊度却增加了 10 倍左右,这是大量的胞外聚合物使污泥结构变得十分稳定,导致大量的小颗粒物停留在上层水中而无法沉降,使上清液变浊的结果。

2.3 结论

本研究表明超声波破解活性污泥过程中,破坏了污泥絮体结构和细胞壁,使污泥中固体物向液相转变,这表现在 SCOD、浊度、溶解性物质、胞外聚合物含量和无机氮含量的增加以及沉降速度、平均颗粒大小和平均絮体族大小的减少。另外,相关性分析表明这些理化指标的变化直接依赖于应用的超声能量。因此,超声波能显著改变污泥的理化特性,这些理化特性的变化将直接影响污泥的脱水性能、厌氧消化和回流至生化池再处理过程等后段处理方式,进而提高或降低了这些后段处理方式的效率。

颗粒大小和胞外聚合物是影响污泥沉降性能和上清液浊度的重要因素,存在最佳的颗粒大小和胞外聚合物含量,使沉降性能最佳以及上清液浊度最低。从污泥理化特性的变化规律来看,活性污泥的超声波处理似乎包括了两个阶段。在第一阶段,在超声能量低于 1000 kJ/kg TS 时,超声波轻微破坏了污泥絮体结构,改善了污泥的沉降性,但这些能量不足以有效地破解污泥和将固体物转变为溶解态物质。1000 kJ/kg TS 是改善污泥沉降性和降低上清液浊度的最优能量,使沉降速度在 45min 时较对照处理提高 18.6%,而上清液浊度下降 43.7%。在第二阶段,超声能量高于 5000 kJ/kg TS,污泥的破解效应和溶解效应均表现显著增强。虽然这些能量显著减少颗粒大小和增加胞外聚合物而导致了污泥的沉降性能恶化,但超声波却有利于固体物质向溶解态转化,增加了 SCOD,因而减少了污泥量,而

且这些效应在高能量水平下不断得到强化。对 SCOD 结果的分析表明, 26000 kJ/kg TS 仍不能完全破解污泥, 优化的能量水平仍未找到。

当然, 上述的两个阶段不是完全可分离的。超声波同时导致了空化效应、搅动效应和热效应, 但每个效应的主导地位在各个阶段是不同的, 因而污泥的理化特性在不同的阶段反映了不同的变化特性。

参考文献

1. Zhang, P.Y., G.M. Zhang, W. Wang. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation[J]. *Bioresource Technol.*, 2007, 98(1): 207-210.
2. 徐强, 张春敏, 赵丽君. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
3. 王芬. 剩余污泥超声波破解的性能与机理研究[M]. 天津: 天津大学博士学位论文, 2004
4. Kim, Y.U., B.I. Kim. Effect of ultrasound on dewaterability of sewage sludge[J]. *Japanese J. Appl. Phys.* 1, 2003, 42(9A): 5898-5899.
5. Na, S., Y.U. Kim, J. Khim. Physicochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2007, 14(3): 281-285.
6. Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhorn, et al. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization[J]. *Water Res.*, 2001, 35(8): 2003-2009.
7. Wang, Q.H., M. Kuninobu, K. Kakimoto, et al. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment[J]. *Bioresource Technol.*, 1999, 68(3): 309-313.
8. Bougrier, C., C. Albasi, J.P. Delgenes, et al. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability[J]. *Chem. Eng. Process.*, 2006, 45(8): 711-718.
9. Climent, M., I. Ferrer, M.D. Baeza, et al. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions[J]. *Chem. Eng. J.*, 2007, 133(1-3): 335-342.
10. Kopp, J., J. Müller, N. Dichtl, et al. Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 129-136.
11. Baier, U., P. Schmidheiny. Enhanced anaerobic degradation of mechanically disintegrated sludge[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 137-143.
12. Tiehm, A., K. Nickel, U. Neis. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 121-128.
13. Gonze, E., S. Pillot, E. Valette, et al. Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor[J]. *Chem. Eng. Process.*, 2003, 42(12): 965-975.
14. Weemaes, M., H. Grootaerd, F. Simoens, et al. Anaerobic digestion of ozonized biosolids[J]. *Water Res.*, 2000, 34(8): 2330-2336.

15. Arslan-Alaton, I. The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9): 825-833.
16. Woodard, S.E., R.F. Wukash. A hydrolysis/thickening/filtration. process for the treatment of waste activated sludge[J]. *Water Sci. Technol.*, 1994, 30(3): 29-38.
17. Neyens, E., J. Baeyens, C. Creemers. Alkaline thermal sludge hydrolysis[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2003, 97(1-3): 295-314.
18. Chiu, Y.-C., C.-N. Chang, J.-G. Lin, et al. Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 155-162.
19. Bien, J., L. Wolny. Changes of some sewage sludge parameters prepared with an ultrasonic field[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 101-106.
20. El-Hadj, T.B., J. Dosta, R. Marquez-Serrano, et al. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal[J]. *Water Res.*, 2007, 41(1): 87-94.
21. Bien, J.B., E.S. Kempa, J.D. Bien. Influence of ultrasonic field on structure and parameters of sewage sludge for dewatering process[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(4): 287-291.
22. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. The use of ultrasonics in the treatment of waste activated sludge[J]. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2006, 14(1): 105-113.
23. Bougrier, C., H. Carrère, J.P. Delgenès. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment[J]. *Chem. Eng. J.*, 2005, 106(2): 163-169.
24. Wang, F., S. Lu, M. Ji. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2006, 13(4): 334-338.
25. Chu, C.P., B.V. Chang, G.S. Liao, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J]. *Water Res.*, 2001, 35(4): 1038-1046.
26. Petrier, C., Y. Jiang, M.-F. Lamy. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(9): 1316-1318.
27. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. Ultrasonic treatment of waste activated sludge[J]. *Environ. Prog.*, 2006, 25(2): 121-128.
28. Grönroos, A., H. Kyllönen, K. Korpijärvi, et al. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2005, 12(1-2): 115-120.

29. Chen, G.W., I.L. Chang, W.T. Hung, et al. Regimes for zone settling of waste activated sludges[J]. *Water Res.*, 1996, 30(8): 1844-1850.
30. American Public Health Association, A.W.W.A., Water Pollution Control Federation In: L.S. Clesceri, A.E. Greenberg and R.R. Trussel, Editors. Standard methods for the examination of water and wastewater[J]. 20th ed.,, 1998, APHA,
31. 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
32. Neis, U., K. Nickel, A. Tiehm. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration[J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, 42(9): 73-80.
33. Marion, M.B. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. *Anal. Biochem.*, 1976, 72(1-2): 248-254.
34. Riesz, P., D. Berdahl, C.L. Christman. Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions[J]. *Environ. Heal. Persp.*, 1985, 64: 233-252.
35. Sears, K., J.E. Alleman, J.L. Barnard, et al. Density and activity characterization of activated sludge flocs[J]. *J. Environ. Eng. -Asce*, 2006, 132(10): 1235-1242.
36. Wu, R.M., G.W. Tsou, D.J. Lee. Estimate of sludge floc permeability[J]. *Chem. Eng. J.*, 2000, 80(1-3): 37-42.
37. Lee, D.J., Y.H. Hsu. Fast Freeze/Thaw Process on Excess Activated Sludges: Floc Structure and Sludge Dewaterability[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 1444-1449
38. Chen, G.W., I.L. Chang, W.T. Hung, et al. Effects of freeze/thaw treatment on zone settling of waste activated sludges[J]. *J. Environ. Sci. Heal. A*, 1996, 31: 521-531.
39. Hung, W.T., D.J. Lee. Unidirectional freezing of cupric hydroxides sludge[J]. *J. Environ. Sci. Heal. A*, 1996, 31(9): 2129-2142.
40. Huang, W.T., I.L. Chang, D.J. Lee, et al. Sludge chemical composition changes under uni-directional freezing[J]. *Water Sci. Technol.*, 1996, 34(3-4): 525-531.
41. Cao, X.Q., J. Chen, Y.L. Cao, et al. Experimental study on sludge reduction by ultrasound[J]. *Water Sci. Technol.*, 2006, 54(9): 87-93.
42. Zhang, G.M., P.Y. Zhang, J.M. Yang, et al. Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 145(3): 515-519.

43. Shimizu, T., K. Kudo, Y. Nasu. Anaerobic waste-activated sludge digestion-a bioconversion mechanism and kinetic model[J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1993, 41(11): 1082-1091.
44. Del Borghi, A., A. Converti, E. Palazzi, et al. Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste[J]. *Bioprocess Engineering*, 1999, 20(6): 553-560.
45. Flemming, H.-C., J. Wingender. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) - Part I: Structural and ecological aspects [J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, 43(6): 1-8.
46. Dignac, M.F., V. Urbain, D. Rybacki, et al. Chemical description of extracellular polymers: Implication on activated sludge floc structure[J]. *Water Sci. Technol.*, 1998, 38(8-9): 45-53.
47. Frølund, B., T. Griebe, P.H. Nielsen. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1995, 43(4): 755-761.
48. Keiding, K., P.H. Nielsen. Desorption of organic macromolecules from activated sludge: Effect of ionic composition[J]. *Water Res.*, 1997, 31(7): 1665-1672.
49. Chen, Y.G., H.Z. Yang, G.W. Gu. Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge dewatering and settling[J]. *Water Res.*, 2001, 35(11): 2615-2620.
50. Liu, Y., H.H.P. Fang. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge[J]. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2003, 33(3): 237-273.
51. Shin, H.S., S.T. Kang, S.Y. Nam. Effect of carbohydrate and protein in the EPS on sludge settling characteristics[J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, 43(6): 193-196.
52. Houghton, J.I., J. Quarmby, T. Stephenson. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer[J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, 44(2-3): 373-379.

第3章 城市污泥超声波预处理的脱水性能研究

城市规模扩大和人口增加,促使城市污水处理厂的负荷不断加大,而污水处理产生的大量污泥也成为必须处理处置的环境难题。活性污泥法是废水处理的重要技术,但却产生了大量的剩余活性污泥。目前,我国年废水排放总量超过 4×10^{10} t,干污泥产量超过 6×10^6 t,且在逐年增加^[1]。长期以来,我国绝大多数污泥因数量大、含水率高以及技术、设备和经济等因素制约而仍未能得到有效减量处理,这些高含水率和高压缩性的污泥使得后续处理处置、利用和运输的成本增加、处理技术难度加大,甚至没有被减量工艺或技术有效减量和稳定而就近露天堆放或任意排放,造成严重的环境污染并威胁到人体健康。因此,污泥减量研究将成为污泥处理处置的重要前沿课题。

脱水是剩余污泥减量的核心内容,脱水效率高直接决定了污泥减容减量的效果,且脱水污泥容易处理处置。然而,污泥脱水困难是导致减量处理成本增加的重要原因^[2]。目前,我国大部分污水处理厂采用阳离子 PAM、化学药剂 (Al^{3+} 、 FeCl_3 、 FeSO_4) 等对剩余污泥调理后经机械脱水以改善污泥脱水效率,其中以添加 PAM 居多。然而,PAM 的使用导致成本较高以及可能产生的二次环境污染也不容忽视。因此,为改善污泥脱水,各种各样前处理的方法得以研究,包括添加酸和表面活性剂^[3]、Fenton 试剂法^[4]、化学污泥与剩余活性污泥共同调理^[5]、超声波预处理法^[6]以及超速冷冻法^[7]。在这些方法中,超声波是污泥破解^[8]和改善可生化性^[9]的重要工具,而超声波处理通常也被认对环境无害^[10]而成为是改善污泥脱水的有效方法。

过去的研究报道表明超声波对污泥脱水性能既有改善作用又有恶化效应。Na 等^[6]研究显示超声波预处理改善了消化污泥的脱水性能,表现在污泥毛细吸水时间 (Capillary suction time, CST) 随超声能量的增加而显著下降。对照污泥 CST 为 53s,而经 2000kJ/l 超声能量处理后,CST 降至少于 10s。Yin 等^[11]研究发现石化污泥经超声波处理后,提高了污泥的过滤性,污泥水分从 99%降至 80%。超声波与絮凝剂联用后,污泥比阻 (Sludge resistance of filtration, SRF) 从 3.59×10^{12} m/kg 降至 1.18×10^{12} m/kg,同时减少絮凝剂用 25-50%。在以 400w/m^2 的超声密度处理污泥 2-4min 时,污泥中的束缚水含量从 16.7 g/g 干固体 (DS) 下降至 2.0

g/g DS。Kim 和 Kim^[12]的研究也得出了超声波能显著改善污泥的脱水性能,其改善程度随超声能量、处理时间和污泥数量而变。然而,也有一些研究报道了相反的研究结果。Wang 等^[13]研究发现超声波处理剩余污泥使脱水性能下降,表现在 SRF 和 CST 的增加。以 0.528 w/ml 的超声密度处理剩余污泥 5min, SRF 和 CST 分别达到了 1.33×10^{14} m/kg 和 344s, 远高于未处理污泥的 1.67×10^{12} m/kg 和 82s。Dewil 等^[14]研究也表明随着超声能量的增加,污泥脱水性能显著恶化,表现在 CST 和过滤时间均随着超声时间的增加而增加。当超声能量从 7500 kJ/kg DS 增加至 20000kJ/kg DS, 几乎需要两倍的絮凝剂用量才能达到与未处理污泥的相同的泥饼干度。从这些研究报道可知,关于超声波处理对污泥脱水性能的影响的研究结论仍然是矛盾的,因此需要进一步研究以评价超声波究竟是否能够改污泥的脱水性能以及确定改善脱水的最佳条件。为此,本研究利用单独的超声波和超声波与絮凝剂共同调理剩余活性污泥方法,以探明超声波对污泥脱水性能的影响,并且从机理上分析污泥脱水变化的原因。

3.1 材料与方 法

3.1.1 试验材料

活性污泥取自广州市大坦沙污水处理厂,该厂采用 A²-O 活性污泥处理工艺,处理容量每天 55 万吨废水。取样点设在二沉池的回流管路上,采用敞口塑料桶装取活性污泥后即刻转移至实验室并在使用前储藏于 4℃ 的塑料瓶中,以避免污泥样品在长时间内再次发生细胞与絮体结构的理化性质变化。污泥含水率和 pH 分别为 98.8%和 6.90。

取以上剩余活性污泥在 37℃ 条件下进行中温厌氧消化 28d,以获取厌氧消化污泥,其含水率和 pH 分别为 98.3%和 6.98。

阳离子 PAM 粉末 (FO4190SH, 法国 SNF Floerger 公司) 由广州博阳化工有限公司提供,其阳离子度和分子量为 6-10%和 500-800 万。调理污泥前,将 PAM 以 1000 mg/l 的浓度完全溶于蒸馏水,当天鲜配备用。

3.1.2 试验方法

3.1.2.1 试验装置

超声破解仪由广州可达超声仪器设备有限公司提供,该仪器由发生器、换能器及超声探头三部分组成,其中探头的钛合金圆柱体直径20mm,长度135mm。仪器工作频率20kHz,可调功率500-2000W,性能参数和使用方法见2.1.2.1。

3.1.2.2 研究方法

本研究采用从0到35000 kJ/kg TS的超声能量梯度进行污泥处理,以探明改善污泥脱水的最佳能量。同时,也利用超声波与阳离子絮凝剂联用共同调理污泥,以减少絮凝剂用量和超声能量。试验取500ml预先充分混均的污泥样品置于500ml烧杯中,再将换能器的探头浸没于污泥液面下1cm处^[14,15],在500W功率下设定不同作用时间,求得作用能量。对于低能量超声波处理的污泥,将预先配好的PAM溶液,按污泥总固量的0.1kg/ton TS、0.5kg/ton TS、1.5kg/ton TS三个剂量梯度加入其中,在普通搅拌器上以100rpm的速度搅拌60s,每处理3次重复。采用CST和SRF评价单独超声波作用和超声波与絮凝剂联用调理污泥的脱水性能,污泥水分分布用来评价这些污泥的脱水效果,而胞外聚合物含量和颗粒大小用以分析污泥脱水变化的原因。

虽然超声波的热效应将导致污泥温度上升^[16],但在本研究的测试中,污泥温度没有明显变化,见2.1.2.4。因此,试验中没控制污泥温度。另外污泥pH也没有调节。试验结果采用平均值和标准误表示,试验数据采用SigmaPlot v10.0软件进行二元回归分析。

3.1.2.3 测试方法

污泥毛细吸水时间(CST)是污泥水分在特定吸水滤纸上渗透2cm所用时间,值越小,表明污泥脱水性能越好,通常CST小于20s,可以认为脱水性能较好^[17]。CST测试装置根据Lee和Hsu^[18]的研究报道自制而成,见图3-1。测定时,将足量污泥样品(约5ml)加入碳纤管中,用数码摄像机记录水分在Whatman 17级色谱纸上从1cm至3cm距离所用时间。由于色谱纸的纤维分布具有方向性,因而水分在X轴与Y轴方向上所用时间有所不同,故每个污泥样品的CST值采用CST_X和CST_Y的几何平均值求得。

$$CST = \sqrt{CST_X \cdot CST_Y} \quad (3-1)$$

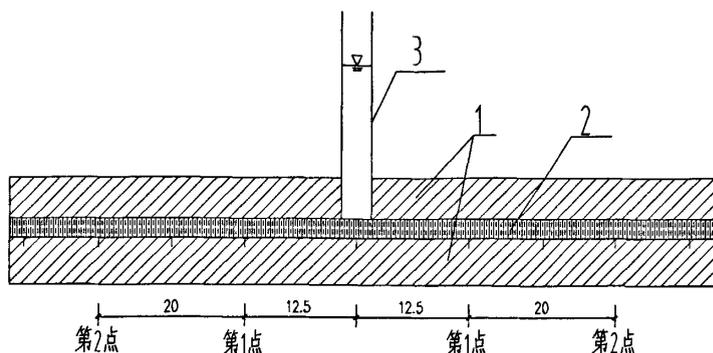


图 3-1 污泥毛细吸水时间测试装置

Fig.3-1 Schematic representation of CST apparatus

1. 5mm 厚透明有机玻璃压板; 2. whatman 17 级色谱纸; 3.碳纤管 (内径 10.7mm, 外径 12mm)
1. Transparent plexiglass plate with a thickness of 5 mm; 2. Whatman No. 17 chromatography grade paper; 3. Carbon fiber tube (inner diameter 10.7mm, outer diameter 12mm)

采用离心沉降法 (centrifugal settling method, CSM) 和真空抽滤法 (vacuum filtration method, VFM) 测试超声波处理污泥的脱水效果。在离心沉降法中, 40 ml 的污泥样品置于已称重的离心管中, 在 4000rpm 和 25℃ 条件下离心 30 min。去除上清液称管重, 分析下层泥饼含水率^[19]。在真空抽滤法中, 先将 1.2μm 玻璃纤维滤纸置于直径为 9cm 的布氏漏斗中, 用蒸馏水湿润后, 再向其中加入 100ml 的污泥样品, 在 34.5 kPa 的恒定压力条件下, 抽滤 10min 直到没有水分滤出, 记录一系列抽滤时间 (0、10、20、30、40、60、120、180、300、600s) 和滤液体积以测定污泥比阻, 并测定留在滤纸上的泥饼含水率^[19]。对滤液体积与时间/滤液体积作图求斜率 $b^{[20]}$, 再利用公式 3-2 求得滤饼含水比求得 C , 最后计算出 SRF, 装置见图 3-2。污泥比阻 (SRF) 是污泥过滤特性的综合性指标, 即单位重量的污泥在一定压力下过滤时在单位过滤面积上的阻力。污泥比阻愈大, 过滤性能愈差。通常比阻在 $10^9-10^{10} S^2/g$ 的污泥视为难过滤污泥, 比阻在 $(0.5-0.9) \times 10^9 S^2/g$ 的污泥视为中等, 比阻小于 $0.4 \times 10^9 S^2/g$ 的污泥视为容易过滤污泥^[21]。

$$C = \frac{1}{\left(\frac{100}{C_i} - 1\right) - \left(\frac{100}{C_f} - 1\right)} \quad (3-2)$$

式中: C_i —100g 污泥中的干污泥量, C_f —100g 滤饼中的干污泥量

$$\alpha = \frac{2pF^2}{\mu} \cdot \frac{b}{C} = K \frac{b}{C} \quad (3-3)$$

式中： p —过滤时的压强降， g/cm^2 ； μ —滤液黏度， $g/(cm \cdot s)$ ； F —过滤面积， cm^2

采用了热重分析法^[22]测定污泥中的自由水与束缚水含量变化。首先，污泥样品经 1000 rpm 条件下离心 10 min 浓缩，含水率变为 92% 左右。其次，取约 10g 左右的泥饼在 105℃ 下以 300 ml/min 的空气流量进行干化处理，在一定时间下称重。对于干化时间与水分含（水重量/固体重量）作图求得污泥的水分干化曲线，从而确定自由水与束缚水含量。

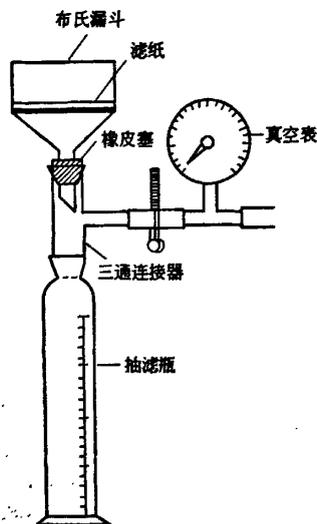


图 3-2 比阻测试装置图

Fig. 3-2 Experimental set-up for SRF measurement

许多的研究方法报道了胞外聚合物 EPS 的提取方法，包括物理方法和化学方法^[23]。由于污泥样品已经超声波处理，为不产生二次提取效应，离心法是提取 EPS 的合适而有效方法。污泥经 4000 rpm 和 25℃ 条件下离心 30 min，取上清液分析 EPS 含量。蛋白质和碳水化合物分别采用考马斯亮兰 G-250 法^[24]和蒽酮法^[25]，其测定波长分别为 595nm 和 625nm。

污泥颗粒大小采用 LS-popIII 激光粒度分析仪测定（OMEC 公司，中国），该仪器分析粒径范围为 0.2-200 μm ，累积百积数及平均粒径自动计算显示。粒径结果采用削减直径（cut diameter） dp_{25} 、 dp_{50} 、 dp_{75} 及 dp_{90} 表示，其中 dp_{90} 表示为百分之九十的粒径小于或等于 dp_{90} 。

3.2 结果与讨论

3.2.1 剩余污泥脱水性能变化

3.2.1.1 超声波处理

作为污泥脱水性能变化的评价指标,污泥毛细吸水时间 CST 和污泥比阻 SRF 能够很好地反映出污泥脱水性能变化。表 1 列出了超声能量对污泥 CST 和 SRF 的影响。从表 1 可知,未处理污泥的 CST 和 SRF 分别为 94.2 s and 2.35×10^{10} m/kg, 当 800 kJ/kg TS 的超声能量处理污泥时,CST 和 SRF 分别降低至 83.1s 和 1.30×10^{10} m/kg, 减少了 11.8%和 44.6%, 而当超声能量增加至 35000 kJ/kg TS, CST 和 SRF 却增加至 673.4s 和 3.81×10^{10} m/kg, 增加了 616%和 62.2%。因而, 超声能量与 CST、SRF 有明显的相关关系。根据这些试验数据, 800 kJ/kg TS 和 2200 kJ/kg TS 的超声能量改善了污泥的脱水性能, 这可能是具有存水功能的污泥絮体受到低能量超声的破坏而将束缚水释放转变为自水的缘故, 而絮体大小的轻微下降和胞外聚合物 EPS 的轻微增加也是污泥脱水性能改善的另一解释^[26]。当超声能量超过 4400 kJ/kg TS 时, 污泥的脱水性能受到恶化, 这种恶化是污泥絮体结构的整体性和细胞壁受到破坏而释放了大量的胞内和胞外物质所致^[27]。

虽然超声波强烈影响污泥的脱水性能,但并不与以前的研究报道所述的脱水恶化相同。本研究找到改善污泥脱水的最优的超声能量, 这与 Chu 等^[28]认为污泥受低密度和短时间的超声波处理使 CST 出现下降的研究报道相同。然而, 这些结果并没有与其他的研究报告完全一致。Wang 等^[13]和 Dewil 等^[14]研究发现不论多大的超声能量总是降低了污泥的脱水性能。然而, 他们的研究没有测试比较低的超声能量水平, 因而, 研究结论的不一致性是可以认同的。然而, Na 等^[6]却得出了相反的研究结论, 认为超声能量超过 2000 kJ/l 时, 污泥 CST 显著降低, 这是很难得到合理的解释, 因为高能量超声不仅破坏了污泥絮体结构和细胞壁, 而且减少了絮体大小, 增加了胞外聚合物浓度, 而所有的这些变化都恶化了污泥脱水性能。

表 3-1 剩余污泥超声波处理的脱水性能变化

Table 3-1 Sludge dewatering characteristics following ultrasonic conditioning

超声能量 (kJ/kg TS)	CST (s)	SRF ($\times 10^{10}$ m/kg)
0	94.2	2.35
800	83.1	1.30
2200	89.6	1.29
4400	112.1	1.20
8800	172.4	1.89
17600	259.9	1.30
26000	338.7	2.13
35000	673.4	3.81

3.2.1.2. 超声波与絮凝剂联用处理

目前, 阳离子絮凝剂是城市污水处理厂污泥脱水的重要调理方法。为减少絮凝剂用量, 本研究以 CST 和 SRF 评价指标分析低能量超声波与絮凝剂联用调理污泥时的脱水性能变化, 分别见图 3-3 和图 3-4。从两图可知, 剩余污泥未经超声波处理而仅加入 0.1 kg/ton DS, 0.5 kg/ton DS, and 1.5 kg/ton DS 的絮凝剂调理时, 污泥样品的 CST 分别为 65 s、60 s 和 46 s, 与未加絮凝剂的污泥相比减少了 30.8%、36.2%和 51.1%, 而 SRF 与 CST 一样, 也随着絮凝剂的增加而下降。当剩余污泥经超声波处理时, CST 和 SRF 仍然随着絮凝剂用量的增加而显著下降, 而超声波却没有产生明显效果。因而, 絮凝剂对改善污泥脱水性能的效应是主要的, 远大于低能量的超声波所产生的效应。

当剩余污泥经超声波处理后再加入相同用量的絮凝剂时, 污泥 CST 和 SRF 并没有进一步下降, 而是出现了增加现象。在 800 kJ/kg TS 的超声能量和 1.5 kg/ton DS 的絮凝剂联合应用时, 污泥 CST 和 SRF 变为 50 s 和 1.0×10^{10} m/kg, 显著高于未处理污泥。因此, 超声波似乎削减了絮凝剂改善污泥脱水性能的成果, 超声波与絮凝剂联合运用较絮凝剂单独应时并没有显示出明显优势。相反, 经共调节的污

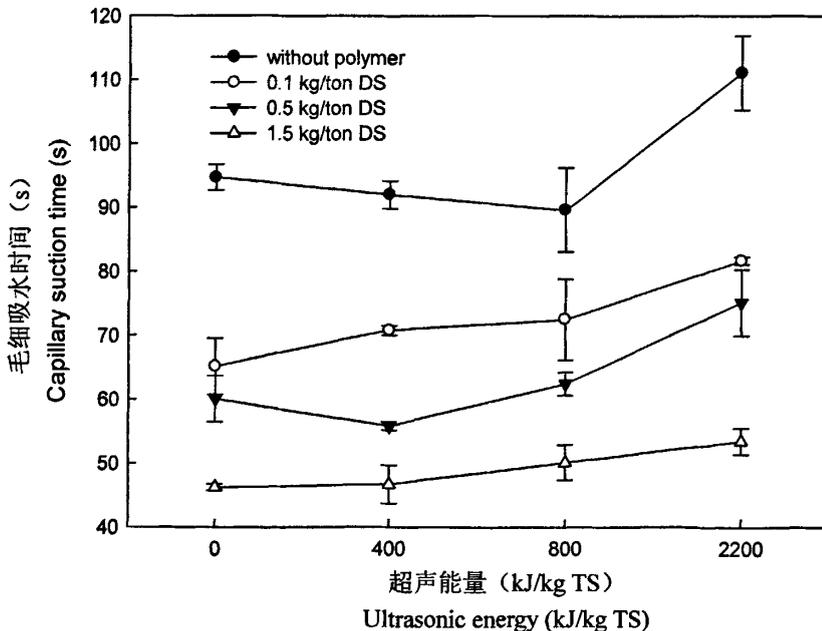


图 3-3 超声波与絮凝剂联用处理剩余污泥的毛细吸水时间变化

Fig. 1 Capillary suction time of excess sludge with ultrasound and polymer co-conditioning

泥脱水性能随着超声能量的增加而下降,这与 Bien 和 Wolny^[29]的研究结论不同,他们认为超声波和絮凝剂共同调理能够改善矿化污泥和消化污泥的脱水性能,表现在所有的超声能量水平下 CST 和 SRF 的脱水性能下降。这种脱水结果的差异性可能与污泥样品的内在组成差异、污泥种类和用来调理污泥的絮凝剂不同有关^[10]。

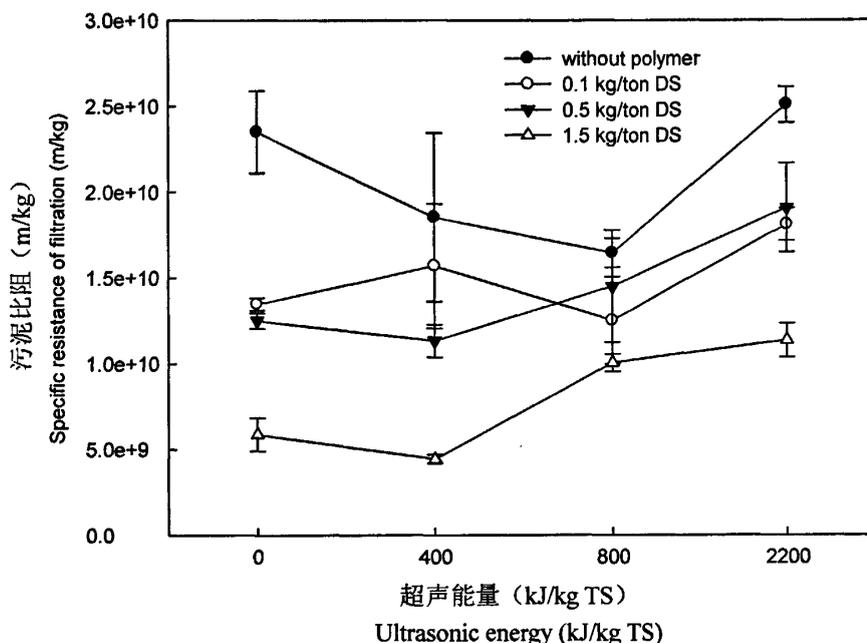


图 3-4 超声波与絮凝剂联用处理剩余污泥的毛细吸水时间变化

Fig. 3-4 Specific resistance of filtration of excess sludge with ultrasound and polymer co-conditioning

3.2.2 剩余污泥水分分布

污泥中的水分形态通常分为四类:自由水(与固体颗粒没有关联的部分)、间隙水(被束缚在絮体和微生物的间隙和夹缝中的部分)、表面水(通过吸附和粘附方式在固体颗粒表面上的部分)和化学束缚水^[30]。对于污泥中的各种形态水分含量,由于操作条件不同,关于其测方法的研究报道多达 11 种^[31],所以各种方法获得的测试结果往往差异较大就不难理解了。因此,为能够清晰地反映出污泥水分分布形态,选择合适的测定方法是比较困难的。为构筑一个概念描述以解释污泥中的水分分布形态变化,本研究采用 Kopp 和 Dichtl^[30]提出的“自由水”、“间隙水”和“束缚水”的概念。

3.2.2.1 干化测试

图 3-5 描述了各种超声能量水平处理剩余污泥的干化过程。从图可知，污泥样品的干化曲线由 3 个阶段的水分含量组成，这与 Kopp 和 Dichtl^[30]所报道的研究结果一致。这 3 个阶段分别清晰地代表了自由水、间隙水和束缚水的干化过程，且在 3h 内被完全干化。然而，总干化时间随着超声能量水平的不同而不同。对于 800 kJ/kg TS 和 2200 kJ/kg TS 处理的污泥样品，其总干化时间均小于未处理污泥的干化时间，而当超声能量超过 4400 kJ/kg TS，处理的污泥样品的总干化时间较未处理污泥的干化时间有所增加，而且随着超声能量的增加，干化时间越长。因此，污泥样品的干化时间随着超声能量的增加而出现先减少后增加的变化特征，并且这种增加随着超声能量的增加变得更加明显。另一方面，干化曲线反映出的自由水和束缚水与预期的含量不相一致。在低能量的超声波处理时，污泥自由水含量应该是最高的，而束缚水含量应该是最底的。然而，在所有的超声能量处理中，污泥的自由水和束缚水含量分别恒定在 3.31 g/g DS 和 0.12 g/g DS 左右。这些结果的可能解释是高能水平超声波破解了污泥絮体结构，增加了小颗粒数量和上清液浊度^[8]，提供了更多的表面积束缚水分^[28]和占据更多的污泥内部空间而阻止污泥下层水分向上迁移蒸发，从而降低了污泥水分的释放速度。Kopp 和 Dichtl^[22]将絮凝剂调理污泥进行干化测试时也得出了一致的试验结果。

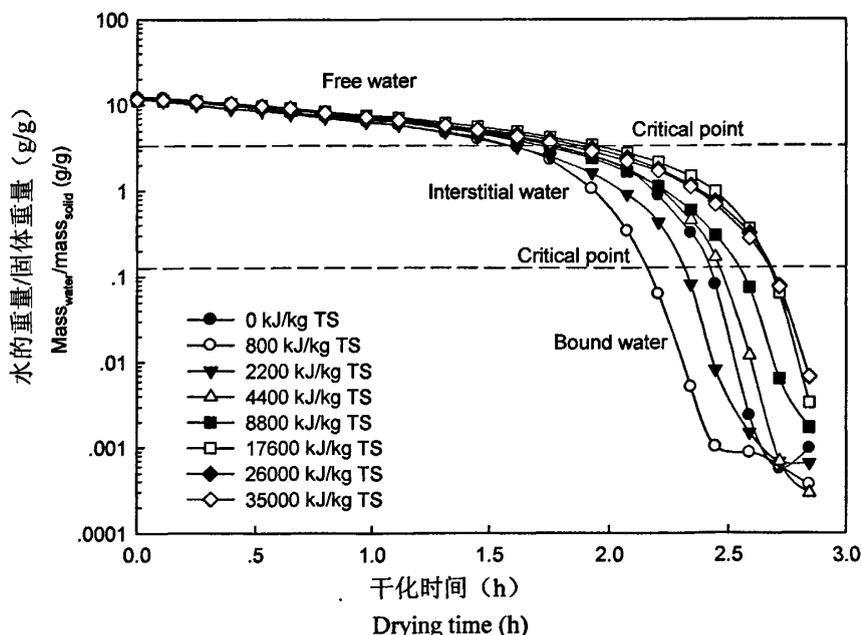


图 3-5 超声波处理剩余污泥的干化曲线

Fig. 3-5 Drying curves of excess sludge conditioned with different energy dosages

3.2.2.2 机械脱水

不同的机械脱水方式导致不同的脱水效果，为避免“自由水”和“束缚水”的概念误解，本研究采用术语“可去除水”和“不可去除水”来描述机械脱水结果。图 3-6 描述了超声波处理剩余污泥在离心沉降法（CSM）和真空抽滤法（VFM）两种机械脱水方式的试验结果。从图可知，对于所有的超声能量水平处理的污泥样品，其总水含量恒定在 72.79 g/g DS 左右，因而超声波没有影响污泥总水分含量即没有产生蒸发效应。对于未处理污泥样品，当采用离心沉降法时，污泥中的可去除水和不可去除水含量分别为 66.39 g/g DS 和 6.41 g/g DS，而采用真空抽滤法时，它们的含量分别是 66.53 g/g DS 和 6.26 g/g DS。因而两种机械脱水方式产生了相同的结果，表明二者对于未处理污泥中的水分去除是等效的。

然而，当这两种方法用来去除超声波处理的污泥时，却产生了不同的脱水结果。在离心沉降法中，2200 kJ/kg TS 的超声能量处理的污泥时，其不可去除水含量为 7.05 g/g DS，而超声能量增至 35000 kJ/kg TS 处理污泥时，不可去除水含量变为 7.90 g/g DS，这表明随着超声能量的增加，污泥中的不可去除水出现了轻微增加。因而，离心沉降法对超声波处理的污泥脱水没有产生明显影响。虽然超声波减少污泥颗粒大小，但这些颗粒在所采用的离心力作用下仍然可以较好沉降而从泥水混合物中分离出来。而在真空抽滤法中，与离心沉降法一样，污泥中的不可去除水含量在 17600 kJ/kg TS 的超声能量以下时出现增加。当进一步增加超声能量时，不可去除水含量却显著增加，其含量由 17600 kJ/kg TS 处理时的 8.11 g/g DS 增加至 35000 kJ/kg TS 处理时的 24.64 g/g DS，出现了 3 倍的增加。因而，在 17600 kJ/kg TS 以上的超声能量处理时，污泥可过滤性受到显著恶化。超声波处理对真空抽滤法去除污泥水分影响较大，这可能是高能量超声波能够有效破解污泥絮体和增加小颗粒数量，使这些小颗粒在抽滤时堵塞了滤纸上的滤孔而阻止了水分通过的结果。即使污泥中存在大量的自由水，也难以通过已被堵塞了的滤纸。这些结果表明离心沉降法在测定污泥脱水结果时更为有效，而 17600 kJ/kg TS 的超声能量成为使真空抽滤法仍能获得较好脱水结果的临界能量。

然而，不管采用哪种机械脱水方式，超声能量的增加也导致了污泥脱水难度增加，这与 Chu 等的研究结果基本一致。他们利用 $2.07 \times 10^7 \text{ Pa}$ 的压力进行抽滤脱水，发现 0.11 w/ml 的超声密度处理污泥 60min 时，泥饼含水率为 5.90 g/g DS，

而超声密度增至 0.33 w/ml 时, 泥饼含水率增至 11.69 g/g DS, 呈现大约 2 倍的增加, 这些结果也表明了高能量超声波恶化了污泥的脱水性能。值得注意的是, 当较低的超声能量水平 800 kJ/kg TS 用来处理污泥时, 离心沉降法测得污泥中的不可去除水含量降至 4.2 g/g DS, 与未处理污泥相比下降了 34%, 而利用真空抽滤法也得到了减少幅度相同的不可去除水含量, 产生这一现象的原因可以从超声波处理污泥的干化曲线得以解释。虽然低能量超声波处理剩余污泥中的自由水和束缚水含量与高能量超声波处理的相同, 但前者的干化时间要小于后者。干化时间越短, 表明水分蒸发越容易, 因而在机械脱水条件下, 水分越容易去除。

当比较超声波处理剩余污泥的含水率时, 可以发现采用离心沉降法和真空抽滤法所测得的可去除水和不可去除水含量分别仅为干化测试得到的自由水和束缚水的一部分, 这表明研究中所采用的机械力不够大, 以致不能将污泥中所有的自由水分离出来。Smollen^[32]研究认为采用相对温和的压力条件 (50 kPa 持续 30 min), 就能将所有的自由水去除, 而 Lee^[33]认为需要 28 MPa 以上的高压条件才能去除污泥中所有的自由水。

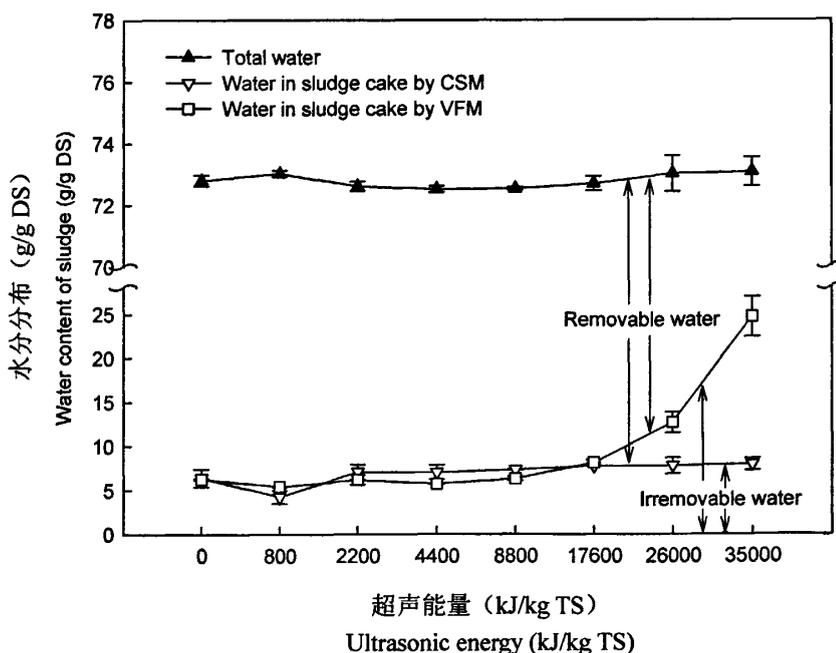


图 3-6 超声波处理的剩余污泥在两种机械脱水方式下的水分分布

Fig. 3-6 Water distribution of the sonicated sludge by two mechanical separation methods

由于在给定的机械力条件下，可去除水仅去除自由水的一部分，因而采用离心沉降法和真空抽滤法测得的可去除水含量应是相同的。过去的研究已经证实污泥中的水分分布很难给出明确的定义，因为这不仅取决于测定方法的选择，也依赖于操作条件。因此，利用干化过程所测得的自由水含量是不能准确反映出离心沉降法和真空抽滤法所测得的脱水结果。然而，为获得准确的污泥水分分布形态和含量，干化测试可以认为是最好的测试方法，因为干化过程能够去除污泥中的所有水分。

3.2.3 超声波处理消化污泥的脱水性能变化

3.2.3.1 抽滤泥饼含水率

图 3-7 列出了消化污泥经超声波处理后的抽滤泥饼含水率与超声能量的关系。从图可知，当超声能量在 26000kJ/kg TS 以下时，抽滤泥饼含水率随着超声能量的增加而出现轻微增加，26000kJ/kg TS 使抽滤泥饼含水率较未处理污泥增加 22%，而 35000kJ/kg TS 使抽滤泥饼含水率增加了 386%，因而后者能量对污泥的抽滤泥饼含水率产生了显著的恶化效应。然而，与超声波处理剩余污泥不同的是，能够显著影响消化污泥的抽滤泥饼含水的临界超声能量由 17000kJ/kg TS

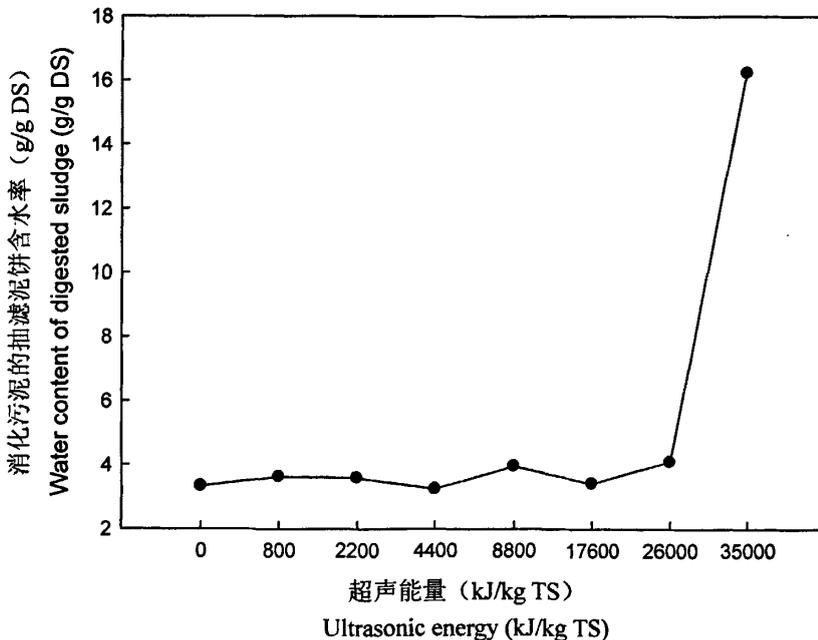


图 3-7 超声能量对消化污泥脱水泥饼含水率的影响

Fig. 3-7 Effect of ultrasonic energy on water content of digested sludge

增至 26000kJ/kg TS，这可能是厌氧消化使污泥颗粒变大而需要增加超声能量才能达到相同的污泥颗粒大小所致。另一方面，在相同超声能量下，消化污泥的抽滤泥饼含水率较剩余污泥有所下降，这是厌氧消化过程中污泥颗粒增大而易于抽滤脱水的结果。

3.2.3.2 污泥毛细吸水时间

与剩余污泥一样，消化污泥的脱水性能评价指标 CST 也随着超声能量的增加而增加，且超声能量越高，其增幅越大，见图 3-8。800kJ/kg TS 的超声能量同样使消化污泥的 CST 减少，由对照消化污泥的 152s 减少到 117s，减少幅度达 23%。而进一步增加超声能量，消化污泥 CST 出现增加，在 8800kJ/kg TS 以上时这种增加变得更加显著。35000kJ/kg TS 使消化污泥的 CST 增至 1569s，较对照消化污泥增加了 932%。因而，高能量超声波显著恶化消化污泥的脱水性能。然而，消化污泥的 CST 较剩余污泥明显增加。在相同超声能量时，这种增加程度可达到了 2 倍，表明消化污泥中的自由水含量变少而使其脱水性能下降。虽然在真空抽滤法中，消化污泥的泥饼含水率较剩余污泥低（图 3-6 和图 3-7），但抽滤泥饼含水率与 CST 是从不同角度来评价污泥脱水性能，抽滤过程主要受到污泥颗粒大小的影响，而 CST 却受到污泥中自由水含量的影响，而且不同的机械脱水方

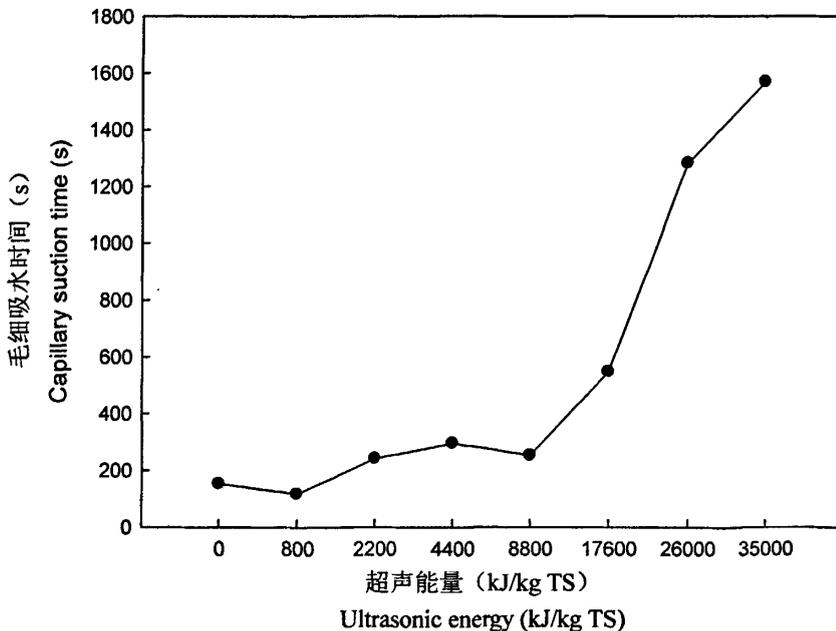


图 3-8 超声能量对消化污泥毛细吸水时间的影响

Fig. 3-8 Effect of ultrasonic energy on capillary suction time of digested sludge

式将产生不同的脱水结果。

3.2.4 胞外聚合物对污泥脱水性能的影响

3.2.4.1 污泥上清液中胞外聚合物含量变化

在活性污泥中，70-80%的胞外有机碳是以蛋白质和碳水化合物的形式存在^[34]，这些物质有助于对水的束缚，能显著增加污泥絮体与水的结合^[35]。因而，测定上清液中蛋白质和碳水化合物浓度将有助于理解其对污泥脱水性能的影响。在未处理的污泥样品中，蛋白质和碳水化合物含量分别为 124.3 mg/l 和 67.6 mg/l，并且均随着超声能量的增加而增加，增加率在超声能量低于 10000 kJ/kg TS 时较为迅速而后变得平缓，见图 3-9。当超声能量达到 35000 kJ/kg TS，蛋白质和碳水化合物较对照处理分别增加了 394%和 413%。根据回归曲线，两种物质在所有的超声能量水平下的增加率基本保持一致，这可能两种物质在细胞内保持了相同的比例，而细胞破解后又同时被同时释放的结果。从二者的浓度变化来看，蛋白质含量是碳水化合物的 2 倍左右，高蛋白质含量表明在污泥胞外聚合物中有大量的胞外酶存在^[36]。

另外，通过二元回归可知，胞外聚合物浓度与超声能量之间存在密切的

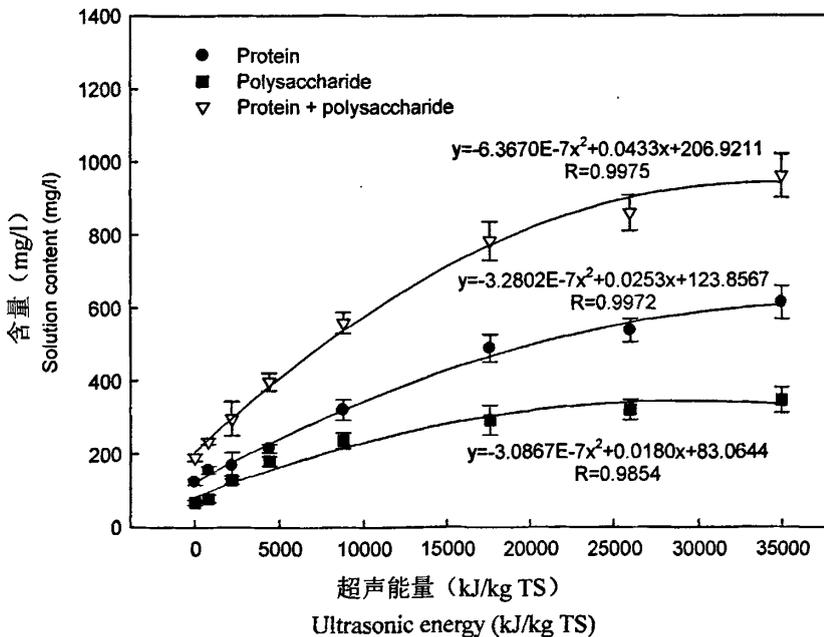


图 3-9 超声能量对污泥上清中胞外聚合物浓度的影响

Fig. 3-9 Effect of ultrasonic energy on EPS concentration in the sludge supernatant

相关性 ($R = 0.9975$), 而胞外聚合物中的单个组分也与超声能量有密切的相关性 ($R_{\text{蛋白质}} = 0.9854$ 和 $R_{\text{碳水化合物}} = 0.9972$), 这是污泥细胞壁破坏后释放了胞内蛋白质和碳水化合物, 从而导致了胞外聚合物浓度的增加^[26]。Wang 等^[13]研究也得出了相同的结论, 认为污泥的超声波破解显著增加了胞外聚合物浓度。

3.2.4.2 胞外聚合物对污泥脱水性能的影响

许多因素如 EPS 浓度、颗粒大小分布、比表面积、密度、颗粒电荷、束缚水含量、pH 和有机物浓度等都能影响污泥脱水性能。在这些指标中, EPS 浓度得到了广泛而较为深入的研究, 是影响污泥脱水性能最重要的因素之一^[37]。上述的研究结果表明超声波处理导致了大量 EPS 物质释放进入溶液中, 见图 3-9。EPS 对水分有强烈的粘附作用, 因而具有高水合特性, 而高 EPS 浓度增加了污泥粘度^[13], 因而降低了污泥的脱水性能^[3]。当在污水处理厂采用真空抽滤法对污泥进行脱水时, 这些 EPS 物质在滤膜表面形成一层膜而阻止水分通过, 这也为前面的研究结果关于高能量超声波处理的剩余污泥中的水分不能被真空抽滤法有效去除提供了新的解释。

然而, 这些关系不是绝对的, 增加的 EPS 并不总是恶化了污泥的脱水性能。在本研究的结果中, 当 EPS 含量出现轻微增加, 污泥 CST 和 SRF 均出现了不同程度的下降, 但 EPS 含量进一步增加却导致了污泥 CST 和 SRF 的迅速增加。因而在 CST 和 SRF 最小即污泥脱水性能最佳时, EPS 产生一个最佳含量, 见图 3-10。根据 CST 和 SRF 与 EPS 的回归曲线, EPS 的最佳含量为 400-500mg/l, 要略高于对照处理的 EPS 含量, 这与 Houghton 等^[38]认为污泥中存一个使污泥脱水性能改善的 EPS 含量的研究结论相一致。Sanin 和 Vesilind^[39]研究认为 EPS 浓度的轻微增加在某种程度上能够改善污泥的絮凝性能。污泥絮凝性的改善减少了小颗粒数量, 因而改善了污泥的脱水性能。然而, 一旦污泥絮凝达到了最佳的稳定状态, 进一步增加 EPS 含量却恶化了污泥的脱水性能。这些研究报道为低能量超声波能够改善脱水的试验结果提供了合理的解释。另外, 经超声波和絮凝剂联用处理污泥的脱水性能较仅用絮凝剂单独调理污泥的脱水性能差, 这可能是增加的自由态 EPS 受到絮凝剂束缚的所致。因此, 增加超声能量和絮凝剂用量均不能改善污泥脱水性能。

同时, EPS 含量变化对污泥过滤性和脱水性能的影响也可通过 EPS 与 CST

和 SRF 的密切相关性得到应证 ($R_{EPS-CST} = 0.9576$ 和 $R_{EPS-SRF} = 0.8314$)。Wang 等^[13]研究也发现 EPS 和 CST 存在显著的相关性 ($R = 0.9223$)，Houghton 和 Stephenson^[40]也得出了 EPS 与 CST 的相关性达到了 0.9687。因此，EPS 含量对污泥脱水性能具有显著的影响。

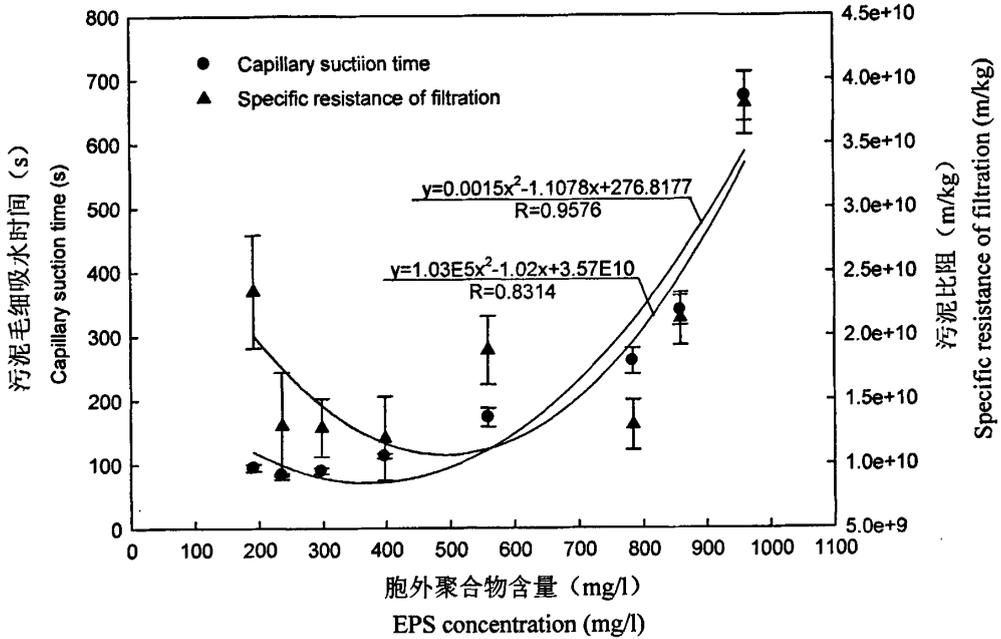


图 3-10 胞外聚合物含量对污泥脱水性能的影响

Fig. 3-10 Effect of supernatant EPS concentration on sludge dewaterability

3.2.4.3 胞外聚合物对污泥水分分布的影响

虽然活性污泥中的水一部分被束缚在胞内而成为胞内水，但污泥中的大部分水仍然受到 EPS 的束缚。Costerton 等^[41]研究表明在具有高度水合特性的 EPS 内，束缚水占到 EPS 内总分水含量的 99%。因此，本研究分析了 EPS 浓度对污泥水分分布的影响，见图 3-11。从图可知，EPS 含量的增加，不可去除水首先出现了下降，但 EPS 含量进一步增加，污泥中不可去除水明显增加，因而，当不可去水降低至最小时，EPS 存在一个最佳含量。根据二元回归方程，EPS 的最佳含量为 400-500 mg/l。巧合的是，这与 CST 和 SRF 降至最低时获得的 EPS 含量相同（图 3-10）。因而，在这个 EPS 含量时，污泥的脱水性能最佳，这进一步解释了低能量超声波处理时导致污泥中 EPS 出现轻微增加而改善了污泥的脱水性能。

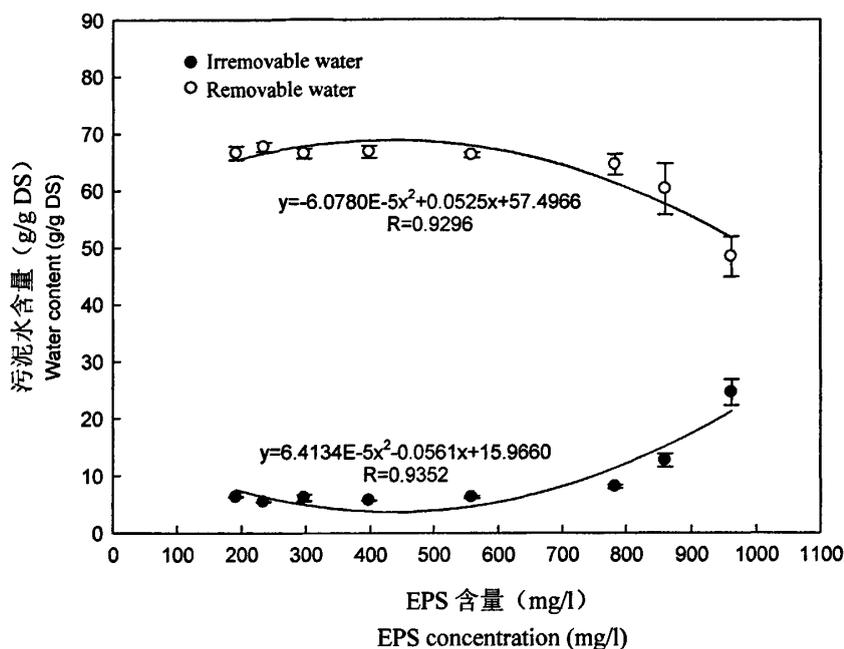


图 3-11 胞外聚合物含量对污泥水分分布的影响

Fig. 3-11 Effect of supernatant EPS concentration on water distribution of sludge

图 3-11 也表明了污泥中的不可去除水和可去除水与 EPS 含量均存在着密切的相关关系，其相关系数分别达到了 0.9352 和 0.9296。Liao 等^[42]研究报道了在它们之间存在相似的正相关关系，而 Mikkelsen 和 Keiding^[43]也报道了当污泥进行真空抽滤脱水时，EPS 含量增加与泥饼干物质含量的相关性。因而，由于 EPS 的高度水合特性^[44]而对污泥中的水分分布产生明显的影响。

3.2.5 颗粒大小对污泥脱水性能的影响

3.2.5.1 剩余污泥的颗粒大小变化

本研究将超声波处理剩余污泥的颗粒大小分布采用削减直径 dp_{90} 来表示，见图 3-12。从图可知，所有污泥样品的颗粒直径均小于 $100\mu\text{m}$ ，而未处理的对照污泥样品的 dp_{90} 为 $94.75\mu\text{m}$ 。当超声能量从 800 kJ/kg TS 增加至 35000 kJ/kg TS 时，污泥的削减直径 dp_{90} 从 $88.40\mu\text{m}$ 下降至 $61.29\mu\text{m}$ 。因此，超声波显著破解了污泥絮体结构，增加了颗粒物质数量。其实，在我们的研究中，超声能量与污泥颗粒大小的相关关系已有了相应报道^[8]，这与 Na 等^[6]和 El-Hadj 等^[45]研究认为超声波处理污泥的颗粒大小变化相一致。值得注意的是，当超声能量超过 8800

kJ/kg TS, dp90 的减少程度显著增加。在 35,000 kJ/kg TS 的超声能量处理时, dp90 下降了 35.3%。很显然, 高能量超声波对减少颗粒大小十分有效。

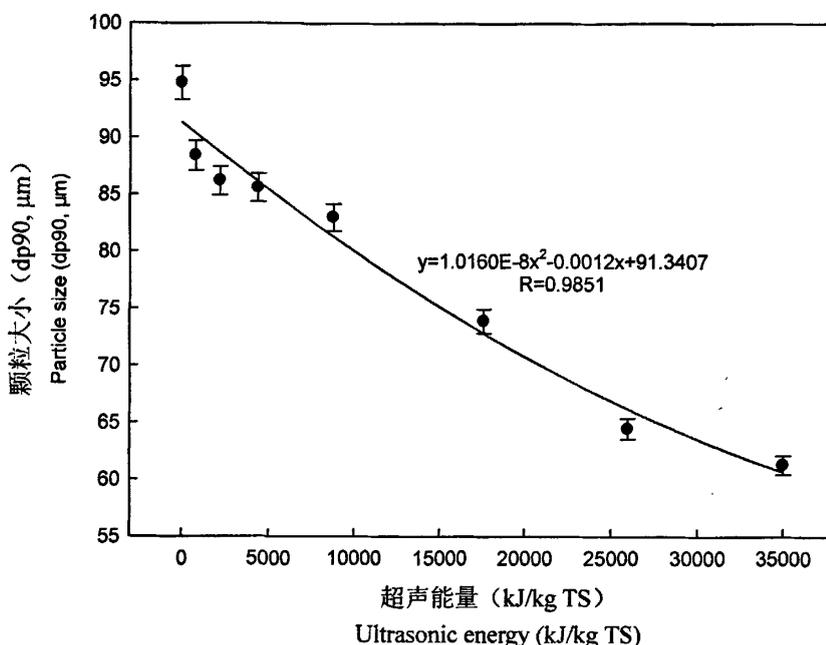


图 3-12 剩余污泥经超声波处理后的颗粒大小变化

Fig. 3-12 Changes in particle size of sludge following ultrasound conditioning

3.2.5.2 颗粒大小对污泥脱水性能的影响

图 3-13 列出颗粒大小对污泥脱水性能的影响关系。从图可知, 随着颗粒粒径 dp90 的增加, 污泥 CST 出现了先下降而后再增加的现象, 而 SRF 也呈现了相同的变化规律。因而在 CST 和 SRF 最小即污泥的脱水性能最佳时, 颗粒大小存在一个最佳值。根据颗粒大小与 CST 和 SRF 的回归曲线, 这个最佳值为 80-90 μm 。这是 CST 和 SRF 所代表的脱水特征不同所致, 因为 CST 和 SRF 分别代表了渗透性和过滤性。然而, 这个最佳值会随污泥来源和水分含量不同而变化。

另一方面, dp90 与污泥 CST 和 SRF 呈现出密切的相关关系, 其相关系数分别达到了 0.9436 和 0.8960。Jin 等^[35]也报道了絮体颗粒大小与 CST 的相关系数为 0.8248。因而, 与过去的研究结论^[46]相同, 颗粒大小强烈影响污泥的脱水性能。应当注意的是, 根据 CST 和 SRF 的测定结果, 超声波处理的污泥颗粒大小与它们的相关关系不能应到絮凝剂处理的污泥, 因为当污泥受到絮凝剂调理时, 颗粒大小显著增加^[47], 但污泥 CST 和 SRF 却明显下降 (图 3-3 和图 3-4)。

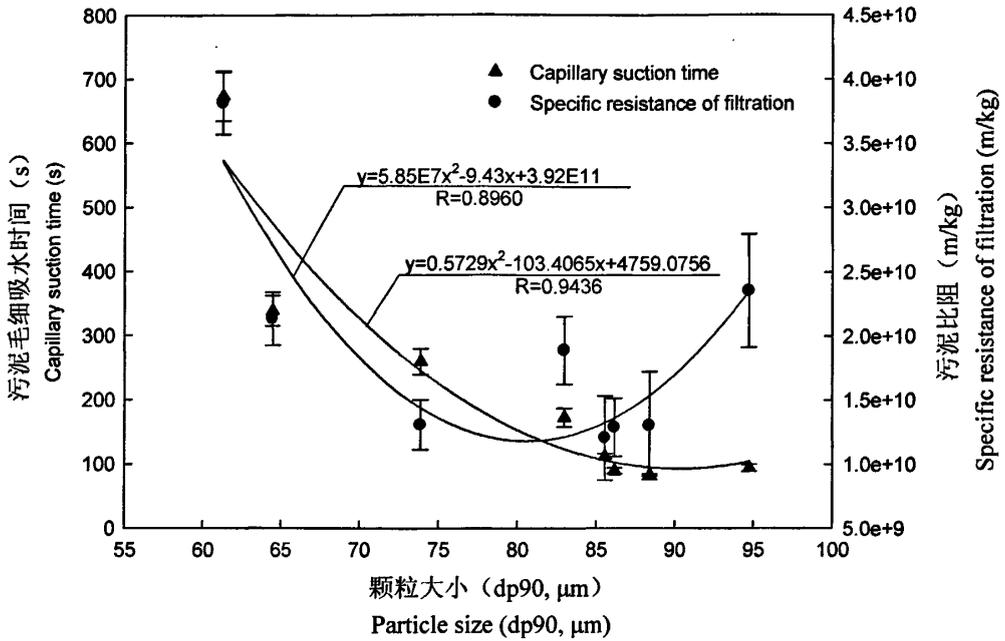


图 3-13 颗粒大小对污泥脱水性能的影响

Fig. 3-13 Effect of particle size on sludge dewaterability

3.2.5.3 颗粒大小对污泥水分分布的影响

图 3-14 列出了颗粒大小对污泥水分分布的影响关系。从图可知，当颗粒大小 dp90 在 60-85μm，污泥中的不可去除水含量随着颗粒粒径增大而减少，而颗粒粒径进一步增至未处理的对照污泥的颗粒粒径时，不可去除水出现了增加现象，而对于可去除水而言，这种变化规律是相反的。因而，当水被最大程度地去除时，污泥颗粒大小存大一个最佳值。根据二者的关系，这个最佳的颗粒粒径为 85μm。这个最佳粒径恰好又与获得最小的 CST 和 SRF 时的颗粒粒径相同，也进一步解释了污泥脱水性能最佳时污泥中存一个最佳的 dp90 值。另一方面，通过二元回归方程可知，不可去除水和可去除水与 dp90 之间的相关系数分别达到了 0.9370 和 0.9321，这与 Jin 等^[35]提出的颗粒粒径与束缚水之间的正相关系数为 0.9229 基本一致。与以前的研究^[46]相似，颗粒大小显著影响污泥的脱水性能。

以上的研究分析表明，EPS 浓度和颗粒大小对污泥脱水性能均产生明显的影响。然而很明显发现，当污泥 EPS 含量增加至足量水平时，能对污泥脱水性能产生直接的影响，而这种影响却不与污泥颗粒大小分布相关^[40]。因此，在这两因素中，EPS 含量对污泥脱水性能的影响似乎更大些。

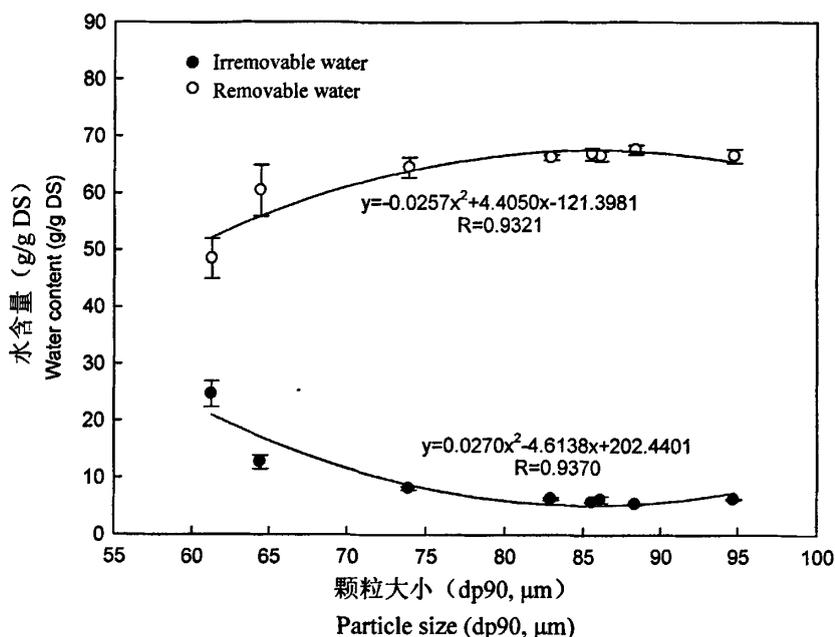


图 3-14 颗粒大小对污泥水分分布的影响
 Fig. 3-14 Effect of particle size on water distribution of sludge

3.3 结论

污泥脱水是污泥减量过程中的重要步骤，超声波作为破解污泥的重要方法，对污泥的脱水性能同样有着重要的影响，这种影响取决于超声能量大小。每个能量水平产生不同的脱水结果。随着超声能量的增加，不论是剩余活性污泥还是消化污泥，其 CST 和 SRF 的变化反映出污泥脱水性能表现为先改善而后显著恶化的变化特点。低能量超声波改善污泥脱水性能，而高能量超声显著恶化了污泥脱水性能，800 kJ/kg TS 是改善脱水性能的最佳能量。超声波处理污泥导致 EPS 含量的增加和颗粒大小的降低是污泥脱水变化的主要原因，而这个最佳超声能量产生了最佳的 EPS 含量和颗粒粒径分布。EPS 含量和颗粒大小虽不是影响污泥脱水性能的唯一因素，但却在很大程度上反映了污泥脱水变化的原因。

将超声波与絮凝剂联用处理较单独的絮凝剂处理并没有显著改善污泥的脱水性能。当这两种方法联用时，絮凝剂的调理脱水效应是占主要的，而超声波反而削减了絮凝剂的脱水效果。

虽然超声波在一定程度上改善了污泥脱水性能，但这种改善对于提高污水处

理厂的污泥实际脱水性能十分有限。将超声波处理法与其它的脱水方法相比,仍然存在诸多的不足,需要不断完善和发展。

参考文献

1. 丘锦荣, 吴启堂, 卫泽斌, 等. 城市污泥干燥研究进展[J]. 生态环境, 2007, 16(2): 667-671.
2. Bruus, J.H., P.H. Nielsen, K. Keiding. On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering[J]. Water Res., 1992, 26(12): 1597-1604.
3. Chen, Y.G., H.Z. Yang, G.W. Gu. Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge dewatering and settling[J]. Water Res., 2001, 35(11): 2615-2620.
4. Lu, M.C., C.J. Lin, C.H. Liao, et al. Dewatering of activated sludge by Fenton's reagent[J]. Adv. Environ. Res., 2003, 7(3): 667-670.
5. Chang, G.R., J.C. Liu, D.J. Lee. Co-conditioning and dewatering of chemical sludge and waste activated sludge[J]. Water Res., 2001, 35(3): 786-794.
6. Na, S., Y.U. Kim, J. Khim. Physiochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment[J]. Ultrason. Sonochem., 2007, 14(3): 281-285.
7. Parker, P.J., A.G. Collins. Ultra-rapid freezing of water treatment residuals[J]. Water Res., 1999, 33(10): 2239-2246.
8. Feng, X., H.Y. Lei, J.C. Deng, et al. Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically[J]. Chem. Eng. Process., 2009, 48(1): 187-194.
9. Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhorn, et al. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization[J]. Water Res., 2001, 35(8): 2003-2009.
10. Bougrier, C., C. Albasi, J.P. Delgenes, et al. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability[J]. Chem. Eng. Process., 2006, 45(8): 711-718.
11. Yin, X., X.P. Lu, P.F. Han, et al. Ultrasonic treatment on activated sewage sludge from petro-plant for reduction[J]. Ultrason., 2006, 44: 397-399.
12. Kim, Y.U., B.I. Kim. Effect of ultrasound on dewaterability of sewage sludge[J]. Japanese J. Appl. Phys. 1, 2003, 42(9A): 5898-5899.
13. Wang, F., M. Ji, S. Lu. Influence of ultrasonic disintegration on the dewaterability of waste activated sludge[J]. Environ. Prog., 2006, 25(3): 257-260.
14. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. Ultrasonic treatment of waste activated sludge[J]. Environ. Prog., 2006, 25(2): 121-128.

15. Wang, F., S. Lu, M. Ji. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2006, 13(4): 334-338.
16. Chu, C.P., B.V. Chang, G.S. Liao, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J]. *Water Research*, 2001, 35(4): 1038-1046.
17. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. The use of ultrasonics in the treatment of waste activated sludge[J]. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2006, 14(1): 105-113.
18. Lee, D.J., Y.H. Hsu. Fluid Flow in Capillary Suction Apparatus[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31: 2379-2385.
19. 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
20. Lo, I.M.C., K.C.K. Lai, G.H. Chen. Salinity effect on mechanical dewatering of sludge with and without chemical conditioning[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(23): 4691-4696.
21. 徐强, 张春敏, 赵丽君, 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
22. Kopp, J., N. Dichtl. Prediction of full-scale dewatering results by determining the water distribution of sewage sludges[J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, 42(9): 141-149.
23. Comte, S., G. Guibaud, M. Baudu. Effect of extraction method on EPS from activated sludge: An HPSEC investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1-2): 129-137.
24. Marion, M.B. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. *Anal. Biochem.*, 1976, 72(1-2): 248-254.
25. Riesz, P., D. Berdahl, C.L. Christman. Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions[J]. *Environ. Heal. Persp.*, 1985, 64: 233-252.
26. Zhang, P.Y., G.M. Zhang, W. Wang. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation[J]. *Bioresource Technol.*, 2007, 98(1): 207-210.
27. Emir, E., A. Erdinçler. The role of compactibility in liquid-solid separation of wastewater sludges[J]. *Water Sci. Technol.*, 2006, 53(7): 121-126.
28. Chu, C.P., B.V. Chang, G.S. Liao, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J]. *Water Res.*, 2001, 35(4): 1038-1046.
29. Bien, J., L. Wolny. Changes of some sewage sludge parameters prepared with an ultrasonic

- field[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(11): 101-106.
30. Kopp, J., N. Dichtl. Influence of the free water content on the dewaterability of sewage sludges[J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, 44(10): 177-183.
 31. Vaxelaire, J., P. Cezac. Moisture distribution in activated sludges: a review[J]. *Water Res.*, 2004, 38(9): 2215-2230.
 32. Smollen, M. Categories of moisture content and dewatering characteristics of biological sludges[J]. In: 4th World Filtration Congress, 1986: 14-35.
 33. Lee, D.J., Measurement of bound water in waste activated sludge: Use of the centrifugal settling method, in *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1994. 139-144.
 34. Dignac, M.F., V. Urbain, D. Rybacki, et al. Chemical description of extracellular polymers: Implication on activated sludge floc structure[J]. *Water Sci. Technol.*, 1998, 38(8-9): 45-53.
 35. Jin, B., B.M. Wilen, P. Lant. Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge[J]. *Chem. Eng. J.*, 2004, 98(1-2): 115-126.
 36. Frølund, B., T. Griebe, P.H. Nielsen. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1995, 43(4): 755-761.
 37. Liu, Y., H.H.P. Fang. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge[J]. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2003, 33(3): 237-273.
 38. Houghton, J.I., J. Quarmby, T. Stephenson. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer[J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, 44(2-3): 373-379.
 39. Sanin, F.D., P.A. Vesilind. Effect of centrifugation on the removal of extracellular polymers and physical properties of activated sludge[J]. *Water Sci. Technol.*, 1994, 30(8): 117-127.
 40. Houghton, J.I., T. Stephenson. Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewaterability[J]. *Water Res.*, 2002, 36(14): 3620-3628.
 41. Costerton, J.W., R.T. Irvin, K.J. Cheng. The bacterial glycocalyx in nature and disease[J]. *Ann. Rev. Microbiol.*, 1981, 35: 299-324.
 42. Liao, B.Q., D.G. Allen, I.G. Droppo, et al. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability[J]. *Water Res.*, 2001, 35(2): 339-350.
 43. Mikkelsen, L.H., K. Keiding. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges

- with implications to dewatering[J]. *Water Res.*, 2002, 36(10): 2451-2462.
44. Forster, C.F. Bound water in sewage sludges and its relationship to sludge surfaces and sludge viscosities[J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1983, 33B: 76-84.
45. El-Hadj, T.B., J. Dosta, R. Marquez-Serrano, et al. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal[J]. *Water Res.*, 2007, 41(1): 87-94.
46. Karr, P.R., T.M. Keinath. Influence of particle size on sludge dewaterability[J]. *J. Water Poll. Control. Fed.*, 1978, 50(8): 1911-1930.
47. Lee, C.H., J.C. Liu. Sludge dewaterability and floc structure in dual polymer conditioning[J]. *Adv. Environ. Res.*, 2001, 5(2): 129-136.

第4章 超声波预处理促进城市污泥厌氧消化研究

厌氧消化是对有机污泥进行稳定化处理的最重要方法,是目前国际上最为常用的污泥生物处理方法,同时也是大型污水处理厂最为经济的污泥处理方法。美国68%的污水处理厂采用厌氧方式消化污泥。在德国,服务人口大于3万人的污水处理厂大多数采用厌氧消化方法,法国和东欧国家采用厌氧消化工艺的污水处理厂相应服务人口多大于十万人^[1]。与其他的处理方式比较,厌氧消化处理技术具有许多优点,不仅可对有机物进一步的降解、稳定和利用,而且减少污泥数量,污泥的生物稳定性和脱水性也大为改善,有利于污泥的最终处置^[2]。另一方面,厌氧消化的能量需求较低,处理之后的产物有较高的稳定度,产生的甲烷可视为一种能源的回收。但厌氧消化反应也存在一些局限如投资大、反应速率较慢、运行易受外界环境条件的影响以及操作方式较复杂^[3]。在污水处理工程中,若是能改变这些局限,提高厌氧消化反应速率,则厌氧生物处理技术的应用将更为理想。

厌氧消化是一个多级的复杂过程,在这个过程中,微生物分解各种类型的有机物为简单的有机物,并通过其他微生物转变成更简单的有机化合物以及 CO_2 , H_2O , CH_4 和 H_2S 。1979年Bryant等^[4]人根据微生物的生物种群,提出的厌氧消化三阶段理论是当前较为公认的理论模式。第一阶段为水解酸化阶段,在水解与发酵细菌作用下,由复杂的有机物、油脂、木质素、蛋白质和纤维素组成的活性污泥被分解成有机酸、酒、氨和 CO_2 ;第二阶段是产氢产乙酸阶段,在产氢、产乙酸菌的作用下,将前一段产物被分解成氢、 CO_2 和低分子量的有机酸。第三阶段为产甲烷阶段,在甲烷菌作用下将小分子的有机酸转化成甲烷。通常污泥的完成一个厌氧消化全过程需要30d左右。大量的研究表明^[5-7],第一阶段的水解酸化阶段是导致污泥厌氧消时间过长的限速阶段。为加快污泥厌氧消化进程,各种各样的破解污泥方法和措施不断涌现和发展。这些方法和措施包括机械破解^[5,8]、超声波法^[9,10]、氧化处理^[11]、热处理^[12]以及投加药剂^[13,14]等,其目的就是为了破解污泥细胞壁结构,加速细胞水解和分解而释放胞内物质,使其直接成为厌氧生物过程中的营养基质。

超声波技术具有无污染,破解速度快等特点,能够在短时间内迅速释放细胞

内物质，因而受到广泛关注。Antti Gronroos 等^[15]研究表明，超声波预处理后溶解性 COD 含量明显增加，并且甲烷产量也相应提高。Lee 等^[10]研究了低能量超声波对污泥的破解情况及其对中温厌氧消化的促进影响，在超声频率 20kHz 和声强 0.33W/mL 时破解污泥 20min，污泥中 SCOD/TCOD 从 0.06-0.08 上升至 0.1。而对破解后污泥进行厌氧消化的试验表明：未经过破解的污泥 6d 累积产气量为 45g CH₄/kg DS，而经破解后的污泥 6d 累积产气量为 130g CH₄/kg DS，产气量大约提高了 290%。杨洁等^[16]研究表明，超声破解能够明显提高污泥厌氧消化的生物气产量和有机物去除率，缩短厌氧消化时间。在 5-15min 超声波破解时间范围内，破解时间越长，厌氧消化效率提高越大。在生物气产量和有机物去除率维持稳定的条件下，厌氧消化时间可由一般 20d 缩短到 8d。沈劲锋等^[17]将声强 2000W/m² 的超声波处理污泥 60min，经中温厌氧消化 10d，COD 去除率为 41%，消化 25d 后，总产气量比未经超声波处理的污泥总产气量提高了 53%，并将发酵罐容积放大 10 倍时，经超声波处理的污泥 25d 累积总产气量比未经超声波处理的污泥总产气量提高了约 25%。这些研究表明超声波在高能量或低能量均能促进污泥厌氧消化进程，提高产量，加速污泥稳定。然而，超声波对污泥厌氧消化进程中的污泥性质变化的影响却鲜见报道。本研究利用不同超声能量水平，分析污泥厌氧消化过程中的物质变化，讨论超声能量与厌氧消化污泥性质的相互关系，为进一步揭示污泥厌氧消化过程提供物质转化的理论基础。

4.1 材料与amp;方法

4.1.1 试验材料

剩余活性污泥取自广州市大坦沙污水处理厂，该厂采用 A²-O 活性污泥处理工艺，处理容量每天 55 万吨废水。取样点设在二沉池的回流管路上，采用敞口塑料桶装取活性污泥后即刻转移至实验室并在使用前储藏于 4℃ 的塑料瓶中，以避免污泥样品在长时间内再次发生细胞与絮体结构的理化性质变化。剩余污泥理化特性见表 4-1。

4.1.2 试验方法

4.1.2.1 试验装置

超声破解仪由广州可达超声仪器设备有限公司提供,该仪器由发生器、换能器及超声探头三部分组成,其中探头的钛合金圆柱体直径 20mm,长度 135mm。仪器工作频率 20kHz,可调功率 500-2000W,性能参数和使用方法见 2.1.2.1。

表 4-1 污泥基本理化性质

Table 4-1 Characteristics of the initial sludge sample

指标	结果
pH	6.59
ORP (mV)	34.0
总固体 (TS, mg/l)	17706
挥发性固体 (VS, mg/l)	13548
总悬浮固体 (TSS, mg/l)	17302
挥发性悬浮固体 (VSS, mg/l)	10372
碱度 (CaCO ₃ , mg/l)	220.2
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	9.44
TN (mg/l)	57.9
TP (mg/l)	28.94
SCOD (mg/l)	113
挥发性脂肪酸 VFA (mg 乙酸/l)	21.59
含水率 (%)	98.2%

厌氧消化装置见图 4-1,整个装置由一个 2500ml 的厌氧消化瓶、两个 500ml 的集气瓶、两个 500ml 的量筒、若干个连接胶管和控制阀组成。厌氧消化瓶设采气口和取泥口,采气口与集气装置相连,取泥口设在瓶底部,便于出泥。集气系统分两段,第一段收集总气体,以 pH=2 的 H₂SO₄ 溶液为排出液,通过排液法计算总气体体积。第二段收集甲烷气体,通过调节控制阀的关闭及抬升集液量筒高程的方法,排出瓶内气体,使气体经过 25g/L 的 NaOH 溶液以除去 CO₂ 和 H₂S 气体,计算排出液体积即为甲烷体积。消化期间每天手动轻摇厌氧消化瓶 1-2 次,每次 30s,以便污泥内产生的沼气能够及时排出。整个厌氧消化瓶用遮光布包裹置于恒温水浴缸中,保持 37℃ 的中温条件。

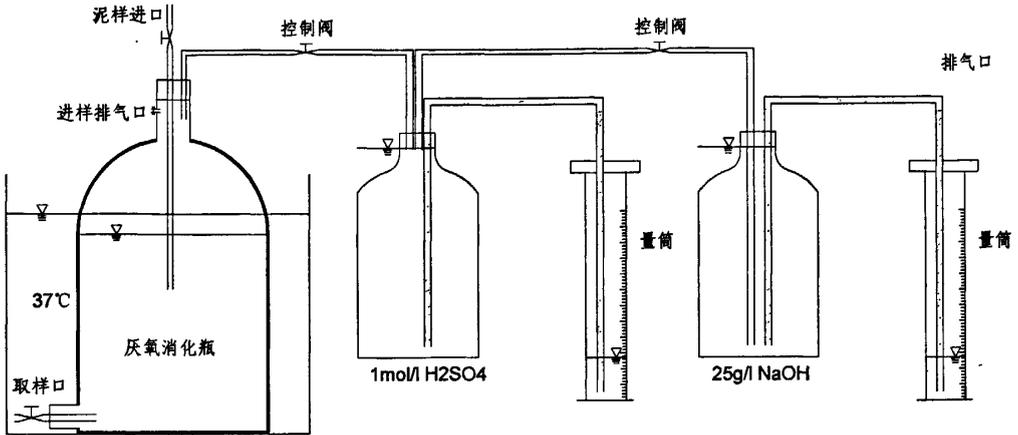


图 4-1 污泥中温厌氧消化装置

Fig. 4-1 Experimental set-up for anaerobic sludge digestion

4.1.2.2 研究方法

取 1000ml 剩余活性污泥于 1000ml 的三角瓶中, 分别在 0、5000、11000、17000、26000 和 35000 kJ/kg TS 的 6 个能量水平进行超声波预处理, 共 12 个处理, 每处理 2 次重复。处理后的污泥样品随即放置于预先放置了 1000ml 剩余活性污泥的 2500ml 厌氧消化瓶中, 置于 37°C 的恒温水浴槽中进行中温厌氧消化。整个厌氧消化过程持续时间为 28 天, 在这一过程中, 始终保持污泥温度为 36.8°C 至 37.2°C。在厌氧消化过程中, 每天上午 9 点记录气体体积一次, 在污泥消化的第 1、3、6、10、15、21、28 天的上午 9:30-10:00 点取各一次污泥样 200ml, 分析 TS、VS、TSS、VSS、pH、ORP、SCOD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN、TP、碱度、有机质、CST、抽滤泥饼含水率。污泥取样时, 按 10% 的污泥投配率在所有处理中取污泥样 200ml, 再缓慢补充经相应超声能量处理后并加热至 37°C 的新鲜初沉污泥 200ml, 手动摇匀, 以保证瓶内污泥总体积不变和减少温度变化引起的厌氧消化性能降低等因素。

4.1.2.3 测试方法

消化污泥样品 TS、VS、TSS、VSS、pH、ORP、SCOD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN、TP 和碱度测定均参照《水和废水监测分析方法》(第四版)^[18]。消化污泥的脱水性能变化指标 CST 测定参照 3.1.2.3 的测试方法。

4.2 结果与讨论

4.2.1 污泥消化过程中的酸碱度和氧化还原电位变化

厌氧微生物的生命活动、物质代谢与 pH 有密切的关系, pH 值的变化直接影响着消化过程和消化产物, 不同的微生物要求不同的 pH 值, 过高或过低的 pH 对微生物是不利的^[19]。因而, 酸碱度是影响污泥消化性能和产甲烷菌生存环境的重要因素。一方面, 消化过程中连续产酸使 pH 值降低, 另一方面, 甲烷化过程产生了以氨形式的碱度又促进了 pH 值升高, 因此, 消化污泥的酸碱度变化取决于二者过程的强度。从图 4-2 (a) 可知, 所有处理的酸碱度均随着消化时间的增加而增加, 表明产甲烷化过程占据主导地位。虽然所有处理的 pH 值呈现上升态势, 但在 1 个月的消化时间内增幅仍未超过 0.5 个单元, 因而变幅仍然十分有限。由于本研究采用剩余污泥进行厌氧消化以及消化过程中未添加任何其它的碱度物质, 所以污泥的 pH 变化完全由污泥自身的变化所引起的。

污泥经超声波处理后, 在消化前并没有明显改变污泥的 pH 值, 也就是说, 超声波没有诱导污泥出现酸化效应。在消化第 3d 时, pH 出现了降低现象, 表明超声波处理的污泥较对照处理产生了明显的酸化过程, 这是污泥的超声波破解使污泥消化直接进入水解酸化阶段^[4]的结果。随后污泥 pH 持续上升, 在消化第 15d 时出了峰值, 而后回落于一个相对平稳的水值, 此时 pH 为 6.8 左右, 表明超声波

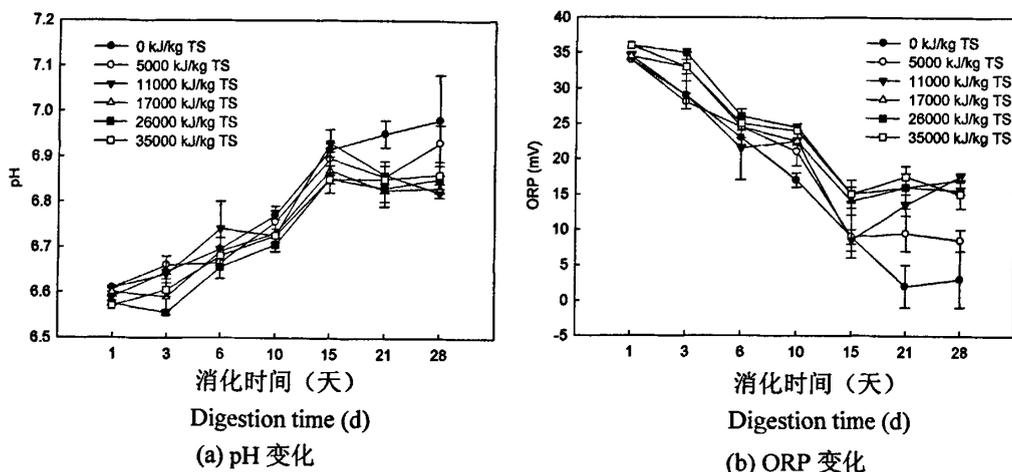


图 4-2 超声能量对剩余活性污泥在厌氧消化过程中 pH 和氧化还原电位的影响
Fig. 4-2 The time course of pH and oxidation reduction potential as the function of energy of ultrasonic pretreatment of WAS during anaerobic digestion

处理的污泥在消化第 15d 时达到了稳定。而未经超声波处理的污泥在消化第 15d 后 pH 仍然继续上升,表明对照污泥的产甲烷阶段仍然占据主导,污泥消化未达到稳定。从污泥 pH 变化来看,超声波处理的污泥厌氧消化达到稳定较未处理的对照污泥缩短 13d 左右,表明超声波处理显著加速了污泥的厌氧消化进程。

pH 值和 ORP 厌氧消化生化反应的进行方向和程度的影响因素,而氧化还原电位是厌氧发酵环境的主要标志^[19]。通常,氧的溶入是引起厌氧消化系统的氧化还原电位升高的最主要和最直接的原因,当其浓度达到一定程度时,会危害厌氧消化过程的进行。不同的厌氧消化系统和不同的厌氧微生物对氧化还原电位的要求不同。兼性厌氧微生物在 100 mV 以上时进行好氧呼吸,ORP 为 100 mV 以下时进行无氧呼吸,产酸菌对氧化还原电位的要求不严格,可以在 -100+100 mV 的兼性条件下生长繁殖,中温及浮动温度厌氧消化系统要求的氧化还原电位应低于 -380 - 300 mV。从本研究所测得的消化污泥 ORP 结果(图 4-2 (b))来看,其值均保持在 0-40mV,随着消化时间的增加,消化污泥的 ORP 不断下降,表明在消化过程中,污泥从消化前的有氧状态向无氧状态转变,消化过程在顺利进行。在消化第 15d 时,超声波处理的污泥 ORP 由下降转为平稳状态,而且超声波处理的能量越高,ORP 值也越高,表明消化 15d 后,高能量处理的消化污泥基本达到了稳定,而未处理的对照污泥 ORP 仍然处理下降态势,表明污泥的甲烷化进程仍在继续。因而从 ORP 的变化来看,超声波加速了污泥的厌氧消化进程。

在前面的研究中,污泥的超声波破解会促使污泥上清液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量增加,这也可以通过碱度测定结果得到反映。从图 4-3 的污泥碱度变化可知,消化前,未经处理的污泥碱度为 220.2 mgCaCO₃/l。随着超声能量的增加,污泥碱度出现了明显的增加。当 5000 kJ/kg TS、11000 kJ/kg TS、17000 kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量处理时,污泥碱度分别增加了 17.6%、20.6%、26.5%、48.5%和 35.3%,这是超声波处理使污泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量增加所致。另一方面,从图 4-3 可知,随着污泥厌氧消化的进行,所有处理污泥的碱度均保持了相似的增加倍率,在消化第 15d 时达到了 2-3 倍的增长。根据 pH 和 ORP 的测定结果,消化 15d 可以认为污泥基本趋于稳定,而此时的污泥碱度仍随着消化时间的增加而增加,这是由于消化过程中污泥的酸化过程不断弱化,而厌氧环境使甲烷化过程产碱不断强化造成碱度累积所致。以往的研究认为^[20-22],消化污泥的碱

度应在 2000-5000mg/l 较为合适, 低于 1000mg/l 将会导致 pH 下降, 不利于甲烷菌生长。然而, 只要产酸过程与产甲烷过程同时进行, 并且在消化过程中后者逐渐强于前者, 消化过程都可以顺利进行。

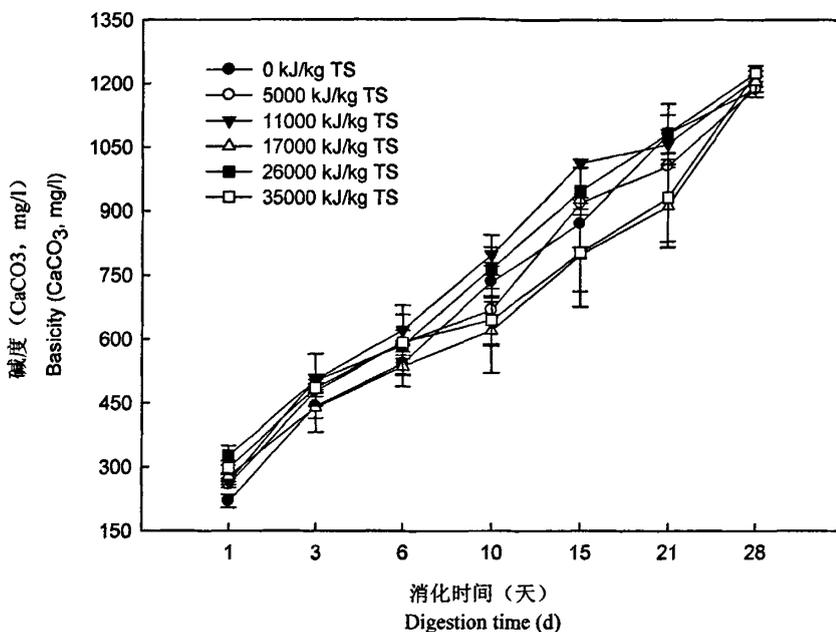


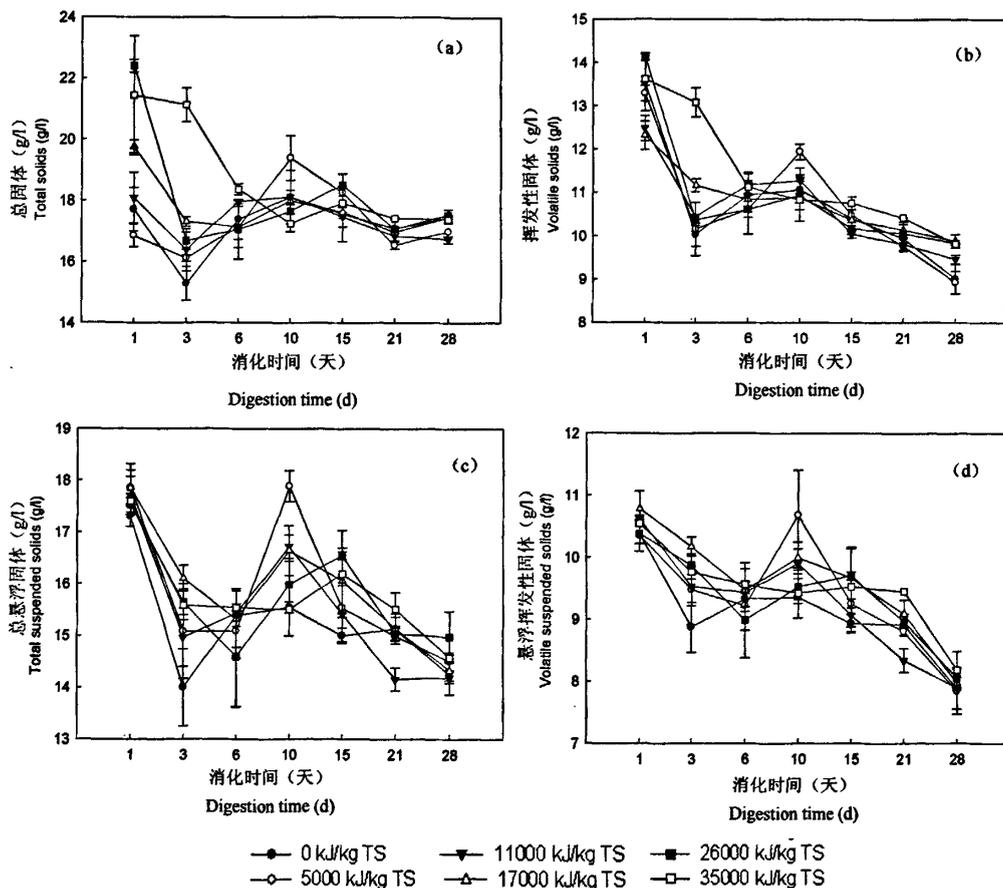
图 4-3 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中碱度的影响

Fig. 4-3 Effect of ultrasonic energy on basicity of sludge during anaerobic digestion

4.2.2 污泥消化过程中的固体物含量变化

消化污泥中固体物的减少是污泥减量的重要内容, 是挥发性有机物质降解转化的过程, 了解固体物含量变化有助于明确污泥在消化过程中固体物的转化规律。虽然有所道指出^[2], 污泥厌氧消化可少 30%左右的体积, 但关于污泥在消化过程中的固体物转变的报道甚少。图 4-4 列出了污泥在消化过程中的总固体、挥发性固体、总悬浮固体和总挥发性悬浮固体的变化过程。从图可知, 除总固体外, 其余 3 种固体成分均随着厌氧消化的进行而下降, 表明厌氧消化过程中有机物质逐渐进行了降解, 在 28d 时降解程度达到了最大, VS 平均降低了 30% (图 4-4 (b)), VSS 平均降低了 24% (图 4-4 (d))。但在超声波处理之间, 由于 VS 和 VSS 的减少量并没有随着超声能量增加而呈现有规律的变化特点, 因此, 处理间的差异不是十分明显, 这是由于超声波并没有对污泥中有机物产生降解效应^[23-25]

而使污泥有机物质含量下降。另一方面，在总固体含量上（图 4-4 (a)），由于总固体既包含固体物质又包含了非固体性物质，因而其含量总是维持在一个相对稳定的水平，而且超声波处理也没有改变污泥总固体物含量。正如前面的研究结果所述，虽然超声波使污泥中的总溶解性固体 TDS 增加，但并不能改总固体物含量，挥发性固体即有机物质只有通过微生物的降解作用才能使其含量下降。



(a): 总固体变化; (b): 总挥发性固体变化;
(c): 总悬浮固体变化 (d): 总挥发性县浮固体变化

图 4-4 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中固体物质变化的影响

Fig. 4-4 Effect of ultrasonic energy on the mass composition of sludge during anaerobic digestion

4.2.3 污泥消化过程中的 SCOD 变化

过去的研究^[15, 26-28]表明，超声波破解剩余污泥使 SCOD 增加，从而增加污泥的可生化性能，通过采用厌氧消化的方式研究污泥厌氧消化性能的改善状况。

Zhang 等^[27]利用 0.5W/ml 的超声密度在 25 kHz 条件下处理 30min, 污泥中的 SCOD 由 480mg/l 增加至 3200mg/l, 而超声密度增至 1.5W/ml, SCOD 增至 5200 mg/l. Antti Grönroos 等^[15]利用 200W/l 的超声密度在 27 kHz 处理剩余污泥 2.5min 和 10min, 污泥中的 SCOD 由 620mg/l 分别增至 2100mg/l 和 4200mg/l. Tiehm 等^[6]使用超声波 (3.6kW、41kHz、64s) 预处理污泥, 污泥中 SCOD 由 630mg/l 上升至 2270mg/l. 然而, 关于因超声波破解导致的 SCOD 增加究竟在污泥厌氧消化过程的变化和降解规律的研究, 目前尚未见文献报道。

图 4-5 是剩余污泥经超声波处理在厌氧消化过程中的 SCOD 变化规律。从图可知, 在消化前, 经超声波处理的污泥 SCOD 随着超声能量的增加而增加, 在 5000kJ/kg TS 的处理能量时, SCOD 由对照处理的 113mg/l 增至 122mg/l, 增加仅 7.1%, 而 35000kJ/kg TS 的处理能量时, SCOD 达到了 321mg/l, 增加 182%, 表明高能量有利于污泥破解而增加 SCOD 含量。然而, 此次所测得的 SCOD 仅为前面的测定结果 (2.2.2.1 溶解性 COD) 的一半左右, 这是因为此次经超声波处理的污泥样 (11) 仅为测定污泥样 (21) 的一半所致。将这些超声波处理的污泥进行厌氧消化在第 3d 时, 污泥中的 SCOD 仍然急剧增加, 第 6d 时达到峰值水平, 而且各处理间的增加的幅度相同, 表明厌氧消化第一阶段水解酸化过程进

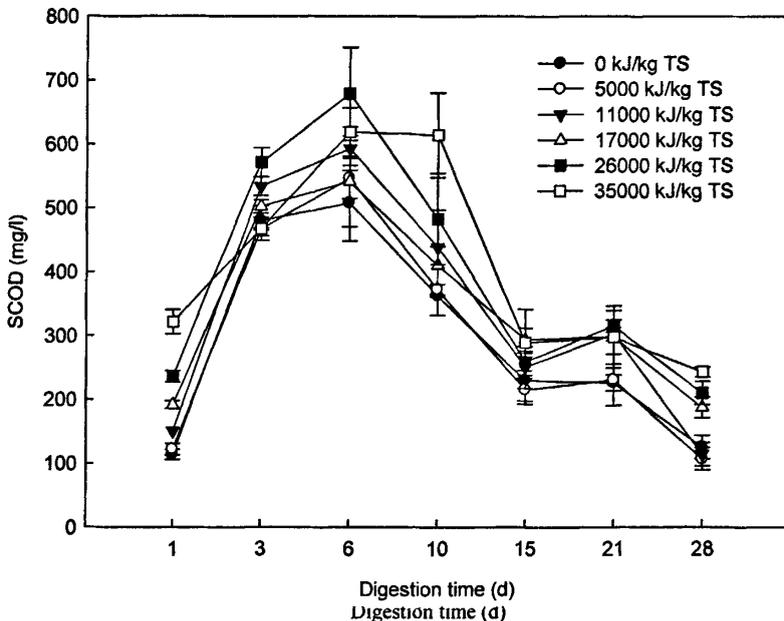


图 4-5 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中溶解性 COD 的影响
Fig. 4-5 Effect of ultrasonic energy on SCOD of sludge during anaerobic digestion

一步破解了污泥而导致 SCOD 的增加,而本研究中所采用的超声能量仍没有完全破解污泥。在消化第 10d, SCOD 开始出现下降现象,表明厌氧消化的水解酸化过程逐渐减弱,而所增加的 SCOD 渐渐被厌氧微生物所消耗。在第 28d 时, SCOD 降至少于起初的水平,表明此时污泥中的 SCOD 基本被消耗。然而,经超声波处理的污泥在整个厌氧消化过程中的 SCOD 均较未处理的对照污泥 SCOD 高 50-200mg/l,而且超声能量越高越明显,表明超声波处理强化了污泥的水解酸化过程。

4.2.4 超声能量对污泥消化过程中氮形态转化的影响

氮是污泥厌氧消化过程中的厌氧微生物的重要营养物质,其无机形态通常为氨态氮和硝态氮。在前面的研究中,超声波破解污泥使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 增加,而且能量越高,二者的含量越多。从图 4-6 (a) 和 (b) 也可得知,在消化处理前,污泥经 5000 kJ/kg TS、11000 kJ/kg TS、17000 kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000kJ/kg TS 的超声能量处理,上清液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 由对照处理的 9.44mg/l 增加至 14.13mg/l、18.30mg/l、20.90mg/l、24.34mg/l 和 29.13mg/l,较对照处理分别增加了 49.7%、93.8%、121.5%、157.8%和 208.6%,而上清液中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 由对照处理的 2.03mg/l 增加至 3.39mg/l、3.09mg/l、3.77mg/l、4.68mg/l 和 6.88mg/l,较对照处理分别增加了 66.3%、51.4%、84.6%、129.3%和 237.1%。因此,超声波显著促进污泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量。污泥上清液中氮的增加可能来源于两个方面:污泥细胞壁的破坏而使胞内物的释放以及处理过程中的有机氮矿化。超声波能破解细胞壁导致胞内物释放,同时超声的空化效应也产生了羟基自由基^[29],这些自由基能迅速与周围的有机物包括蛋白质和氨基酸等反应而发生脱酰氨作用产生氨离子。

在厌氧消化过程中,经超声波处理和未经处理的污泥上清中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随着消化反应的进行而持续增加,在第 10d 时达到了 10-20 倍的增幅,这是甲烷化过程中产生的以氨形式的碱度。由于细胞的增殖很少,故只有很少的氮转化为细胞,大部分可生物降解的氮都转化为消化液中的 NH_3 ^[1]。在 10-20d 时基本处于一个相于稳定的水平,表明产酸阶段与产甲烷阶段维持一个相对平衡状态。在消化第 28d 又出现大幅增加,这是消化液中的 NH_3 不断累积的结果。消化过程中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 变化基本与碱度变化(图 4-3)结果相一致,也说明消化污泥中的碱度主

要由 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增加所致。然而,在图 4-6(a)中可以看出,不同超声能量处理的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量在整个消化期间差异较大。在第 3d 至 10d 时,这种处理间的差异越来越明显,35000kJ/kg TS 的超声能量并没有产生最大的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度,但这并不表示消化性能的下降,其最终结果还需沼气产量予以评价。

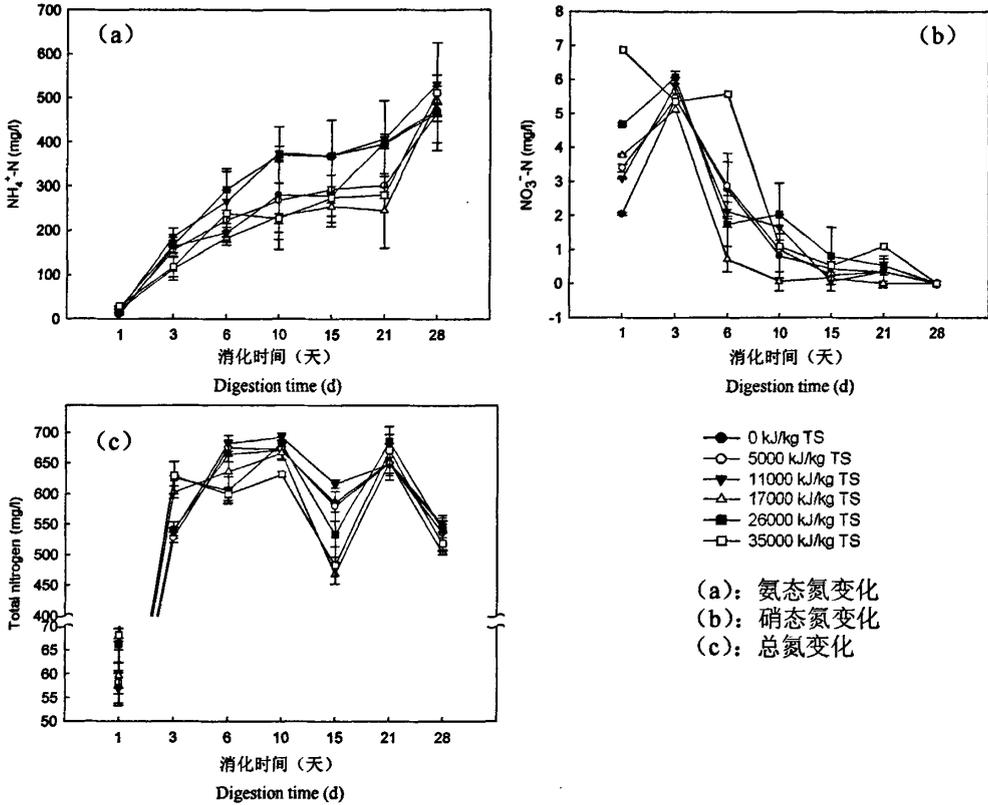


图 4-6 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中氮形态含量的影响

Fig. 4-6 Effect of ultrasonic energy on nitrogen content of sludge during anaerobic digestion

与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 相反,消化液中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 随着消化反应的进行而呈现下降的趋势(图 4-6 (b)),在第 15d 时所有处理的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量基本趋于零,表明在厌氧环境下硝酸盐被硝酸还原菌还原成氮气和氨态氮^[1],但这些氮仍然存在于系统中。由于氨态氮不断生成和累积,因而消化液中的氨氮浓度要远高于原污泥,而硝态氮被逐步消耗殆尽。虽然在消化前污泥经不同的超声能理处理使硝态氮随着超声

能量的增加而增加,但厌氧消化过程抹去了各处理间的硝态氮含量差异性,使起初含有较多的硝态氮受到厌氧条件下的还原菌作用而发生转化,因而硝态氮

的还原反应并没有受到起初浓度的影响,表明还原反应在厌氧条件下是比较强烈的。对消化过程中的消化液总氮而言,在消化前,超声波处理的污泥上清液总氮浓度也随着超声能量的增大而增加。35000kJ/kg TS 的超声能量使总氮浓度增加了 17.7%,这主要得益于氨氮和硝氮的增加。而在厌氧消化第 3d 时,各处理均出现了 10 倍左右的增加,这表明消化液中的总氮不仅来源于氨氮的增加,污泥水解酸化过程中的有机氮如蛋白质被释放可能是总氮增加的重要原因。这些有机氮不断地被厌氧菌转化为氨氮,导致消化过程中的氨氮不断增加(图 4-6 (a)),但总氮在整个消化期间仍处于相对稳定的水平。由于各种形态的氮不断溶于消化液中,使总氮含量在超声波处理与未处理之间表现无明显差异性。

4.2.5 超声能量对污泥消化过程中磷形态转化的影响

城市废水中的含磷物质基本上属于不同形式的磷酸盐,简称磷或总磷。磷作为微生物正常生长所需要的元素而成为微生物的一部分,并随着剩余污泥的排放将磷从系统中去除。在常规活性污泥系统中,微生物正常生长时活性污泥含量磷量一般为污泥干重的 1.5-2.3%,由于进水 BOD5 与 TP 的比值、泥龄、污泥处理方法及处理液回流量等因素的不同,通过剩余污泥的排放仅能获得 10-30%的除磷效果^[2],因而大量的磷仍存在于污水污泥之中。厌氧条件下,污泥中的正磷酸盐将会被聚磷菌释放而导致污泥上清液中磷含量的急剧增加。因而,本研究分析了污泥在厌氧消化过程中磷的释放特征,见图 4-7。

从图 4-7 可知,在厌氧消化前,污泥经超声波处理后,其 TP 均较未处理污泥高。对照处理污泥的 TP 为 28.94mg/l,而 5000kJ/kg TS、11000 kJ/kg TS、17000 kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量分别使污泥 TP 增加了 19.7%、21.5%、21.5%、18.8%和 21.5%,平均保持在 20.6%的增长水平,表明超声波处理有助于污泥磷的释放,增加的磷一方面来自被破解的细胞壁和胞内物含磷物质,另一方面可能来聚合磷的分解。然而,磷的释放量并没有随超声能量的增加而增加,这可能与细胞内的含磷量基本恒定有关^[2]。在厌氧消化进行至第 3d 时,所有处理中的磷被大量释放,而在第 6d 时,达到了峰值水平,表明厌氧环境下,污泥中的聚磷菌将聚合磷大量释放。由于在厌氧条件下,只有聚合磷的降解,而没有合成和转换,因此在消化第 6d 后,聚磷菌将聚合磷完全释放,污泥中的 TP 随着消化反应的进行保持在一个平稳的状态。而此时,聚磷菌所释放的

磷量远超过因超声波处理而导致的磷增量,因而不同超声能量破解污泥的处理之间没有明显差异性。

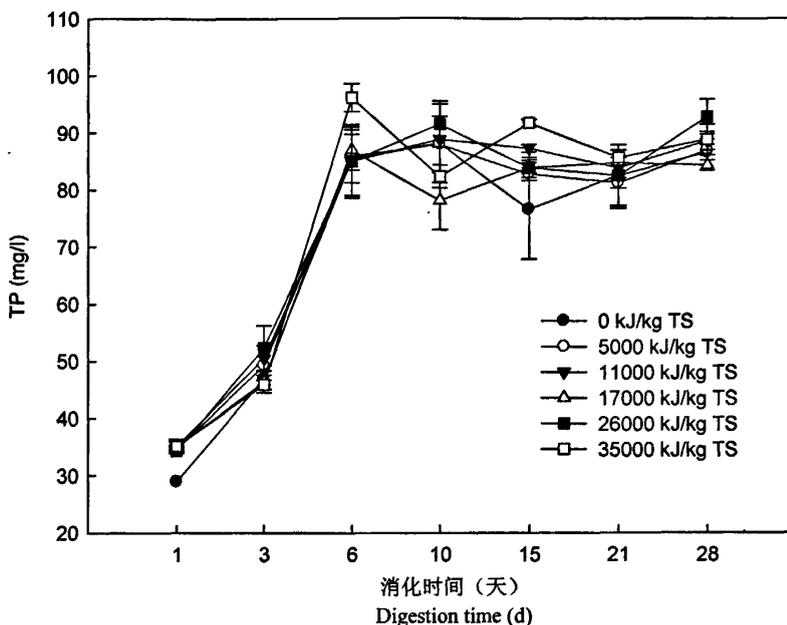


图 4-7 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中磷含量的影响

Fig. 4-7 Effect of ultrasonic energy on total phosphor content of sludge during anaerobic digestion

4.2.6 超声能量对沼气产量的影响

沼气产量是评价污泥厌氧消化稳定性能最直接的表现指标,通过测算甲烷产量可以推算出基质的 COD 去除率^[2],因而本研究测定了消化反应的日产气量以分析污泥厌氧消化进程,见图 4-8。在试验过程中,由于用于吸收 CO₂ 气体的 NaOH 溶液浓度偏低或 CO₂ 在消化液中自溶作用,导致测定的甲烷气体量和总气体量基本相当,因而试验结果中只列出总气体产量即沼气产量。从图 4-8 可知,所有处理的沼气产量在前 9d 逐渐升高,第 9d 达到了最大产气量,而后随着消化反应的进行,日产气量逐渐下降,表明剩余污泥的厌氧消化反应在第 9d 后逐渐趋弱,其原因可能是厌氧消化反应中的甲烷化过程导致污泥中的碳转化为 CH₄ 和 CO₂ 而使 C/N 比不断下降所致。Tiehm 等^[28]利用剩余活性污泥进行厌氧消化,日产量也表现相同的变化规律,在第 8d 时产气量达到最大,而后在 20d 时间内出现不断下降,采用 800ml 的剩余污泥在破解率达 23.7%时厌氧消化第 8d 可使

日产气量达到 330ml。本研究采用 2000ml 的剩余污泥 35000kJ/kg TS 的超声能量破解时, 厌氧消化第 9d 的日产气量也仅为 285ml。显然, 这要低于 Tiehm 等^[28]的研究结果, 其原因可能在于本研究中的 C/N 偏低。其实, 生物处理过程中产生的污泥, 尤其是剩余活性污泥, 单独消化是非常困难的, 通常只能得到初沉污泥一半的产气量。难于消化的原因是这些污泥已经受过一次好氧微生物的分解, 其 C/N 值在 5 左右, 远低于最佳消化所需 10-20 的 C/N 值^[30]。

另一方面, 从图 4-8 可知, 在不同超声能量处理之间, 沼气的日产量随着超声能量的增加而增加, 17000kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量使沼气产量在 9d 较对照处理分别增加了 29%、52%和 68%。虽然本研究中的其它两个超声能量水平在 9d 较对照处理的日产气量低, 但总气体产量较对照处理高, 见图 4-9。以前的研究表明, 污泥中的 SCOD 增加对于沼气产量增加有直接的关系。Bougrier 等^[31]研究认为超声波、溴氧和热处理污泥导致增加的 SCOD 与沼气产量成正比, 其相关系数分别达到了 1.0、1.0 和 0.87。而 Wang 等^[32]研究发现剩余活性污泥中的蛋白质、碳水化合物和 COD 与沼气产量均呈正相关关系, 相关系数也分别达到了 0.997、0.995 和 0.994。在前面的研究表明, 剩余污泥中的 SCOD、蛋白质和碳水化合物含量均随着超声能量的增加而增加, 而且

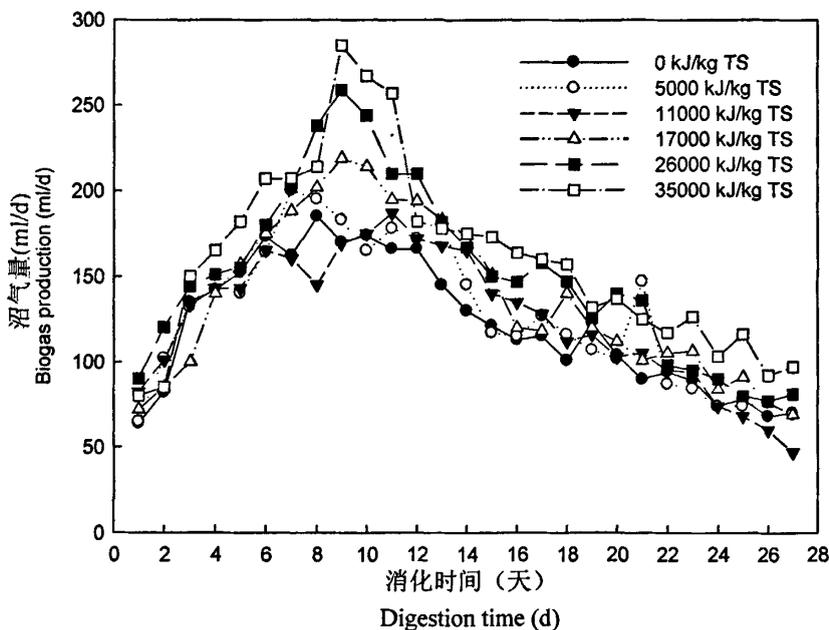


图4-8 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中沼气产量的影响

Fig. 4-8 The time course of biogas production as the function of energy of ultrasonic pretreatment of WAS during anaerobic digestion

相互之间具有良好的正相关关系^[24], 这正是对图 4-8 中所示的沼气产量随着超声能量增加而增加的试验结果的有力解释。

由于日产气量随着超声能量的增加而增加, 因而总沼气产量随着超声能量的增加而增加, 见图 4-9。从图可知, 5000 kJ/kg TS、11000 kJ/kg TS、17000 kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量使沼气总产量较对照处理分别增加了 3.0%、5.5%、9.6%、24.1%和 31.9%, 表明超声波处理对于提高了污泥厌氧的沼气产量具有明显的促进作用。

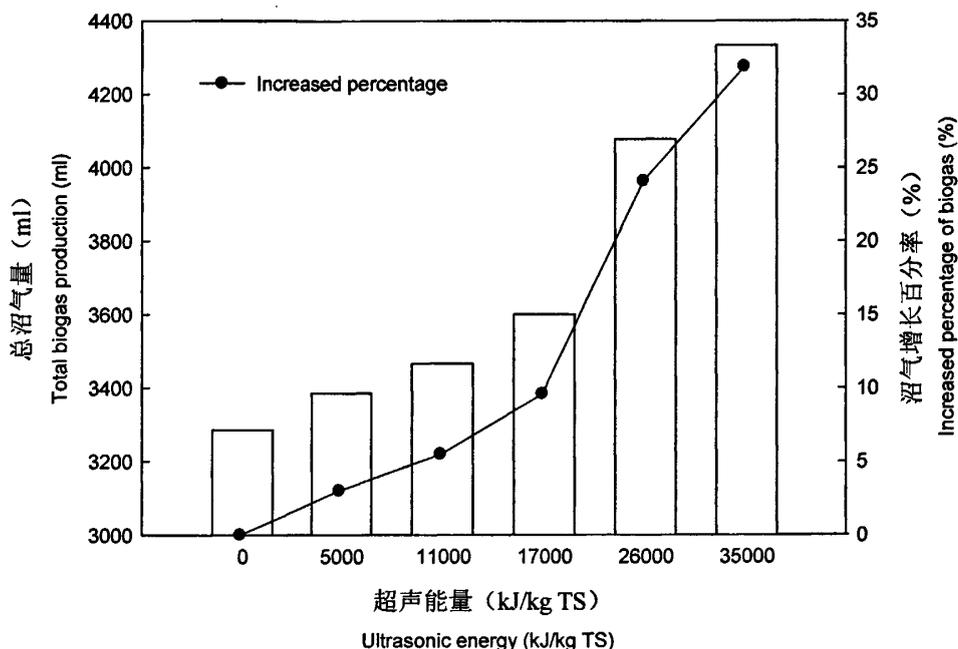


图 4-9 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化沼气产量的影响

Fig. 4-9 Effect of ultrasonic energy on biogas production of sludge during anaerobic digestion

4.2.7 消化过程中的污泥有机质变化

在剩余污泥的超声波处理过程中, 污泥有机质的平均含量在 46.8%, 表明超声波处理并没有诱导污泥有机质的降解。虽然超声波处理提高了沼气产量和缩短消化时间, 但污泥中的有机质降解率并没有随着超声能量的增加而增加, 而是保持在一个稳定的降解水平, 为 23%, 见表 4-2。尽管超声能量的增加, 污泥中的 SCOD、蛋白质、碳水化合物和无机氮均有较大的增加, 但这些物质的增加并没有促进微生物加速有机质的降解, 其原因可能是本研究中所使用的剩余污泥浓度 C/N 过低, 厌氧消化反应进度缓慢而使超声波处理的污泥之间有机质降解速率差

异不明显。

表 4-2 超声能量对剩余活性污泥经厌氧消化过程的有机质含量的影响

Table 4-2 Effect of ultrasonic energy on organic matter content of sludge after digestion

超声能量 (kJ/kg TS)	消化后有机质含量 (%)	降解率 (%)
0	35.71	23.74
5000	36.87	21.26
11000	35.13	24.98
17000	36.74	21.54
26000	34.00	27.39
35000	37.29	20.36

4.2.8 消化过程中的污泥脱水性能变化

前面的研究表明, 超过 5000kJ/kg TS 的超声能量将使剩余污泥的脱水性能下降, 而且超声能量越高, 污泥的脱水性能恶化越明显, 其原因是在超声波作用下, 污泥颗粒粒径变小, 增大了颗粒的比表面积, 从而增大了污泥颗粒对水的束缚。然而, 关于颗粒粒径变小的剩余污泥在消化过程中的脱水性能变化和消化前后的脱水性能比较的研究, 目前尚未见报道。图 4-10 列出了不同超声能量处理的剩余污泥在厌氧消化过程中的脱水性能变化。从图 4-10 可知, 在厌氧消化前, 污

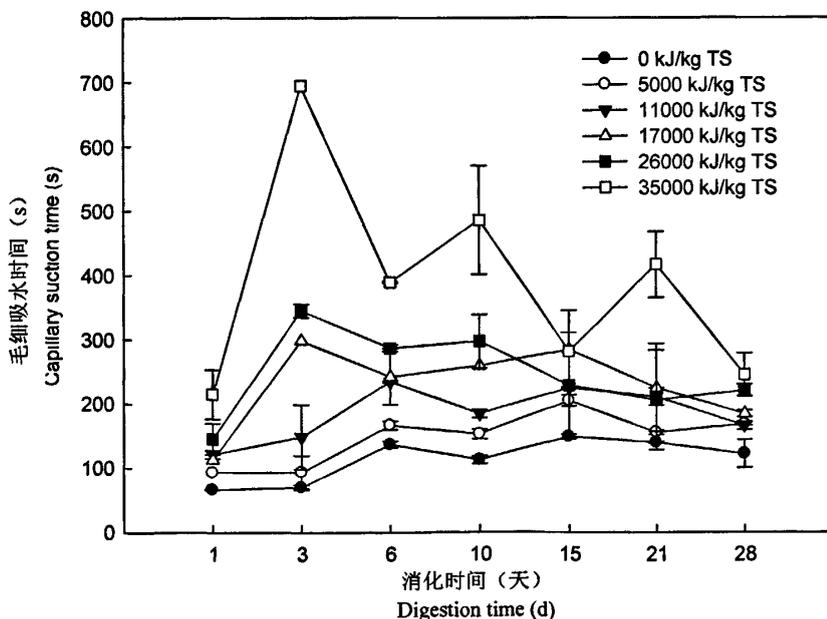


图 4-10 超声能量对剩余活性污泥在厌氧消化过程中污泥毛吸水时间的影响

Fig. 4-10 Effect of ultrasonic energy on capillary suction time of sludge during anaerobic digestion

泥毛吸水时间 CST 随着超声能量的增加而增加,表明污泥的脱水性能随着超声能量的增加而下降,这是颗粒粒径变小的结果。然而,在消化第 3d 时,所有处理的 CST 出现了明显增加,尤其是高能量超声波处理的污泥变化最为明显,这是高能量处理下污泥颗粒粒径更小和胞内物大量溶出的结果,当然水解酸化过程也强化了胞内物的溶出过程。而后,污泥的 CST 均随着消化反应的进行而下降,这可能是在段消化期间,厌氧污泥出现了颗粒化现象即污泥颗粒之间重新组合而增大了颗粒粒径的结果。过去的研究也表明^[33],厌氧消化过程将有助于污泥颗粒化,而污泥颗粒化正是改善污泥脱水的重要物理指标^[34]。在消化第 28d 时,各处理的 CST 均较消化前略高,表明在厌氧消化后,污泥的脱水性能下降。这要归于两方面的原因,其一污泥消化后,污泥粘度增加^[2];其二污泥有机质降解,颗粒粒径变小。

4.3 结论

超声波处理能有效促进污泥的厌氧消化性能,提高了沼气产量和缩短消化时间,并且随着超声能量的增加,污泥的消化性能改善越明显。消化污泥的 pH 和 ORP 变化表明超声波处理的污泥厌氧消化甲烷化过程较未处理的对照污泥缩短 13d 左右,因而超声波处理显著加速了污泥的厌氧消化进程。超声波处理的剩余污泥经厌氧消化反应,其沼气产量无论在日产气量还总产气量均较未处理污泥的高,5000 kJ/kg TS、11000 kJ/kg TS、17000kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量使沼气总产量较对照处理分别增加了 3.0%、5.5%、9.6%、24.1% 和 31.9%。而在单日沼气产量最大的第 9d 时,17000kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量也使沼气产量较对照处理分别增加了 29%、52%和 68%,表明超声波处理对于提高了污泥厌氧消化的沼气产量具有明显的促进作用。高能量处理导致污泥中更多的 SCOD 含量,污泥厌氧消化的沼气产量的提高是 SCOD 增加所致。从消化污泥的 SCOD 变化来看,超声波处理的污泥进行厌氧消化在第 3d 时,污泥中的 SCOD 仍然急剧增加,第 6d 时达到峰值水平,表明厌氧消化的第一阶段水解酸化过程进一步破解了污泥而导致 SCOD 的增加,而本研究中所采用的超声能量仍没有完全破解污泥。在消化第 10d,SCOD 开始出现下降现象,因而厌氧消化的水解酸化过程逐渐得到减弱,而所增加的 SCOD

渐渐被厌氧微生物所消耗。

另外，在剩余污泥的厌氧消化过程中，消化污泥中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不断累积，导致污泥 pH 和碱度随着消化反应的进行不断增大，而且超声能量越高，累积越明显，这是消化反应的甲烷化过程所致。而消化液中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 随着消化反应的进行而呈现下降的趋势，在第 15d 时所有处理的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量基本趋于零，表明在厌氧环境下硝酸盐被硝酸还原菌还原成氮气和氨态氮，但这些氮仍然存在于系统中。厌氧环境下，污泥中的聚磷菌将聚合磷大量释放是消化液中的磷在前 6d 不断增加的重要原因。由于在厌氧条件下，只有聚合磷的降解，而没有合成和转换，在消化第 6d 后，聚磷菌将聚合磷完全释放而使污泥中的 TP 随着消化反应的进行保持在一个平稳的状态。然而，磷的释放量并没有随超声能量的增加而增加，这可能与细胞内的含磷量基本恒定以及聚磷菌所释放的磷量远超过因超声波处理而导致的磷增量有关。

污泥的厌氧消化使污泥的脱水性能下降，表现在污泥的 CST 不断增加。超声波处理的污泥在消化第 3d 时脱水性能出现明显恶化，并且随着超声能量的增加而变得显著。随着消化反应的进行，这些超声波处理的污泥 CST 逐渐下降，因而污泥的脱水性能得到改善，这是消化过程中污泥结构出现颗粒化即污泥颗粒之间重新组合而增大了颗粒粒径的结果。

参考文献

1. 尹军, 谭学军, 污水污泥处理处置与资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
2. 张忠祥, 钱易, 废水生物处理新技术[M]: 清华大学出版社, 2004
3. 王永华, 徐鹏, 赵金保. 污泥厌氧消化预处理的研究进展[J]. 环境科学动态, 2004, 4: 9-11.
4. Bryant, M.P. Microbial Methane Production-Theoretical Aspects[J]. J. Anim. Sci. , 1979, 48: 193-201.
5. Lehne, G., A. Muller, J. Schwedes. Mechanical disintegration of sewage sludge[J]. Water Sci. Technol., 2001, 43(1): 19-26.
6. Tiehm, A., K. Nickel, U. Neis. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. Water Sci. Technol., 1997, 36(11): 121-128.
7. Neis, U., K. Nickel, A. Tiehm. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration[J]. Water Sci. Technol., 2000, 42(9): 73-80.
8. Kopp, J., J. Müller, N. Dichtl, et al. Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge[J]. Water Sci. Technol., 1997, 36(11): 129-136.
9. Onyeche, T.I., O. Schlafer, H. Bormann, et al. Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion[J]. Ultrason., 2002, 40(1-8): 31-35.
10. Chu, C.P., D.J. Lee, B.V. Chang, et al. "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids[J]. Water Res., 2002, 36(11): 2681-2688.
11. Weemaes, M., H. Grootaerd, F. Simoens, et al. Anaerobic digestion of ozonized biosolids[J]. Water Res., 2000, 34(8): 2330-2336.
12. Climent, M., I. Ferrer, M.D. Baeza, et al. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions[J]. Chem. Eng. J., 2007, 133(1-3): 335-342.
13. Chiu, Y.-C., C.-N. Chang, J.-G. Lin, et al. Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion[J]. Water Sci. Technol., 1997, 36(11): 155-162.
14. Torres, M.L., M.D.E. Llorens. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes[J]. Waste Management, 2008, 28(11): 2229-2234.
15. Grönroos, A., H. Kyllönen, K. Korpijärvi, et al. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion[J]. Ultrason. Sonochem.,

- 2005, 12(1-2): 115-120.
16. 杨洁, 季民, 刘卫华. 污泥超声预处理促进厌氧消化反应试验[J]. 天津大学学报, 2006, 39(10): 1205-1208.
 17. 沈劲锋, 殷绚, 谷和平, 等. 超声波处理剩余活性污泥促进厌氧消化[J]. 化工环保, 2006, 26(4): 306-309.
 18. 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
 19. 李刚, 杨立中, 欧阳峰. 厌氧消化过程控制因素及 pH 和 Eh 的影响分析[J]. 西南交通大学学报, 2001, 36(5): 518-521.
 20. 李志东, 李娜, 魏莉, 等. 污泥投配率对污泥中温厌氧消化效果影响的试验研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(7): 530-532.
 21. 汪德生, 付蕾. 城市污水处理厂剩余污泥中温厌氧消化处理研究[J]. 新疆环境保护, 2006, 28(4): 6-9.
 22. 范丽华, 雷雪飞, 李亚焕, 等. 剩余污泥中温厌氧消化处理试验研究[J]. 能源环境保护, 2006, 20(3): 33-35.
 23. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. The use of ultrasonics in the treatment of waste activated sludge[J]. Chinese J. Chem. Eng., 2006, 14(1): 105-113.
 24. Feng, X., H.Y. Lei, J.C. Deng, et al. Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically[J]. Chem. Eng. Process., 2009, 48(1): 187-194.
 25. Na, S., Y.U. Kim, J. Khim. Physiochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment[J]. Ultrason. Sonochem., 2007, 14(3): 281-285.
 26. Bougrier, C., H. Carrère, J.P. Delgenès. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment[J]. Chem. Eng. J., 2005, 106(2): 163-169.
 27. Zhang, P.Y., G.M. Zhang, W. Wang. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation[J]. Bioresource Technol., 2007, 98(1): 207-210.
 28. Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhorn, et al. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization[J]. Water Res., 2001, 35(8): 2003-2009.
 29. Petrier, C., Y. Jiang, M.-F. Lamy. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(9): 1316-1318.
 30. 朱开金, 马忠亮, 污泥处理技术及资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007

31. Bougrier, C., C. Albasi, J.P. Delgenes, et al. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability[J]. Chem. Eng. Process., 2006, 45(8): 711-718.
32. Wang, Q.H., M. Kuninobu, K. Kakimoto, et al. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment[J]. Bioresource Technol., 1999, 68(3): 309-313.
33. 毕蕾, 吴静, 谢宇铭, 等. 内循环厌氧反应器的污泥颗粒化过程[J]. 清华大学学报, 2007, 47(9): 1485-1489.
34. Feng, X., J.C. Deng, H.Y. Lei, et al. Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning[J]. Bioresource Technol., 2009, 100(3): 1074-1081.

第5章 活性污泥超声波预处理的生化降解特性研究

活性污泥法是废水生物处理的主要方法，但在处理过程中却产生大量的剩余污泥，而且随着污水处理量的增加，污泥产量也与日俱增。另外，污泥的处理处置费用占污水总处理费用的 35-50%^[1]。传统的填埋、焚烧和土地利用等污泥处理技术因其需占用大量的土地、产生二次污染及高成本预处理等而越来越受限制^[2]。因此，寻求和研究经济有效的新型实用污泥处理技术非常重要。目前，国内外对污泥处理处置的研究主要致力于污泥的资源化如污泥制砖、制烟气脱硫吸附材料、园林利用、农用等资源化利用方面的研究和减量化如污泥解偶联、臭氧氧化、微型动物捕食、超声波破解等方面的研究^[3]。污泥减量化对降低污泥后续处理成本意义重大，其最好的方法是将剩余污泥在活性污泥工艺内进行减量。

以前的研究表明，臭氧和氯气能够有效消减剩余污泥产量，在回流至曝气池进行生化降解时可减少剩余污泥 60-100%^[4-7]。然而，臭氧成本较高，而氯气处理将导致氯的附产物和对活性污泥系统的影响。污泥的高效物理破解能够弥补化学氧化的缺陷。研究表明超声波是一个破解污泥的有效方法，能够破坏絮体结构与细胞壁结构以及释放胞内物质进入污泥液相^[8-11]。Wang 等^[12]利用超声波处理剩余污泥，在 SBR 系统进行污泥减量研究。研究表明，25kHz 的超声波能有效破解污泥，污泥减量的最优条件是污泥超声波处理比例是 3/14，超声密度是 120 kW/kgDS，超声时间是 15min。此时，污泥减量率达 91.1%，污泥的有机物含量与污泥沉降性没有受到影响，COD 的去除率为 81.1%，TN 去除率为 17-66%，而出水磷含量却有所增加。曹秀芹等^[13]在活性污泥系统采用超声波处理剩余污泥以考察污泥减量效果及其对系统处理效果的影响。结果表明：在声能密度 0.25-0.50W/ml 范围内，经过 1-30 min 的超声波处理，系统表观产率显著下降，剩余污泥的产量可以减少 20-50%左右。但污泥的沉降性能指标 SVI 有所下降，而污泥的稳定性有所提高，活性污泥系统的出水水质略有不同程度的下降。超声波污泥减量的原理即是基于细胞粉碎后释放出胞内物质，这种胞内物质作为自产底物供微生物生长，也即利用隐性生长的原理，从而减少系统的污泥产量^[13]。超声波处理技术因其在细胞破碎方面具有高效、稳定、清洁、安全等优点，在污泥处理中可以提高污泥可降解性能且应用方便，因而近年来将超声波应用于污泥

减量的研究备受关注,也为污泥减量化和污泥污染的消除提供一条更为实用、可靠、经济的途径。

然而,关于超声波处理的剩余污泥在生化池中的营养物质转化特性研究,目前尚未见文献报道。本研究以活性污泥系统为基础,将超声波处理的剩余污泥在曝气池进行生化反应,探明废水中的营养物质转变规律和处理后的剩余污泥在生化池中的沉降特性与出水水质变化特征,为进一步明晰剩余污泥的超声减量过程提供理论研究基础。

5.1 材料与方法

5.1.1 试验材料

剩余活性污泥取自广州市大坦沙污水处理厂,该厂采用 A²-O 活性污泥处理工艺,处理容量每天 55 万吨废水。取样点设在二沉池的回流管路上,采用敞口塑料桶装取活性污泥后即刻转移至实验室并当天完成试验,以避免污泥样品及处理样品在长时间内再次发生细胞与絮体结构的理化性质变化。

原水取自广州市海珠区龙潭果树公园河涌,取样时间为 2008 年 12 月 6 日,其理化性质见表 5-1。

表 5-1 原水理化性质

Table 5-1 Physical and chemical characteristics of the influent

项目	结果
浊度 (NTU)	45.6
COD (mg/l)	117
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	38.8
NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	0.26
TN (mg/l)	45.0
TP (mg/l)	1.9

5.1.2 试验方法

5.1.2.1 试验装置

超声破解仪由广州可达超声仪器设备有限公司提供,该仪器由发生器、换能器及超声探头三部分组成,其中探头的钛合金圆柱体直径 20mm,长度 135mm。

仪器工作频率 20kHz，可调功率 500-2000W，性能参数和使用方法见 2.1.2.1。

5.1.2.2 试验方法

试验共设 5 个 SBR 生化反应器，工作容积为 10l，运行周期 6h，其中曝气 4h，沉降 2h，见图 5-1。试验条件：水温 19-21℃，曝气量 17l/min，DO4.0-4.2mg/l。将剩余活性污泥和原水以 1:1 的比例即原水和活性污泥各 5l 加入反应器内。在加入反应器之前，取污泥量的 0/10、1/10、2/10、3/10 和 4/10 进行超声波预处理过程。超声能量以污泥破解试验结果为依据，设定为 26000kJ/kg TS。将超声波预处理的活性污泥与原水一起加入反应器后，即刻进行曝气处理。曝气完毕时，取均匀混合样，测定污泥 SV₃₀、TSS、VSS 和 SS。沉淀完毕时，取上清液水样，测定 COD 和浊度，其取样点分别见图 5-1 中的①②③。另外，在曝气和沉降过程中，每小时取一次样品，测定其中的 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、TN 和 TP。通过测定这些理化特性指标，以探明活性污泥经超声波预处理后在生化池中的沉降特性与出水水质变化特征。

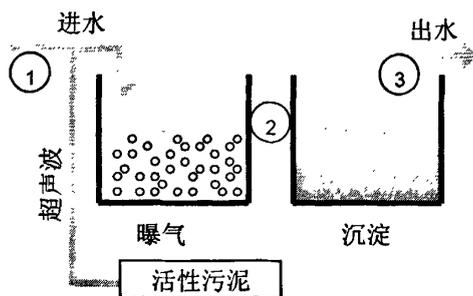


图 5-1 活性污泥超声波预处理的生化曝气沉降过程示意图

Fig. 5-1 Schematic diagram of aeration and settling process of waste activated sludge pretreated ultrasonically

研究表明^[12, 13]，经超声波处理后的活性污泥能够作为自产底物，为微生物再次利用以达到污泥减量的目的。为定量分析污泥减量效果，本研究采用表观产率系数以比较超声波作用前后的污泥产量，污泥表观产率 Y_{obs} 表示如下：

$$Y_{obs} = \frac{\Delta X}{\Delta S} = \frac{V \cdot X}{Q \cdot S_r} \quad (5-1)$$

假设经超声处理后的污泥，生物细胞分解破裂胞内物质释放为自产底物并用于隐性生长，这部分自产底物对污泥生长的贡献由包含隐性生长过程在内的表观

产率系数 Y_{cry} 来体现。在活性污泥系统中，包括隐性生长在内的污泥减量的效率表示为：

$$RE = \frac{Y_{obs} - Y_{cry}}{Y_{obs}} = \frac{V \cdot X}{Y_{obs} \cdot Q \cdot S_r} - c \cdot \frac{V \cdot X}{Q \cdot S_r} \quad (5-2)$$

RE 为活性污泥系统中由隐性生长导致的污泥减量效率 (%)； Y_{obs} 为系统中剩余污泥未经超声波处理时的表观产率 (mg VSS/mg COD)； Y_{cry} 为系统中剩余污泥经超声作用而导致的包括隐性生长在内的表观产率 (mg VSS/mg COD)； V 为超声波作用的剩余污泥体积 (l)； X 为曝气池中污泥浓度 (mg VSS/l)； Q 为污水体积 (l)； S_r 为去除的有机物量 (mg COD/l)； c 为细胞氧当量 1.42。

5.1.2.3 测试方法

测定取样样品中的 TSS、VSS、SS、COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN、TP 和浊度测定均参照《水和废水监测分析方法》(第四版)^[14]。

沉降速度 SV_{30} 的测定方法：将 100ml 污泥样品混匀置于 100ml 的量筒中静置，测定第 30min 时的自由污泥沉降体积^[15]。

5.2 结果与讨论

5.2.1 污泥减量效果

系统中污泥减量的模式如图 5-1 所示。该模式反映了经超声处理后的污泥作为自产底物为微生物再次利用以达到污泥减量的目的。未经超声波处理时的污泥，其表观产率的实验平均值为 0.26 mg VSS/mg COD，这与曹秀芹等^[13]的研究结果基本是一致的。从图 5-2 可知，污泥的表观产率随着处理比例的增加而下降，表明超声波对污泥的破解程度越大，污泥中增加的自产底物能直接被微生物所利用的程度越高。在各处理中，以 3/10 的处理比例的污泥表观产率最低，这可能是破解污泥中能直接被微生物利用的营养物质供应量与污泥中微生物对营养物的需求量配合较好有关。前面的研究表明，26000kJ/kg TS 并不能使污泥完全破解，虽然假定释放出的自产底物与进水中的底物的性质是相同的，但是实际上细菌细胞内部的物质和进水中的有机物的成分以及性质都是不一样的，而且自产底物的供应量与微生物的需求量的不一致性，这些都会影响到污泥表观产率的变化。从污泥的表观产率来看，系统处理污泥的产量约减少了 18-28%，表明超声

波处理剩余污泥在生化曝气处理后能有效减少污泥产量。Zhang 等^[12]利用超声处理污泥经 SBR 工艺使污泥减量 91.1%，这可能处理系统的差异性所致。虽然超声波处理污泥能使处理系统的污泥产量减少，但这种减少是源于有机物的降解过程得到强化，而对于污泥中恒定成分即灰分是不可发生减量现象的。由于污泥中的灰分占据了干污泥成分的 50%左右^[16]，因而通过有机物质的降解来减少污泥的绝对产量是十分有限的。

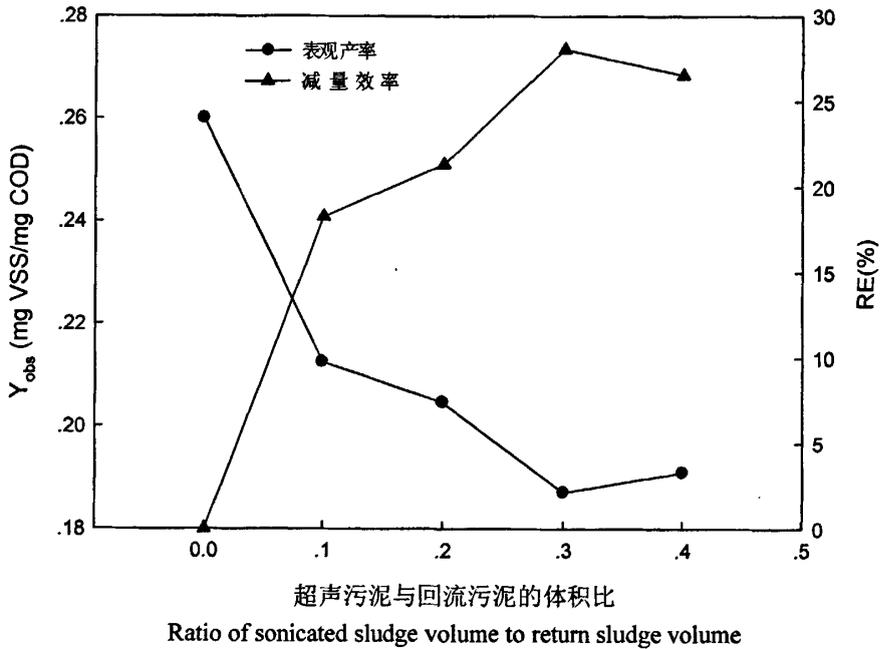


图 5-2 污泥表观产率与减量效率在不同处理比例下的变化规律

Fig. 5-2 Relationship between observed yield and reduction efficiency with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume

5.2.2 污泥减量对系统处理效果的影响

利用超声波技术可以减少活性污泥系统的剩余污泥产量，但也可能对处理系统的污染物的转化特性和去除效果产生一定的影响，因而本研究对超声波处理的剩余污泥在生化池中的沉降特性与出水水质变化特征，以分析超声波处理对活性污泥系统处理效果的影响。

5.2.2.1 有机物的去除效果

活性污泥系统对 COD 去除是对有机物去除的重要反映指标。因而，本研究分析了超声波处理剩余污泥在活性污泥系统中的出水 COD 变化，见图 5-3。从

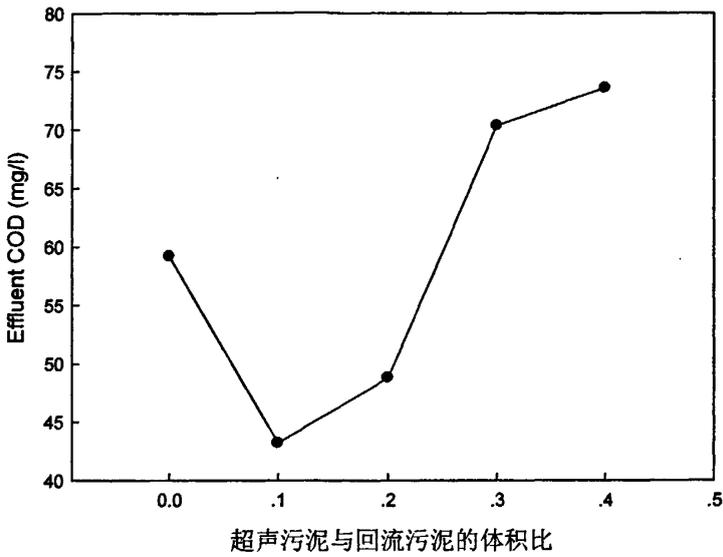


图 5-3 在不同处理比例下的出水 COD 变化

Fig. 5-3 Changes in effluent COD with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume

图可知，在 1/10 和 2/10 的处理比例下，活性污泥系统的出水 COD 较对照处理有所下降，其 COD 去除率分别较对照处理降低了 13.7%和 8.9%（表 5-2），这可能在此比例下，超声波破解的剩余污泥所增加的 SCOD 弥补了处理系统中微生物的基质生长需求，从而有效地增加了有机物的去除率所致。然而，进一步增加超声波对污泥的处理比例，出水 COD 明显增加，COD 的处理效率下降，其原因可能是由于超声作用后的微生物细胞壁等惰性残留物无法在系统中得到降解并随系统出水排出，从而影响到出水水质，但是这种影响在本研究的实验条件下并不显著。从出水 COD 的变化来看（表 5-2），处理系统的 COD 的去除率在

表 5-2 污泥特性与出水水质

Table 5-2 Characteristics of activated sludge and effluent quality

处理比例	COD 去除率 (%)	浊度去除率 (%)	NH ₄ ⁺ -N 去除率 (%)	TN 去除率 (%)	VSS/SS 下降率 (%)	SVI 下降率 (%)
0	49.4	93.5	94.3	25.1	—	—
1/10	63.1	93.9	94.0	17.6	0.82	24.8
2/10	58.3	91.8	94.7	62.3	1.84	22.6
3/10	39.9	90.5	95.1	47.7	5.07	9.8
4/10	37.1	91.4	92.7	63.6	2.23	-2.8

37%-63%，这要低于关于超声波处理活性污泥减量的相似研究报道所陈述的 COD 去除率能够达到 81.1%^[12]，其原因可能是在本研究中废水进水的 COD 相对较低，仅为 117mg/l，而报道中的进水 COD 为 692mg/l，因为高浓度有机负荷的污水在活性污泥系统中的降解程度相对较高。

5.2.2.2 出水浊度变化

浊度是衡量出水水质好坏的重要指标。前面的研究表明，高能量超声波处理剩余污泥使污泥上清液浊度显著增加，其原因是高能量超声波使污泥颗粒粒径变小，产生大量而具有分散性的小颗粒，这些小颗粒密度几乎与水相同，通常能长时间悬浮于水中而使浊度增加。当这些经高能量超声波处理的剩余污泥在曝气池进行生化处理后，其出水浊度仍然随着污泥处理比例的增加而增加（图 5-4），表明增加的小颗粒仍没有完全参与到污泥颗粒化进程之中，而是残留了极小的部分在上清液。从图 5-4 可知，各处理间的出水浊度在 2.7-4.3NTU，表明出水水质已经相当清澈，而原水的浊度达到了 45.6NTU，其去除率达到了 90%以上（表 5-2），因而该处理系统具有较高的去颗粒物能力。虽然以 3/10 的处理比例时出水浊度

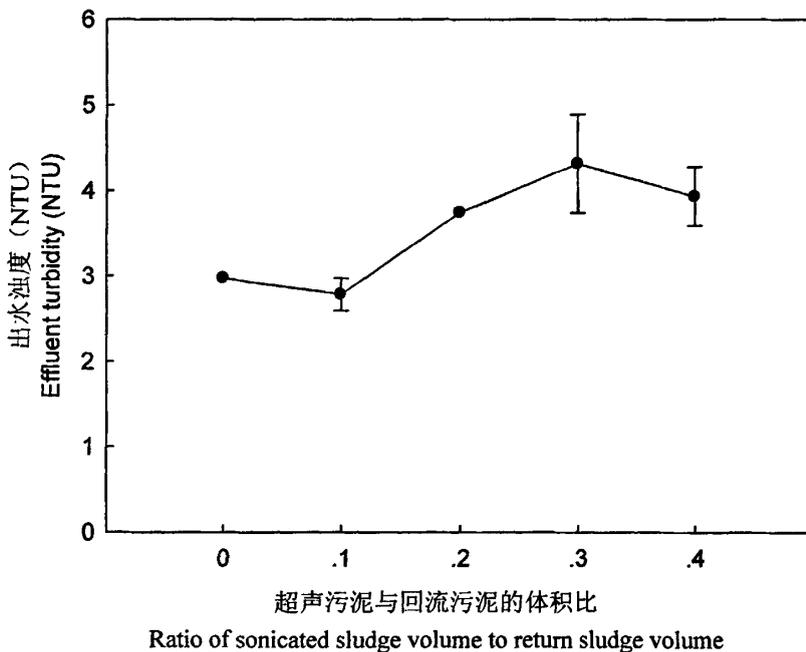


图 5-4 不同处理比例下的出水浊度变化

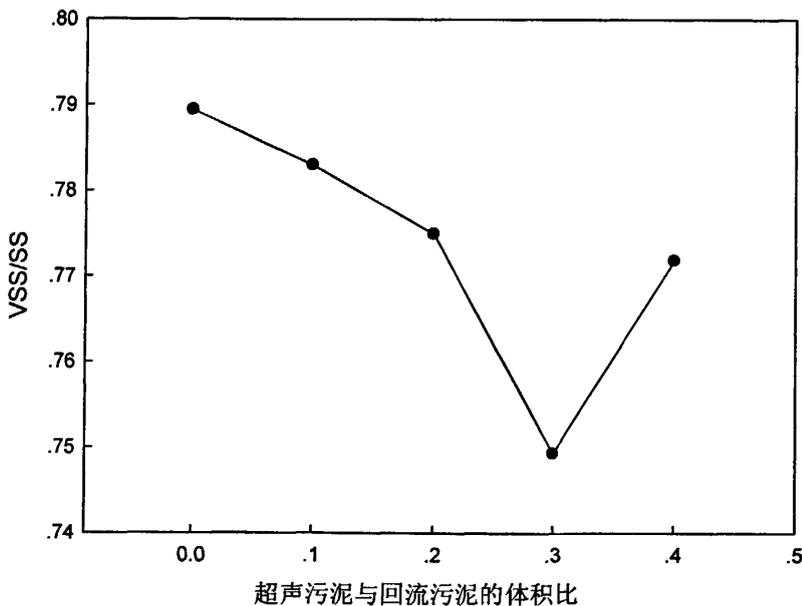
Fig. 5-4 Changes in effluent turbidity with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume

最大,但各处理间的浊度值均没有达到显著性差异水平。增加的超声波处理比例只是轻微地降低了出水浊度,但这并没有超出污水综合排放标准。

5.2.2.3 污泥稳定性变化

VSS/SS 的比值可以在一定程度上说明污泥中挥发性成分所占的比例,即有机物所占的比例。VSS/SS 的值越低,说明活性污泥中活性部分的数量也就越小,污泥的稳定性越高。图 5-5 列出了处理系统的 VSS/SS 在不同超声波处理比例下的变化规律。从图可知,污泥的 VSS/SS 平均比值为 0.77。当处理比例小于 3/10 时,VSS/SS 逐渐下降,其中以 3/10 的处理降低程度最大,较对照处理下降了 5.07% (表 5-2),表明这此处理比例下,污泥中的有机物降解程度较高,超声波破解污泥所提供的营养底物被利用较为彻底。而继续增加处理比例达到 4/10 时,污泥中的 VSS/SS 却有所增加,但仍低于对照处理,这可能是处理污泥中的营养物质超出了微生物的利用需求量,而在系统中不能被完全利用降解所致,这些结果也表明超声波处理污泥能有效增加污泥有机物降解,从而增大其稳定性。

在曹秀芹等的研究中指出^[13],污泥中的 VSS/SS 随着超声时间的增加而下降。对照处理的 VSS/SS 为 0.80,而在 0.25W/ml 的超声密度处理 30min 时,污泥中



Ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume

图 5-5 不同处理比例下的污泥稳定性变化

Fig. 5-5 Changes in sludge stability with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume

的 VSS/SS 降低至 0.68，下降了 15%，并指出残留的细胞壁以及包括进水中惰性无机物在内等物质在污泥中积累是 VSS/SS 下降的主要原因。虽然 VSS/SS 随着超声时间的增加而下降，其 VSS/SS 的降低程度较本研究的试验结果要高，这可能是处理系统的差异性所致。曹秀芹等采用的是循环方式，而本研究采用的是单次处理方式，因而两研究中的 VSS/SS 降低程度存在差异性是可以理解的。但他们的研究中没有增加污泥的处理数量，因而不能反映出在不同处理比例下的污泥稳定性变化。

5.2.2.4 污泥沉降性能变化

污泥容积指数 SVI 是污泥沉降性能的重要指标，其值在 50-100 ml/g 时被认为污泥具有良好的沉降性能^[15, 17]。前面的研究已经表明^[18]，高能量超声波处理污泥显著恶化了污泥的沉降性能，表现在污泥沉降速度的显著下降，这是小颗粒数量显著增加而导致污泥难以沉降。由于 SVI 考虑了污泥的沉降速度与固体物含量两种因素及其相互关系，因而本研究分析了处理系统的污泥 SVI 变化，见图 5-6。从图可知，不同处理比例的污泥 SVI 值在 82-96 ml/g 之间，表明各处理的污泥均具有良好的沉降性能，但 1/10、2/10 和 3/10 处理比例的污泥 SVI 较对

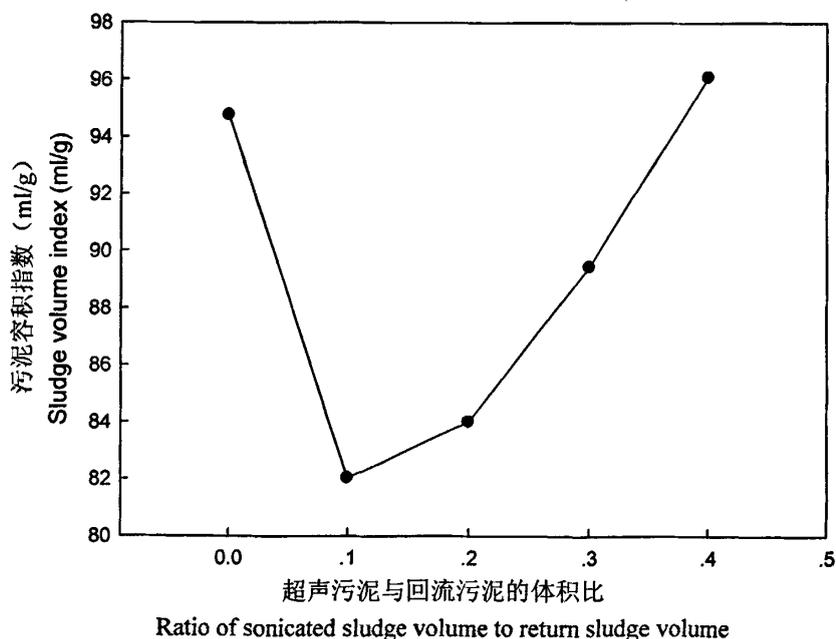


图 5-6 不同处理比例下的污泥沉降性能变化

Fig. 5-6 Changes in sludge volume index with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume

照处理均有所下降,分别下降了24.8%、22.6%和9.8%(表5-2),表明这些处理的污泥沉降性能略有下降,但这种下降的影响在本研究并没有产生显著效果,因为所有处理的SVI均在50-100ml/g良好沉降性范围内。

曹秀芹等^[13]等研究认为,污泥的SVI与VSS/SS具有相似的变化规律,并指出其原因具有一致性,即由于系统中细胞破裂,胞内物释放,残留的细胞壁以及包括进水中惰性无机物在内等物质在污泥中积累所致。然而,本研究中的SVI与VSS/SS不具有相似的变化规律,其原因是SVI虽然考虑了SS的成分因素,但更多的还是取决污泥自身的特性如颗粒化程度、小颗粒数量和颗粒间絮凝性等,这与污泥有机物的降解程度相关性不大,因为VSS/SS只是污泥中有机物降解程度的数值反映,所以SVI与VSS/SS并不具有一致性的变化特点。

5.2.3 处理过程中的氮含量变化

废水中的氮是废水中的污染物质,也是微生物利用的重要营养物质,因而去除氮是活性污泥法的主要任务,其去除效率的高低决定了活性污泥系统的优劣。当然,对氮的去除效果与废水种类、来源、性质、污染负荷以及活性污泥法工艺等密切相关^[19]。以往的研究都集中在活性污泥处理系统对氮的去除效率上,而较少涉及氮在处理系统中的降解和转化特征。前面的研究表明,超声波处理活性污泥,能够增加污泥中的氮的含量^[18, 20],其原因是超声波的破解效应使污泥中的胞内物释放和其化学效应产生的羟基自由基的氧化作用使氮发生降解和转化^[21]。为明晰超声波处理活性污泥中的氮磷降解和转化特点,本研究将超声波处理的活性污泥置于一个活性污泥处理单元之中,以探明超声波对废水中的氮降解和转化的影响。

图5-7列出了在不同处理比例下的4种氮形态在一个活性污泥处理单元中的变化规律。从图可知,剩余污泥经超声波处理后,TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 均随着超声波处理比例的增加而出现不同程度的增加,其中以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的增加比例最大。在处理比例为3/10和4/10时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 较对照处理分别增加了27%和34%,这可能是在超声波的作用下,细胞破碎后,胞内的蛋白质和氨基酸释放出来,通过氨化作用和脱酰氨作用转化而成。然而, TN 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的增量较前面的研究结果要低,这是处理的污泥被废水稀释的结果。

从总氮变化过程来看(图5-7(a)),所有处理污泥中的总氮在曝气的4h内

其含量逐渐下降，这可能是由于氮不断被微生物合用利用而转化成细胞物质所致。在沉降的2h内，总氮先呈现小幅增加而后再下降，出水中氮去除率在17-64%。在不同的处理比例中，2/10、3/10和4/10处理的总氮去除率较对照处理高出22%以上(表5-2)，表明超声波处理有利于氮的去除，这可能与超声波处理能够增加污泥中无机氮含量有关。这些无机氮为微生物的生长增殖过程提供直接的营养物质，因而强化了微生物的隐性生长过程，从而提高了氮的去除效率。去除的氮一部分参与反硝化脱氮过程，一部分被微生物利用合成细胞物质而成为污泥成分。

从图5-7(b)(c)(d)所示的3种无机氮含量来看，在曝气反应前，活性污泥系统中的无机氮占总氮的60%左右，其中氨氮占据了绝大部分，而且随着处理比例的增加而增加，有机氮占了40%左右，这些有机氮大部分以蛋白质和氨基酸的形式存在^[2]。在系统曝气第1h时，氨氮含量急剧减少，减少幅度在90%以上，而此时3种无机含量占总氮的15%左右，而有机氮占85%左右，表明处理系统

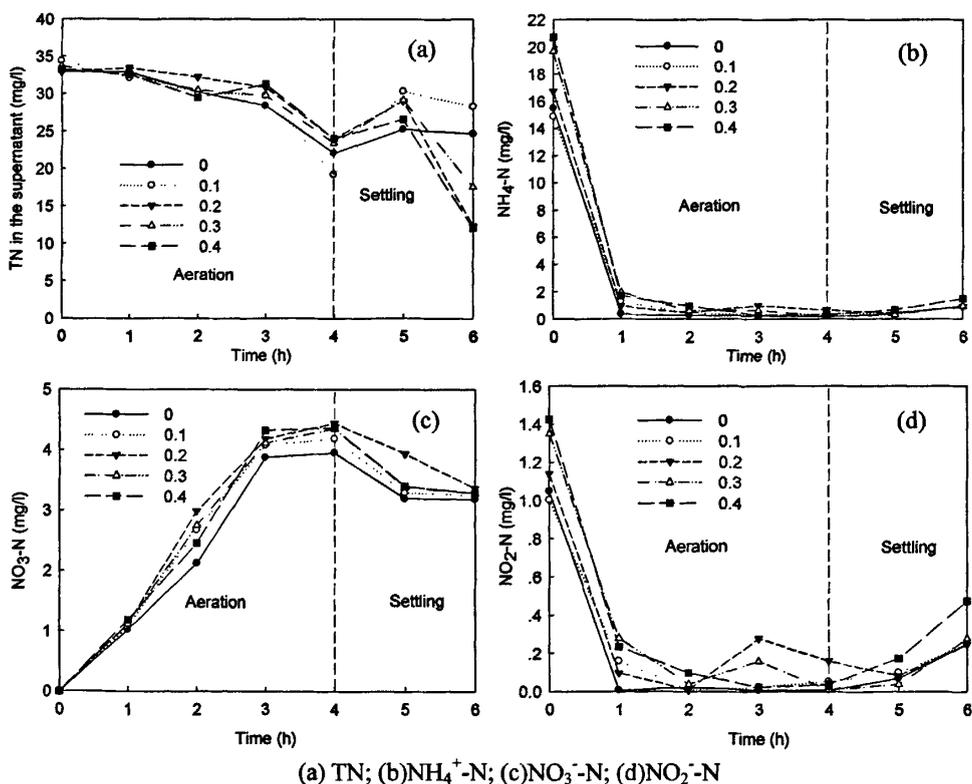


图5-7 不同污泥处理比例下活性污泥系统中的氮降解和形态转化

Fig. 5-7 Nitrogen degradation and transformation in activated sludge system with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume

中的细胞利用、合成和转化过程十分强烈。从所有处理的氨氮去除效果来看,其去除率均在 92%以上(表 5-2),除了 4/10 的超声波处理比例的氨氮去除率略低于对照处理外,其它处理均与对照处理的去除效率相同,虽然高处理比例轻微地降低了出水水质,但这种影响并不显著,所有出水氨氮含量均在 1.5mg/l 以内。

硝氮亚硝氮并不是评价出水水质好坏的重要指标,但却是将氮从污水处理系统中去除的重要中间角色。在曝气过程中,硝氮不断增加而亚硝氮不断下降,并且硝氮含量随着超声波处理比例的增加而增加(图 5-7 (c) (d)),表明超声波处理强化了处理系统的硝化过程。从氨氮的减少量与硝氮的增加量来看,氨氮并没有完全参与硝化反应合成硝氮,而是将一部分用于细胞的合成而成为有机氮。硝氮在曝气第 3h 后,其含量基本趋于平稳,其原因可能是此时的氨氮含量较少,用于硝化反应的底物数量不足所致。而曝气停止后,硝氮含量开始下降,反硝化反应的进行是硝氮含量下降的直接原因,这点也可以从亚硝氮在系统停止曝气后其含量不断增加得到应证,而反硝化脱氮过程的出现也正是总氮在此时段减少的重要原因。

5.3 结论

本研究将经超声波处理的活性污泥以不同比例回流至生化曝气池,在运行 4h 曝气和 2h 沉降处理的过程中,研究发现超声波处理的剩余污泥对活性污泥系统的处理效率和系统性能产生的影响较大,其主要结论如下:

① 从处理系统的污泥表观产率和污泥减量效率来看,超声波处理的剩余污泥在生化曝气处理后能有效减少污泥产量,约为 18-28%,而且处理比例越大,污泥减量程度越高。但污泥中不可降解的灰分在干污泥中占据了相高的比例,因而通过有机物质的降解来减少污泥的绝对产量仍然是十分有限。

② 从污泥沉降性来看,不同处理比例的污泥均具有良好的沉降性能,但在 1/10、2/10 和 3/10 处理比例时,污泥 SVI 较对照处理均有所下降,分别下降了 24.8%、22.6%和 9.8%,因而超声波处理使污泥沉降性能降低,但这种降低的程度在本研究中并没有产生显著影响。

③ 从出水水质来看,1/10 和 2/10 的超声波处理比例使活性污泥系统的出水 COD 有所下降,但进一步增加超声波对污泥的处理比例,出水 COD 明显增加,

COD 的去除效率下降,但降低幅度较小。由于所有处理的出水 COD 均在 100mg/l 的污水排放标准以内,因而 COD 变化并没对出水水质产生实质性影响。另外,各处理间的出水浊度除率达到了 90%以上,以 3/10 的处理比例时出水浊度最高。虽然增加的超声波处理比例只是轻微地降低了出水浊度,但这并没有超出污水综合排放标准。

④ 从污泥稳定性来看,3/10 的超声波处理比例对污泥有机物降解程度最大,因而,在此处理比例下,超声波破解污泥所提供的营养底物被利用较为彻底。

⑤ 从氮的去除和转化来看,在不同的处理比例中,2/10、3/10 和 4/10 处理的总氮去除率较对照处理高出 22%以上,因而超声波处理有利于氮的去除。从所有处理的氨氮去除效果来看,其去除率均在 92%以上,除了 4/10 的超声波处理比例的氨氮去除率略低于对照处理外,其它处理均与对照处理的去除效率相同,虽然高处理比例轻微地降低了出水水质,但所有出水氨氮含量均在 1.5mg/l 以内。另外,在曝气过程中,硝氮不断增加而亚硝氮不断下降,并且硝氮含量随着超声波处理比例的增加而增加,超声波处理强化了处理系统的硝化过程。

参考文献

1. Zhang, P.Y., G.M. Zhang, W. Wang. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation[J]. *Bioresource Technol.*, 2007, 98(1): 207-210.
2. 何晶晶, 顾国维, 李笃中, 城市污泥处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2003
3. 尹军, 谭学军, 污水污泥处理处置与资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
4. Liu, Y. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(1): 1-7.
5. Shibata, H.Y.a.M. An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process[J]. *Water Sci. Technol.*, 1994, 30(9): 11-20.
6. Egemen, E., J. Corpening, J. Padilla, et al. Evaluation of ozonation and cryptic growth for biosolids management in wastewater treatment[J]. *Water Sci. Technol.*, 1999, 39(10-11): 155-158.
7. Saktaywin, W., H. Tsuno, H. Nagare, et al. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery[J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 902-910.
8. Neis, U., K. Nickel, A. Tiehm. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration[J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, 42(9): 73-80.
9. Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhorn, et al. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization[J]. *Water Res.*, 2001, 35(8): 2003-2009.
10. Wang, F., M. Ji, S. Lu. Influence of ultrasonic disintegration on the dewaterability of waste activated sludge[J]. *Environ. Prog.*, 2006, 25(3): 257-260.
11. Chu, C.P., B.V. Chang, G.S. Liao, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J]. *Water Res.*, 2001, 35(4): 1038-1046.
12. Zhang, G.M., P.Y. Zhang, J.M. Yang, et al. Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 145(3): 515-519.
13. 曹秀芹, 陈珺, 王洪臣, 等. 超声处理对活性污泥系统污泥减量效果的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(6): 85-88.
14. 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
15. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. Ultrasonic treatment of waste activated sludge[J].

- Environ. Prog., 2006, 25(2): 121-128.
16. 朱开金, 马忠亮, 污泥处理技术及资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007
 17. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvrind. The use of ultrasonics in the treatment of waste activated sludge[J]. Chinese J. Chem. Eng., 2006, 14(1): 105-113.
 18. Feng, X., H.Y. Lei, J.C. Deng, et al. Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically[J]. Chem. Eng. Process., 2009, 48(1): 187-194.
 19. 张忠祥, 钱易, 废水生物处理新技术[M]: 清华大学出版社, 2004
 20. 曹秀芹, 陈.唐.欧. 超声处理后剩余污泥性质变化及分析[J]. 环境工程, 2005, 23(5): 84-87.
 21. Petrier, C., Y. Jiang, M.-F. Lamy. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives[J]. Environ. Sci. Technol. , 1998, 32(9): 1316-1318.

第6章 超声波技术的能效与经济分析

超声波技术作为近年来应用于污泥预处理的新开发技术,具有能量密度高、分解速度快和去除效率高等特点,能够有效破坏分解污泥中的丝状菌,杀灭病原微生物,而且设施简单,占地面积小。因而超声波处理技术备受广泛关注。自1993年超声波技术被引入污泥研究中以来,现已有美国、英国、德国、瑞士、日本、西班牙、我国台湾国立大学、天津大学、清华大学、南京大学等的研究学者积极开展和利用该项技术进行污泥处理。目前我国基本还处于实验阶段,德国已经将超声波技术应用于废水污泥处理,英国、瑞典、美国、澳大利亚、新加坡等国家也在测试这项技术^[1]。

6.1 超声波技术的特点和优势

超声波是指频率在20000Hz以上的声波,是物质介质中的一种弹性机械波,能在水中产生一系列接近于极端的条件,如瞬间的局部高温高压和超高速射流等。质点的加速度、冲击波、射流、高温、高压可破坏物质结构,改变其物理化学性质。由此衍生的二次效应如辐射压、声捕捉、自由基和氧化剂等也可能较大程度地改变物质性质,引发化学反应,改变物质的化学组成^[3]。从声学角度来看,超声波作用于污泥也主要是利用声波的能量。当一定强度的超声波作用于液体污泥体系时,污泥中会产生大量的空化泡,这些气泡会随着声波变化而变化并瞬间破灭,产生空化现象。由于气泡的瞬间破灭,会形成瞬间热点,产生高温(5000K)、高压(5×10^4 kPa),还会产生很高的剪切力(射流时速达400km)。这些特性使超声波这种能量形式有别于机械搅拌等其他形式,可以在常温下完成一些需要极端条件的化学反应。在不添加化学变性剂、酶以及其他微粒的情况下,连续的高频超声波作用能够溶解污泥中的细菌孢子。超声波对污泥的其他一些作用,如局部发热、界而破稳、扰动和空化等,能够使污泥中的生物细胞破壁。当空化发生时,液体污泥体系中产生很高的剪切力作用于污泥中的化学物质上,伴随发生的高温高压会产生明显的声化学反应,使难以降解的有机物得以分解,这是高温热解和高活性的自由基作用的结果。

超声波处理污泥的原理主要有以下三点:一是超声波破利用强大的剪切力坏

污泥絮体结构，并释放胞内物质，增加胞外聚合物含量和小颗粒数量，改变污泥脱水性能；二是通过破坏细胞壁和絮体结构，增加污泥液化程度和提高SCOD，缩短厌氧消化的限速阶段即水解酸化阶段的时间，从而缩短整个厌氧消化进程，并提高沼气产量和污泥稳定化程度；三是破污泥物质结构中相当数量的微生物细胞壁，使细胞质和酶得以释放，胞内物质作为自产底物供微生物生长，即利用隐性生长的原理，并将常规工艺中难降解的物质转化为易降解物质，从而提高生物系统的降解效率，减少系统的污泥产量其对污泥的作用如图6-1所示^[4]。从超声波作用污泥的原理来看，其作用过程主要是利用超声波的物理效应即空化作用产生的机械剪切力破坏污泥细胞壁和絮体结构。为此，本论文从以上3个方面对超声波破解的活性污泥进行研究，以了解超声波对污泥性质变化、有机物降解和转化规律的影响。

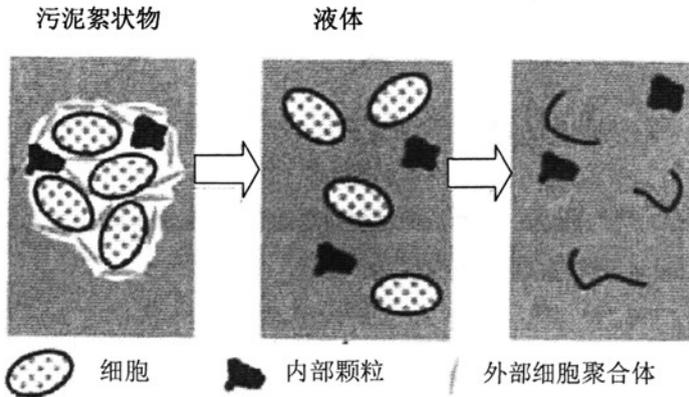


图 6-1 超声波对污泥的作用过程示意图

Fig 6-1 Schematic diagram of activated sludge treated by ultrasound

6.2 超声波技术对污泥的处理效应

6.2.1 超声波对活性污泥理化性质的影响

本论文设计了6个超声能量水平，通过测定和分析活性污泥中的各项物理和化学指标，以探讨不同超声能量对活性污泥理化性质的影响。从物理指标来看，首先，超声波影响了污泥的沉降性能，并且这种影响可持续数小时。1000 kJ/kg TS 是改善污泥沉降性能的最优能量水平，而进一步增加超声能量使污泥沉降性能显著下降，颗粒粒径变小、浊度增加和有机物质溶解^[5]是污泥沉降性能变差的重要原因。同时，测试结果发现，1000 kJ/kg TS 是超声波破坏絮体结构的最小能量要

求。其次,超声波能够使污泥液化,从而达到固相污泥体的减量。超声能量越高,减量越明显,26000 kJ/kg TS的超声能量使污泥的减量率为1.62%。最后,利用显微镜进行污泥絮体结构实拍,发现絮体结构在超声能量下受到了轻微破坏,絮体簇也出现分散现象。但26000 kJ/kg TS的超声能量并没有完全破坏污泥絮体结构和细胞,因为超声后的污泥絮体的网状结构在显微镜照片中仍清晰可见。从化学指标来看,超声波增加了污泥中的SCOD、氨氮、硝氮和胞外聚合物,并且能量越高,这些物质的含量增加越多。通过分析发现,超声能量与这些污泥理化指标具有显著相关关系。

从污泥理化特性的变化规律来看,活性污泥的超声波处理似乎包括了两个阶段。在第一阶段,在超声能量低于1000 kJ/kg TS时,超声波轻微破坏了污泥絮体结构,改善了污泥的沉降性,但这些能量不足以有效地破解污泥和将固体物转变为溶解态物质。1000 kJ/kg TS是改善污泥沉降性和降低上清液浊度的最优能量,使沉降速度在45min时较对照处理提高18.6%,而上清液浊度下降43.7%。在第二阶段,超声能量高于5000 kJ/kg TS,污泥的破解效应和溶解效应均表现显著。虽然这些能量显著减少颗粒大小和增加胞外聚合物而导致了污泥的沉降性能恶化,但超声波却有利于固体物质向溶解态转化,增加了SCOD,因而减少了污泥量,而且这些效应在高能量水平下不断得到强化。对SCOD结果的分析表明,26000 kJ/kg TS仍不能完全破解污泥,优化的能量水平仍未找到。

6.2.2 超声波对污泥脱水性能的影响

由于超声波能有效破解污泥絮体结构、破坏细胞壁并使污泥颗粒粒径变小,因而其理化性质的变化势必对脱水性能产生重要的影响。为此,本论文设计了7个超声能量水平,其目的是分析从低到高的能量水平对剩余污泥脱水性能的影响,而污泥脱水性能通过测定污泥CST和SRF来评价。当然,机械脱水结果也被用来反映污泥脱水性能的好坏。从试验结果来看,每个能量水平产生不同的脱水结果,污泥的脱水性能随着超声能量的增加而表现为先改善而后显著恶化的变化特点。低能量超声波改善污泥脱水性能,而高能量超声显著恶化了污泥脱水性能,800 kJ/kg TS是改善脱水性能的最佳能量,使污泥CST和SRF分别较对照处理下降11.8%和44.7%,抽滤泥饼含水率减少34%。另外,分析发现,胞外聚合物含量的增加和颗粒大小的降低是污泥脱水变化的主要原因,其变化与污泥脱水

性能评价指标具有显著相关性。

为分析污泥种类间的差异，本论文也测定了消化污泥的脱水性能。试验结果发现，消化污泥与剩余污泥的脱水性能在相同的超声能量处理下具有相同的变化特点。另外，研究也将超声波与絮凝剂联用来共同调理污泥脱水，结果发现共同调理较单独的絮凝剂处理并没有显著改善污泥的脱水性能。而两种方法联用时，絮凝剂的调理脱水效应是占主要的，而超声波反而削减了絮凝剂的脱水效果。

6.2.3 超声波促进污泥厌氧消化

厌氧消化是污泥稳定和减量的重要处理方法。本论文将剩余污泥经5个超声能量处理，在中温条件下进行28d的厌氧消化过程。试验结果发现，超声波处理的剩余污泥经厌氧消化反应，其沼气产量较未处理污泥高，5000 kJ/kg TS、11000 kJ/kg TS、17000kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS和35000 kJ/kg TS的超声能量使沼气总产量较对照处理分别增加了3.0%、5.5%、9.6%、24.1%和31.9%。从消化污泥的pH和ORP变化来看，超声波处理的污泥厌氧消化甲烷化过程较未处理的对照污泥缩短13d左右。在单日沼气产量最大的第9d时，17000kJ/kg TS、26000 kJ/kg TS和35000 kJ/kg TS的超声能量也使沼气产量较对照处理分别增加了29%、52%和68%，因而，超声波处理对于提高了污泥厌氧消化的沼气产量具有明显的促进作用。超声波处理使污泥液化，破解了污泥细胞，增加了SCOD含量，缩短了污泥水解酸化时间，从而强化了厌氧消化过程，缩短了整个厌氧消化时间并提高沼气产量。

6.2.4 超声波促进污泥减量及对系统处理效率的影响

污泥回流是活性污泥法的重要操作单元，其目的其一是为了保证生化池中足够的微生物数量和污泥浓度，增加废水处理效率。超声波破解使活性污泥理化性质发生了变化，其回流至生化池势必对处理系统产生较大的影响。为此，本论文根据污泥破解时的超声能量需求即 26000kJ/kg TS，以 100%回流比为基础，将回流污泥按 4 个处理比例进行超声波破解，通过分析污泥性质和出水水质，以了解经超声波破解的活性污泥对活性污泥系统处理效果的影响。试验结果发现，超声波处理的剩余污泥在生化曝气处理后能有效减少污泥产量，其表观产率减少约为 18-28%，而且处理比例越大，污泥减量程度越高。超声波处理强化了脱氮过程，使脱氮处理效果有所提高。但污泥沉降性略有降低，在 1/10、2/10 和 3/10 处理

比例时, 污泥 SVI 较对照处理均有所下降, 分别下降了 24.8%、22.6%和 9.8%。出水 COD 和浊度也均出现了轻微下降, 但并没对出水水质产生实质性影响。从污泥稳定程度来看, 3/10 的超声波处理比例使污泥有机物降解程度最大, VSS/SS 较对照处理下降 5.07%。

6.3 超声波技术处理污泥存在的问题

超声波作污泥破解的有效手段, 其特点和优势在各种污泥破解技术中备受关注, 能够实现污泥减量、改善污泥的可生化性、提高污泥的厌氧消化性能和沼气产量, 但在试验研究和实际应用中仍存在诸多的问题和不足:

① 超声波受到许多参数和超声设备的影响, 适宜的操作条件至关重要, 不同操作条件下得出的结论大相径庭, 甚至相反。目前超声波污泥处理中着重研究的操作条件是强度和时间, 而超声波在水中产生的各种效应十分复杂, 声波频率、强度、作用能量、作用时间、作用方式等均为重要影响因素^[6]。而这些操作条件对超声波各种效应的影响不一致且互相影响。

② 反应器构造的差异性。目前, 我国关于超声波技术的开展只限于实验室的探索性试验。从已报道的研究来看, 探头式反应器是研究的重点, 虽然控头式反应器声强高, 反应器可以做成各种形状, 但作用体积较小, 适用于小规模操作, 而可用于大规模生产的槽式反应器却研究较少^[3]。

③ 超声波处理污泥的比能耗较高, 电能转换成声能, 声能再转换为机械剪切力、空化效应和热效应, 能级转换次数多, 转换效率低, 而且热效应所导致的能量损失仍是不可勿视的重要部分, 因而造成投入/产出比值大, 其推广应用前景将受到不同程度的影响。

6.4 超声波技术的经济分析

以往的研究中, 超声波输入能量过高的问题即能量的投入/产出比问题没有很好地解决, 这直接影响到该项技术的推广和应用。德国汉堡工业大学奈斯Neis教授率领的研究小组, 在联邦政府和欧盟的支持下, 在这一问题上取得了突破, 可以用比以前少的多的能量输入实现同样的击破率, 其能耗为0.11 kwh/kg, 这一革新性的进展保证了该技术在经济上的可行性^[7]。试验和工程证明, 被超声处理

的剩余污泥中被破坏的好氧微生物细胞所占的比例为5%左右时，其破解率所对应的综合效果最佳。

从本论文的研究结果可知，800-1000 kJ/kg TS是改善污泥沉降性能、减少上清液浊度、改善污泥脱水性能的最优化能量，也是破解污泥所需的最小能量，而26000 kJ/kg TS的超声能量对污泥破解有相当高的效果，但仍不能完全破解污泥。因而，我们可以根据这些能量水平进行经济性分析。从超声能量来看，1000 kJ/kg TS即为每处理1kg的总固体所需的超声能量为1000kJ，相当于0.28 kwh，其计算过程为：

$$1000 \text{ kJ} = 1000 \text{ kw} \times 1 \text{ s} = 1000 \text{ kw} \times \frac{1}{3600} \text{ h} = 0.28 \text{ kwh}$$

0.28kwh换算为经济成本为0.168元，其计算过程为：

$$0.168 \text{ 元/kg TS} = 0.28 \text{ kw h} \times 0.6 \text{ 元/kwh}$$

注：参照2008年广东省工业用电平均价格0.6元/度计算^[8]

也就是说，每处理1吨总固体需要168元。如果污泥总固体为14377 mg/l，则168元可以处理69.5吨的剩余活性污泥。换算成处理成本，则处理费为2.417元/t WAS，其计算过程如下：

$$69.6 \text{ ton WAS} = \frac{1 \text{ ton TS}}{14377 \times 10^{-6} \text{ ton TS/ton WAS}}$$

$$\text{处理费} = \frac{168 \text{ 元/ton TS}}{69.5 \text{ ton WAS/ton TS}} = 2.417 \text{ 元/ton WAS}$$

根据以上计算过程，我们认为168 元/t TS或2.417 元/ton WAS对于超声波改善污泥沉降性、改善脱水性能和破解絮体结构是一个较高的价格成本。而以26000 kJ/kg TS的超声能量改善污泥厌氧消化性能或促进污泥减量的角度来分析，其经济成本为62.35 元/ton WAS。从两个超声能量的经济成本分析，超声波处理污泥的成本是较高的。然而，对超声波处理的支出与收益进行全面分析，超声波处理后的污泥所节约的成本和增加的收益是难以采用经济成本的形式加以衡量。Dewil等^[2]也分析了超声波处理虽然使污泥处理处置的额外成本增加0.27€/h，但要准确评价其经济性是十分困难的。

Zhang等^[9]将3/14的活性污泥在120 kw/kg DS 的超声功率下作用15min，从SBR系统中使污泥减量91.1%，此时消耗的超声能量为3.21 kwh/m³。也就是说，

处理每吨废水需要用电3.21度，按照2008年广东省工业用电平均价格0.6元/度计算，则1.962元/吨。虽然污泥减量90%以上，但处理成本较高。与2007年广州污水处理成本2.3729元/吨^[10]相比，仅污泥的预处理费用一项就是水处理费用的81%。虽然，Neis研究小组将超声波能耗降至0.11 kwh/kg，按上述的计算可知，超声波处理的额外支出费用仍高达0.95元/ton WAS，这在当前的污水处理成本来看仍然是难以接受的。

6.5 结论

超声波因其技术上的特点和优势，而成为污泥预处理的重要物理方法。在处理效果，低能量的超声波效应可迅速改变污泥物理结构，提高污泥的沉降性能和脱水性能，减少污泥产量，并且促进污泥厌氧消化进程和提高沼气产量。另一方面，高强度、长时间即高能量的超声波预处理会完全破坏污泥絮体和菌胶团结构，使得污泥颗粒粒径变小，沉降性能差，并降低污泥的脱水性能，因此，高能量超声波预处理过程对于改变污泥性能而影响后续处理过程发挥了相当的负面效应。虽然高能量超声波处理更有利于污泥减量，但投入产出相差较大，经济成本依然较高，使其在当前难以应用于实际的污泥减量处理工艺。当然，采用超声波技术预处理污泥并不意味着这一技术就此停滞，也不存在开发和理论研究的价值。随着超声波技术的研究深入和发展，在调节参数、处理装置和能耗水平不断优化和改良，使之不再局限于实验室的研究和开发，而是成为真正具有工程意义上的高效处理技术。

参考文献

1. 刘春红, 杨顺生, 戴本林. 我国超声波处理污泥技术的研究进展[J]. 安徽化工, 2007, 33(2): 20-22.
2. Dewil, R., J. Baeyens, R. Goutvriind. Ultrasonic treatment of waste activated sludge[J]. Environmental Progress, 2006, 25(2): 121-128.
3. 朱开金, 马忠亮, 污泥处理技术及资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007
4. Neis, U., Intensification of biological and chemical processes by ultrasound[M]. Ultrasound Workshop of Technical University of Hamburg- Harburg, Reports on Sanitary Engineering 35: GFEU- Verlag, 2003
5. Bougrier, C., H. Carrère, J.P. Delgenès. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment[J]. Chem. Eng. J., 2005, 106(2): 163-169.
6. 霍贞, 王芬, 季民. 污泥破解技术的研究与进展[J]. 工业水处理, 2005, 25(9): 16-19.
7. Nickel, K., U. Neis, Methods for Disintegration of Sewage Sludge[M]. Hamburg: TU Hamburg Harburg, 2004
8. 南方都市报. 广东拟全面下调工业和居民用电价格. 2008, cited: Available from: <http://news.cctv.com/china/20080113/100100.shtml>.
9. Zhang, G.M., P.Y. Zhang, J.M. Yang, et al. Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system[J]. J. Hazard. Mater., 2007, 145(3): 515-519.
10. 大洋网-信息时报. 广州公布污水处理费改革听证方案. 2008 cited: Available from: <http://news.sohu.com/20081217/n261251879.shtml>.

第7章 结论与展望

当前,污水厂活性污泥存在产量大、含水率高、容积大、脱水困难和有机物稳定时间长等问题,使得污泥处理处置成为污水处理工艺中的难点。为解决污泥处理中存在的问题和了解产生这些问题的原因,本研究以高效、快速、清洁而经济的污泥减量为目标,提出剩余污泥超声波预处理的工艺系统,分析超声波破解的剩余污泥在脱水工艺、厌氧消化工艺和生化池好氧曝气工艺中的促进作用和改善机理,其主要的研究结论和研究展望如下:

7.1 本论文研究的主要结论

① 超声波破解活性污泥过程中,破坏了污泥絮体结构和细胞壁,使污泥中固体物向液相转变,使 SCOD、浊度、溶解性物质、胞外聚合物含量和无机氮含量增加以及沉降速度、平均颗粒大小和平均絮体族大小减少。这些理化指标的变化直接依赖于应用的超声能量大小,与超声能量具有显著的相关性。颗粒大小和胞外聚合物是影响污泥沉降性能和上清液浊度的重要因素。

从污泥理化特性的变化规律来看,活性污泥的超声波处理包含了两个阶段。在第一阶段,在超声能量低于 1000 kJ/kg TS 时,超声波轻微破坏了污泥絮体结构,改善了污泥的沉降性,但这些能量不足以有效地破解污泥和将固体物转变为溶解态物质。1000 kJ/kg TS 是改善污泥沉降性和降低上清液浊度的最优能量,并使沉降速度在 45min 时较对照处理提高 18.6%,而上清液浊度下降 43.7%。在第二阶段,超声能量高于 5000 kJ/kg TS,污泥的破解效应和溶解效应均表现显著。虽然这些能量显著减少颗粒大小和增加胞外聚合物而导致了污泥的沉降性能恶化,但超声波却有利于固体物质向溶解态转化,增加了 SCOD,因而减少了污泥量,而且这些效应在高能量水平下不断得到强化,但 26000 kJ/kg TS 仍不是完全破解污泥的最优化能量水平。

② 超声波破解污泥对污泥的脱水性能产生了重要的影响,这种影响取决于超声能量大小,每个超声能量水平产生不同的脱水结果。随着超声能量的增加,不论是剩余活性污泥还是消化污泥,其脱水性能表现为先改善而后显著恶化,表现在污泥 CST 和 SRF 先下降后显著增加。因而,低能量超声波改善污泥脱水性

能，而高能量超声显著恶化了污泥脱水性能，800 kJ/kg TS 是改善脱水性能的最佳能量，使污泥 CST 和 SRF 分别较对照处理下降 11.8%和 44.7%，抽滤泥饼含水率减少 34%。超声波处理污泥导致 EPS 含量的增加和颗粒大小的降低是污泥脱水变化的主要原因，而这个最佳超声能量产生了最佳的 EPS 含量和颗粒粒径分布。

将低能量超声波与絮凝剂联用处理较单独的絮凝剂处理并没有显著改善污泥的脱水性能。当这两种方法联用时，絮凝剂的调理脱水效应是占主要的，而超声波反而削减了絮凝剂的脱水效果。

③ 超声波处理能有效促进污泥的厌氧消化性能，提高了沼气产量和缩短消化时间，并且随着超声能量的增加，污泥的消化性能改善越明显。从消化污泥的 pH 和 ORP 变化来看，超声波处理的污泥厌氧消化甲烷化过程较未处理的对照污泥缩短 13d 左右。超声波处理剩余污泥的沼气产量无论在日产气量还总产气量均较未处理污泥的高，26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量使沼气总产量较对照处理分别增加了 24.1%和 31.9%。在单日沼气产量最大的第 9d 时，26000 kJ/kg TS 和 35000 kJ/kg TS 的超声能量也使沼气产量较对照处理分别增加了 52%和 68%。高能量处理导致污泥中更多的 SCOD 含量，污泥厌氧消化的沼气产量的提高是 SCOD 增加所致。

④ 超声波处理的剩余污泥对活性污泥系统的处理效率和系统性能产生的影响较大，主要表现在：其一，超声波处理的剩余污泥在生化曝气处理后能有效减少污泥产量，污泥表观产率减少约为 18-28%，而且处理比例越大，污泥减量程度越高；其二，不同处理比例的污泥均具有良好的沉降性能，但在 1/10、2/10 和 3/10 处理比例时，污泥 SVI 较对照处理均有所下降，分别下降了 24.8%、22.6%和 9.8%，但这种降低的程度在本研究中并没有产生显著影响；其三，1/10 和 2/10 的超声波处理比例使活性污泥系统的出水 COD 有所下降，但进一步增加超声波对污泥的处理比例，出水 COD 明显增加，COD 的去除效率下降，但降低幅度较小。由于所有处理的出水 COD 均在 100mg/l 的污水排放标准以内，因而 COD 变化并没对出水水质产生实质性影响。各处理间的出水浊度除率也达了 90%以上，以 3/10 的处理比例时出水浊度最高。虽然增加的超声波处理比例只是轻微地降低了出水浊度，但这并没有超出污水综合排放标准；其四，3/10 的超声波处理比

例对污泥有机物降解程度最大, VSS/SS 较对照处理减少了 5.07%, 因而, 在此处理比例下, 超声波破解污泥所提供的营养底物被利用较为彻底; 其五, 在不同的处理比例中, 2/10、3/10 和 4/10 处理的总氮去除率较对照处理高出 22% 以上, 因而超声波处理有利于氮的去除。另外, 在曝气过程中, 硝氮不断增加而亚硝氮不断下降, 并且硝氮含量随着超声波处理比例的增加而增加, 超声波处理强化了处理系统的硝化过程。

7.2 本论文研究的特色与创新

① 本研究根据超声波技术处理污泥的特点和要求, 自主设计了具备功率和时间可调、电流电压实时监控以及声热转换效率较低的高效型低频的探头式超声波处理污泥装置, 以提高污水污泥处理效率。

② 本研究从多角度对超声波破解污泥进行全面而系统的分析探讨, 使污泥理化特性变化更为清晰具体, 并针对超声波对污泥脱水性能的影响存在矛盾的报道现状, 采用多种可行的研究方法和分析手段, 明确了超声波对污泥脱水性能的影响。

③ 将剩余活性污泥超声波破解分别与脱水工艺、厌氧消化工艺和好氧曝气工艺有机结合, 从运行效果上分析超声波预处理对污泥后续处理工艺的影响, 通过寻求优化的能量需求和经济性分析, 以全面评价超声波技术在污泥预处理的优势和缺陷。

7.3 研究展望

本论文将超声波破解的活性污泥与 3 种工艺处理有机结合, 研究结果发现, 低能量超声波在一定程度上改善了污泥沉降性能、污泥脱水性能、厌氧消化性能以及实现污泥减量, 而且在机理上明确了污泥性能改善的影响因素和条件, 但这些污泥性能的改善在污泥的实际处理效果上仍然有限。高能量超声波也改善了污泥的厌氧消化性和污泥减量, 却显著恶化了污泥的沉降性和脱水性能。因而, 活性污泥的超声波预处理需根据污泥的实际处理要求来选择超声波能量。

尽管超声波在技术上具有独特的优势和特色, 但其经济性仍是推广和应用的主要障碍因素。由于其能量利用率低, 与其污泥处理技术相比, 仍然存在着处理

率低而费用高的问题，投入产出相差较大，经济成本较高，难以应用于实际的污泥减量与消化处理工艺。因而，如何通过优化参数和改进反应器结构，进一步提高处理效率和降低成本将是超声波技术今后急需解决的关键问题，这需要声学、机械制造学、环境工程学等多学科的交叉研究，在调节参数、处理装置和能耗水平不断优化和改良，并与其它处理技术联合运用，不断使超声波技术得到深化和发展，使之不再局限于实验室的理论研究，而是成为真正工程意义上的高效处理污水污泥技术。

附件 A

攻读博士研究生期间的研究成果

1. **Feng Xin, Deng Jinchuan, Lei Hengyi, Bai Tao, Fan Qingjuan, Li Zhaoxu.** Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning, *Bioresource Technology*. 2009, 100 (3): 1074-1081. (影响因子3.103, 第3章内容)
2. **Feng Xin, Lei Hengyi, Deng Jinchuan, Yu Qiang, Li HuaLiang.** Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically, *Chemical Engineering and Processing*. 2009, 48(1): 187-194. (影响因子1.156, 第2章内容)
3. 雷恒毅, 冯新, 俞强, 李华亮. 城市污泥超声预处理的脱水性能研究. 全国污泥处理处置会议论文集, 杭州, 2008, 17-21.
4. 发明专利: 一种破解污泥的探头式超声波装置, 雷恒毅, 丁岳南, 冯新, 受理号: 200910037835.3.

附件 B

全文图例

1. 图 1-1 城市污泥基本组成体系
Fig. 1-1 Basic components of sewage sludge
2. 图 1-2 几种污泥利用方式在我国所占比例
Fig. 1-2 Utilization proportions of several technologies for sewage sludge disposal in China
3. 图 1-3 超声波在液体介质中的传播及空化过程
Fig. 1-3 Transmission of ultrasound in liquor and the process of cavitation
4. 图 1-4 污泥水分分布示意图
Fig. 1-4 Sketch for water distribution in sludge
5. 图 1-5 技术线路图
Fig. 1-5 Technological route
6. 图 2-1 改良型实验室超声装置图
Fig.2-1 Improved ultrasonic experimental setup
7. 图 2-2 超声能量与作用时间对污泥温度的影响
Fig. 2-2 Effects of ultrasonic energy and duration of ultrasonication on sludge temperature
8. 图 2-3 超声能量对污泥沉降速度的影响
Fig. 2-3 Effect of ultrasonic energy on sludge settling velocity
9. 图 2-4 超声能量对污泥上清液浊度的影响
Fig. 2-4 Effect of ultrasonic energy on sludge supernatant turbidity
10. 图 2-5 超声能量对污泥颗粒大小分布的影响
Fig. 2-5 Effect of ultrasonic energy on sludge particle size distribution
11. 图 2-6 超声能量对污泥粒径大小分布的影响
Fig. 2-6 Effect of ultrasonic energy on particle size distribution of sludge
12. 图 2-7 超声能量对污泥中固体物含量的影响
Fig. 2-7 Effect of ultrasonic energy on the mass composition of sludge
13. 图 2-8 处理污泥的 100 倍显微镜照片
Fig. 2-8 Photomicrographs of the treated and untreated sludge
14. 图 2-9 超声能量对污泥溶解性 COD 含量的影响 (kJ/kg TS)

- Fig. 2-9 Effect of ultrasonic energy on the soluble COD of sludge (kJ/kg TS)
15. 图 2-10 超声能量对污泥氨氮和硝氮含量的影响
Fig. 2-10 Effect of ultrasonic energy on ammonium nitrogen and nitrate nitrogen content
16. 图 2-11 超声能量对胞外聚合物含量的影响
Fig. 2-11 Effect of ultrasonic energy on extracellular polymeric substances
17. 图 2-12 污泥颗粒大小对沉降速度的影响
Fig. 2-12 Particle size as a function of sludge settling velocity
18. 图 2-13 颗粒大小对污泥上清液浊度的影响
Fig. 2-13 Particle size as a function of sludge supernatant turbidity
19. 图 2-14 胞外聚合物对污泥上清液浊度的影响
Fig. 2-14 Extracellular polymeric substances as a function of sludge supernatant turbidity
20. 图 2-15 胞外聚合物对污泥上清液浊度的影响
Fig. 2-15 Extracellular polymeric substances as a function of sludge supernatant turbidity
21. 图 3-1 污泥毛细吸水时间测试装置
Fig.3-1 Schematic representation of CST apparatus
22. 图 3-2 比阻测试装置图
Fig. 3-2 Experimental set-up for SRF measurement
23. 图 3-3 超声波与絮凝剂联用处理剩余污泥的毛细吸水时间变化
Fig. 1 Capillary suction time of excess sludge with ultrasound and polymer co-conditioning
24. 图 3-4 超声波与絮凝剂联用处理剩余污泥的毛细吸水时间变化
Fig. 3-4 Specific resistance of filtration of excess sludge with ultrasound and polymer co-conditioning
25. 图 3-5 超声波处理剩余污泥的干化曲线
Fig. 3-5 Drying curves of excess sludge conditioned with different energy dosages
26. 图 3-6 超声波处理的剩余污泥在两种机械脱水方式下的水分分布
Fig. 3-6 Water distribution of the sonicated sludge by two mechanical separation methods
27. 图 3-7 超声能量对消化污泥脱水泥饼含水率的影响
Fig. 3-7 Effect of ultrasonic energy on water content of digested sludge
28. 图 3-8 超声能量对消化污泥毛细吸水时间的影响
Fig. 3-8 Effect of ultrasonic energy on capillary suction time of digested sludge

29. 图 3-9 超声能量对污泥上清中胞外聚合物浓度的影响
Fig. 3-9 Effect of ultrasonic energy on EPS concentration in the sludge supernatant
30. 图 3-10 胞外聚合物含量对污泥脱水性能的影响
Fig. 3-10 Effect of supernatant EPS concentration on sludge dewaterability
31. 图 3-11 胞外聚合物含量对污泥水分分布的影响
Fig. 3-11 Effect of supernatant EPS concentration on water distribution of sludge
32. 图 3-12 剩余污泥经超声波处理后的颗粒大小变化
Fig. 3-12 Changes in particle size of sludge following ultrasound conditioning
33. 图 3-13 颗粒大小对污泥脱水性能的影响
Fig. 3-13 Effect of particle size on sludge dewaterability
34. 图 3-14 颗粒大小对污泥水分分布的影响
Fig. 3-14 Effect of particle size on water distribution of sludge
35. 图 4-1 污泥中温厌氧消化装置
Fig. 4-1 Experimental set-up for anaerobic sludge digestion
36. 图 4-2 超声能量对剩余活性污泥在厌氧消化过程中 pH 和氧化还原电位的影响
Fig. 4-2 The time course of pH and oxidation reduction potential as the function of energy of ultrasonic pretreatment of WAS during anaerobic digestion
37. 图 4-3 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中碱度的影响
Fig. 4-3 Effect of ultrasonic energy on basicity of sludge during anaerobic digestion
38. 图 4-4 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中固体物质变化的影响
Fig. 4-4 Effect of ultrasonic energy on the mass composition of sludge during anaerobic digestion
39. 图 4-5 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中溶解性 COD 的影响
Fig. 4-5 Effect of ultrasonic energy on SCOD of sludge during anaerobic digestion
40. 图 4-6 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中氮形态含量的影响
Fig. 4-6 Effect of ultrasonic energy on nitrogen content of sludge during anaerobic digestion
41. 图 4-7 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中磷含量的影响
Fig. 4-7 Effect of ultrasonic energy on total phosphor content of sludge during anaerobic digestion
42. 图 4-8 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化过程中沼气产量的影响

- Fig. 4-8 The time course of biogas production as the function of energy of ultrasonic pretreatment of WAS during anaerobic digestion
43. 图 4-9 超声能量对剩余活性污泥厌氧消化沼气产量的影响
- Fig. 4-9 Effect of ultrasonic energy on biogas production of sludge during anaerobic digestion
44. 图 4-10 超声能量对剩余活性污泥在厌氧消化过程中污泥毛细吸水时间的影响
- Fig. 4-10 Effect of ultrasonic energy on capillary suction time of sludge during anaerobic digestion
45. 图 5-1 活性污泥超声波预处理的生化曝气沉降过程示意图
- Fig. 5-1 Schematic diagram of aeration and settling process of waste activated sludge pretreated ultrasonically
46. 图 5-2 污泥表观产率与减量效率在不同处理比例下的变化规律
- Fig. 5-2 Relationship between observed yield and reduction efficiency with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume
47. 图 5-3 在不同处理比例下的出水 COD 变化
- Fig. 5-3 Changes in effluent COD with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume
48. 图 5-4 不同处理比例下的出水浊度变化
- Fig. 5-4 Changes in effluent turbidity with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume
49. 图 5-5 不同处理比例下的污泥稳定性变化
- Fig. 5-5 Changes in sludge stability with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume
50. 图 5-6 不同处理比例下的污泥沉降性能变化
- Fig. 5-6 Changes in sludge volume index with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume
51. 图 5-7 不同污泥处理比例下活性污泥系统中的氮降解和形态转化
- Fig. 5-7 Nitrogen degradation and transformation in activated sludge system with different ratio of sonicated sludge volume to return sludge volume
53. 图 6-1 超声波对污泥的作用过程示意图

Fig 6-1 Schematic diagram of activated sludge treated by ultrasound

附件 C

全文表例

1. 表 1-1 城市污水处理厂污泥的基本理化性质

Table 1-1 Physical-chemical characteristics of sludge from municipal wastewater treatment plant

2. 表 2-1 污泥基本理化性质

Table 2-1 Characteristics of the initial sludge sample

3. 表 2-2 超声设备负载功率实测

Table 2-2 Practical power of ultrasonic apparatus during sludge treatment

4. 表 2-3 超声能量与污泥理化特性的相关性分析

Table 2-3 Correlation analysis of Es and physical-chemical characteristics of sludge

5. 表 3-1 剩余污泥超声波处理的脱水性能变化

Table 3-1 Sludge dewatering characteristics following ultrasonic conditioning

6. 表 4-1 污泥基本理化性质

Table 4-1 Characteristics of the initial sludge sample

7. 表 4-2 超声能量对剩余活性污泥经厌氧消化过程的有机质含量的影响

Table 4-2 Effect of ultrasonic energy on organic matter content of sludge after digestion

8. 表 5-1 原水理化性质

Table 5-1 Physical and chemical characteristics of the influent

9. 表 5-2 污泥特性与出水水质

Table 5-2 Characteristics of activated sludge and effluent quality

附件D

全文缩略词

CST	细胞吸水时间	Capillary suction time
SRF	污泥比阻	Specific resistance of filtration
SV	沉降速度	Settling Velocity
TS	总固体	Total solids
VS	挥发性固体	Volatile solids
TDS	总溶解性固体	Total dissolved solids
VSS	总挥发性悬浮固体	Volatile suspended solids
COD	化学需氧量	Chemical oxygen demand
TCOD	总化学需氧量	Total chemical oxygen demand
SCOD	溶解性化学需氧量	Soluble chemical oxygen demand
dp25	25%的消减直径	Cut diameter of 25% volume
dp50	50%的消减直径	Cut diameter of 50% volume
dp75	75%的消减直径	Cut diameter of 75% volume
dp90	90%的消减直径	Cut diameter of 90% volume
Es	超声能量	Specific energy
EPS	胞外聚合物	Extracellular polymeric substances

致谢

本论文是在导师雷恒毅教授悉心指导下独立完成的。从论文的选题、实验、撰写和修改等方面都倾注了导师无数的心血。导师对学术研究的热情与独特的思维，渊博的学识与严谨的治学态度，团结合作、求实创新与坚忍不拔的科学探索精神将令我终身受益。

在研究过程中，环境学院董汉英老师和刘广立老师、实验中心樊青娟老师和刘育老师、生科院的廖斌老师在方案设计和分析测试中提供了很多的帮助，广州大坦沙污水处理厂许华斌班长对提供污泥样品的帮助，在此一并表示衷心地感谢。本实验室的白涛、余光伟、宋宪强、黎忠、俞强、李召旭、李华亮、钟颖、陈凯和张兴红对我的研究也给予很多的建议和帮助，是你们营造了一个轻松、愉快、团结的实验环境，是你们与我并肩作战，在学习、科研、生活中风风雨雨中度过难忘的三年时光，我衷心地感谢你们。

特别要感谢我的妻子邓金川，三年来在生活、学习和工作中激励我不断前进和进取，是你的帮助和鼓励才使我顺利完成博士论文，感谢你对我求学的理解、支持和无私的关爱。也感谢我最疼爱的儿子相如，你在我读博士期间出世是我前进的动力，给了我无限的、坚强面对一切的勇气和力量，你的健康和快乐是我最大的支持。感谢我年迈的父母，感谢你们多年来对我的养育和培育之恩。为了我读书，你们省吃俭用，劳苦一生，倾注了全部的心血，没有你们的辛勤付出，就没有我的今天。感谢我的岳父岳母给予我生活上的照顾和关心，你们健康和幸福是我最大的心愿。

最后，衷心感谢参加本次论文评阅与答辩的各位专家学者在百忙中付出的辛勤劳动。

冯新

2009年5月于中山大学康乐园

城市污泥超声波预处理机理与工艺应用研究

作者: [冯新](#)
学位授予单位: [中山大学](#)
被引用次数: 1次

本文读者也读过(4条)

1. [何培培](#) [污泥厌氧消化过程胞外聚合物变化对脱水性能的影响研究](#)[学位论文]2008
2. [杨洁](#) [碱和超声波预处理技术促进污泥厌氧消化效能及机理研究](#)[学位论文]2008
3. [李丹阳](#), [陈刚](#), [张光明](#) [超声波预处理污泥研究进展](#)[期刊论文]-[环境污染治理技术与设备](#)2003, 4(8)
4. [刘春红](#) [超声波处理的污泥中温厌氧消化能量效率研究](#)[学位论文]2007

引证文献(1条)

1. [李玉瑛](#), [邓斌](#), [王俊超](#) [阳离子瓜尔胶与聚丙烯酰胺联合调理污泥](#)[期刊论文]-[化工进展](#) 2013(9)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1478070.aspx