

## 摘 要

从国内外污泥处理与处置的现状看, 现有的污泥处理与处置方法在环境和经济方面均存在问题, 污泥减量技术的研究和应用在污水生化处理领域具有重要意义。

在通过强化隐性生长实现污泥减量的各种污泥破解技术中, 臭氧氧化技术具有破解效率高、能耗低、不易造成二次污染等特点。

本论文对臭氧氧化污泥减量技术进行理论分析和实验研究。论文重点研究不同处理条件对臭氧破解效果的影响, 以及处理前后污泥的性状变化; 分析臭氧破解污泥的反应机理; 建立臭氧污泥减量系统模型; 考察臭氧氧化污泥的可生化性。论文得到以下主要结论:

在臭氧氧化过程中部分固相有机物被无机化, 部分溶解后以液相有机物形式存在; 存在臭氧的最小有效投加量和最大破解效率; 固相释放出的蛋白质和有机氮大部分被无机化; 臭氧氧化过程中污泥 SVI 下降, 污泥沉降性能提升; 臭氧氧化过程中污泥 pH 值逐步降低, 污泥由中性变为弱酸性; 本实验中污泥臭氧氧化过程的主要产物为丙酸。

在气源流量 90L/h 的条件下, 污泥 pH 值为中性条件下对污泥臭氧破解最有利。在中性条件下, 羟基自由基间接反应为污泥臭氧破解的主要作用途径, 对固相 COD 释放率的贡献比例为 78.7%。

选用固相 COD 的释放率作为因变量, 以不同臭氧投加量、臭氧浓度对应的固相 COD 的释放率数据作为样本, 建立并验证了污泥臭氧破解反应模型。从模型中可以看出, 污泥臭氧破解效率与臭氧投加量、臭氧浓度成正比。

在实验条件下, 最佳臭氧投加量为 0.08gO<sub>3</sub>/gSS。活性污泥能够通过消耗自底基质维持其生理活动, 强化隐性生长理论适用于臭氧氧化污泥减量系统, 反映了臭氧氧化污泥减量技术具有较好的技术可行性。

**关键词:** 污泥减量 污泥臭氧破解 隐性生长 可生化性

## Abstract

From the point of view of present treatment and disposal of sludge, disadvantages exist in both technical and financial aspects. Research and application of sludge disintegration technology plays an important role in biological treatment of sewage.

In sludge disintegration technologies related to enhanced cryptic growth, ozonation has high disintegration efficiency with low energy consumption and no secondary pollution.

This paper deals with theoretical and experimental research of ozonation sludge reduction. Main points of the content are analysis of influence of different operation conditions on disintegration and sludge characteristics before and after ozonation; analysis of the mechanism of sludge ozonation; establishment of ozonation reaction model; analysis of the biodegradability of ozonised sludge. The following results are achieved.

Solid organics are mineralized partially and some still exist in the supernatant. The minimal effective ozone dose and the maximal disintegration efficiency exist. Protein and organic nitrogen released from solids are mostly mineralized. In the ozonation, SVI and pH decrease. The main production of ozonation is propionic acid.

When the inflow gas flux is 90L/h, neutral condition favors the reaction. On this condition, hydroxyl radical reaction is the most important mechanism in ozonation which contributes to 78.7% particulate COD release rate.

Ozonation reaction model is established and validated. In it ozone dose and ozone concentration are desired to be independent variables, and particulate COD release rate to be variable. Sludge ozonation disintegration efficiency is showed to have a direct ratio with ozone dose and concentration.

Best ozone dose is 0.08 gO<sub>3</sub>/gSS on experiment condition. In the biodegradability analysis, autochonus substrate can be utilized as nourishment of microbial. Enhanced cryptic growth theory can be applied in ozonation disintegration for sludge reduction, and it is showed to have favourable technical feasibility.

**Key words:** sludge reduction, sludge ozonation disintegration, cryptic growth, biodegradability

# 1 前言

## 1.1 污泥处理处置问题的提出

污水生化处理的本质是以污水中的呈胶体和溶解状态的有机物作为微生物的营养来源, 将其转化为二氧化碳、水和生物物质, 而过量的生物物质构成了生化处理产生的剩余污泥。剩余污泥属于固体废弃物, 含有大量有毒有害物质及未稳定化的有机物, 如果没有得到适当处置, 排放后会对环境造成严重污染<sup>[1]</sup>。

据 1996 年对全国 29 家城市污水处理厂的调查, 每处理万吨污水, 干污泥的产生量为 0.3~3.0 吨。随着城市规模的扩大以及污水收集处理设施的逐步完善, 我国城市污水排放量将在 2010 年达到 440 亿  $\text{m}^3/\text{d}$ , 2020 年达到 536 亿  $\text{m}^3/\text{d}$ <sup>[2]</sup>。随着城市生活污水处理量和处理效果的提高, 污泥产生量也将急速增加。目前我国城市污水处理厂年排放干污泥约 30 万吨, 以每年大约 10% 的速度增长<sup>[2]</sup>。

污泥处理与处置费用昂贵, 在我国城市污水处理厂中, 传统的污泥处理工艺处理费用约占污水处理厂总运行费用的 20~50%, 其投资占污水处理厂总投资的 30~40%<sup>[3]</sup>, 投资和运行费用的总和占 25~65%<sup>[4]</sup>。从某种程度上说, 污水生化处理把水污染的治理问题转化成了固废污染的处置问题<sup>[5]</sup>。无论从污染物处理过程的完善程度, 还是从所占的投资比例来看, 污泥的处理处置都处于重要地位。因此, 污泥的处理处置是污水处理厂设计、运行中必须优先考虑的重要环节。

### 1.1.1 污泥处置现状

污泥的处理处置是污水生化处理面临的一大难题, 对此以往的解决办法是提高污泥的处理处置技术, 将剩余污泥无害化、资源化。来自初沉池和二沉池的剩余污泥首先需要经过浓缩、消化、调质、脱水等处理步骤, 而后进行最终处置<sup>[6]</sup>。常用的污泥处置方式包括卫生填埋、土地利用、焚烧技术、污泥堆肥和海洋倾倒等。

近年来出现的污泥减量工艺则通过改进处理工艺降低活性污泥系统的污泥产率, 从源头上解决污泥的处理处置问题。

#### 1) 污泥的结构及性质

污泥的主要成分为悬浮污泥絮体, 由分散细菌利用胞外多聚物、阳离子和其它颗粒的架桥作用而形成。污泥絮体的比重较大, 从而能够在二沉池中进行泥水分离。

表 1-1 列出了国内外城市污水处理厂剩余污泥的主要理化性质。由表 1.1 可见，污泥中有机物含量较高，一般在 60%以上，且富含氮、磷、钾等营养元素。

表 1.1 污泥的主要性质<sup>[7]</sup>

Table1.1 Characteristics of sludge

项目	天津纪庄子污水厂	上海东区污水厂	美国
总固体 (%)	1.4	2.0	0.83~1.2
挥发性固体 (%)	67.7	74.0	59~88
脂肪 (%)	6.4	—	5~12
蛋白质 (%)	38.2	—	32~41
碳水化合物 (%)	23.2	—	—
N (%TS)	2.2~5.0	3~6	2.4~5.0
P (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计, %TS)	0.6~1.8	1~3	2.8~11.0
K (K <sub>2</sub> O 计, %TS)	0.3~0.5	0.1~0.3	0.5~0.7
pH	6.5	6.55	—
碱度 (CaCO <sub>3</sub> , mg/L)	3.9	—	—
有机酸 (HAC, mg/L)	1.5	—	—

## 2) 传统污泥处置方式

### (1) 卫生填埋

污泥卫生填埋始于 20 世纪 60 年代，目前为止已经发展成为一项成熟的污泥处置技术，卫生填埋操作相对简单，投资费用低。但同时卫生填埋需要占用大量的土地，花费大量运输费用，而且填埋场产生的渗滤水、恶臭会对场址周围的环境造成污染<sup>[8]</sup>。

正因为污泥填埋容易造成二次污染，近年来各国对卫生填埋处理技术的要求不断提高，如德国从 2000 年起，要求填埋污泥的有机物含量小于 5%<sup>[9]</sup>。污泥卫生填埋处置在欧美国家所占的比例也越来越小，英国污泥卫生填埋的比例从 1980 年的 27%降到了目前的 6%左右，美国的许多地区甚至禁止污泥的土地填埋<sup>[2]</sup>。

### (2) 土地利用

污泥土地利用是把污泥应用于农田、林地、市政绿化及土地的修复与重建等<sup>[2]</sup>。这种污泥处置方式投资少、能耗低，污泥的有机部分可转化为土壤改良剂成分，因此污泥土地利用被认为是具备很大发展潜力的一种处置方式，正在成为各国主要的污泥处置方法<sup>[10]</sup>。

影响污泥农用的主要因素是重金属污染、病原体、难降解有机物及 N、P 的流

失对地表水和地下水的污染。近十几年来，城市污泥中重金属的含量呈下降趋势，只要严格控制污泥堆肥质量，合理施用，一般不会造成重金属污染<sup>[2]</sup>。

### (3) 污泥焚烧

污泥焚烧能使有机物全部碳化，完全杀死污泥中的病原体，可最大限度减少污泥体积。其缺点在于处理设施投资大，处理费用高，且存在有机物焚烧烟气的二次污染问题。在日本，污泥焚烧处置量已经占污泥处置总量的 60% 以上，欧盟的污泥焚烧处置比例也在 10% 以上。在国内，由于基建投资和运行成本高，焚烧烟气需进一步处理等原因，污泥焚烧尚未得到广泛应用<sup>[2]</sup>。

### (4) 污泥堆肥

20 世纪 80 年代，日本以及欧美一些国家相继研究开发出封闭式发酵系统，以机械方式进料、通风和排料。虽然其设备投资较高，但具有自动化程度高、处理量大、污泥处理后质量稳定、容易有效利用，而且可以有效控制臭气和其他污染环境的因素等优点<sup>[2]</sup>。堆肥化污泥主要作为农业或林业用肥料，但由于污泥中含有有毒有害物质，对无污染食品的需求限制了这一处置方式的应用。

虽然在国外将污泥堆肥处理制成复合肥的技术已经成熟，但由于投资回报较低和运营经验的缺乏，国内的污泥堆肥产业化还面临很多困难。

### (5) 海洋倾倒

海洋倾倒操作简单，对于沿海城市而言处理费用低。但随着环境意识的加强，污泥海洋倾倒对生态环境可能造成的影响得到人们越来越多的关注<sup>[2]</sup>。美国在 1988 年禁止污泥海洋倾倒，中国也在 1994 年初签署了 3 项国际协议，承诺 1994 年 2 月 20 日起不再向海洋倾倒污泥<sup>[2]</sup>。今后，海洋倾倒作为一种污泥处置方式将很快被取代。

此外，虽然近年来国内外发展了一些新的污泥资源化处置技术，如将污泥制成建筑材料、土壤改良剂、替代能源等。但由于污泥的资源化利用受到所能消化污泥量的能力、产品的市场需求量以及公众对其的心理接受程度等因素的影响，前景并不乐观<sup>[11]</sup>。

1998 年世界主要国家污泥产量和处置状况见表 1.2。

表 1.2 1998 年世界主要国家污泥产量和处置状况 [2]

Table 1.2 Production and disposal methods of sludge in cited countries in 1998

国家	干污泥产量 ( $\times 10^3$ t 固体/a)	处置方法 (%)			
		卫生填埋	土地利用	焚烧	其它
奥地利	320	56	13	31	0
比利时	75	56	31	9	4
丹麦	130	33	37	28	2
法国	700	50	50	0	0
德国	2500	63	25	12	0
希腊	15	97	3	0	0
爱尔兰	24	18	28	0	54
意大利	800	55	34	11	0
卢森堡	15	18	81	0	1
荷兰	282	53	44	3	0
葡萄牙	200	13	80	0	7
西班牙	280	50	10	10	30
瑞典	180	55	45	0	0
瑞士	215	30	50	20	0
英国 (1991)	1107	8	55	7	30
美国	6900	17	41	22	20
日本	171	35	9	55	1

从表 1.2 可以看出, 卫生填埋、土地利用以及焚烧处置是国际上应用最广泛的污泥处置方法。日本、丹麦等国家受国土面积的限制, 倾向于采用焚烧处置技术。大多数国家的污泥处置以卫生填埋和土地利用为主, 方案的选择很大程度上取决于各国相关法律法规的限制, 同时也与该国的农业结构有关。

### 1.1.2 国内污泥处理处置面临的问题

无论是在研究开发还是工程应用上, 我国污泥处理处置技术均远远落后于发达国家, 无法满足国内污水处理厂处理剩余污泥的需要。在全国现有污水处理设施中, 有污泥稳定处理设施的不到 1/4, 处理工艺和配套设备较为完善的不到 1/10<sup>[3]</sup>。虽然污水得到一定程度的处理, 但产生的剩余污泥没有得到妥善的处理处置。由于污泥处理处置工艺复杂、建设费用高昂, 不少污水处理厂往往将其作为二期工程实施, 但往往由于资金、技术等多方面原因, 一期工程建成投运多年后, 污泥处理处置设施还无法得到落实, 运行过程中产生的剩余污泥不得不直接排放。除个别城市采取卫生填埋、堆肥等方式对少量污泥进行了处置, 大多数城市的污泥以堆存为主, 甚

至随意排放，造成严重的二次污染<sup>[12]</sup>。

## 1.2 污泥减量及其研究进展

污泥减量化是在 20 世纪 90 年代提出对剩余污泥处理处置的新概念<sup>[13]</sup>。与传统污泥处理中的污泥减容、减量不同，传统污泥的处理中包括污泥的脱水和稳定化，污泥的体积和所含的有机物虽然也得到减少，但其目的归根到底是为后续的最终处置创造条件，可以看作是污泥最终处置前的预处理；而减量化是在现有的活性污泥处理系统的基础上，通过物理、化学、生物等手段降低污泥的产率，减少整个活性污泥系统向外排放的生物量。经过处理后，避免了对减量部分污泥的最终处置，因此污泥减量化可以视作是污泥处理与处置过程的集成。在污泥采用传统处置方法之前，必须先经过浓缩脱水以方便污泥的运输，减小容积。而实施污泥减量化工艺可以绕过此类技术瓶颈，技术和经济上均优于传统污泥处理处置方法。

污水处理从某种角度来说也是一种生产过程，即以污水作为生产原料，最终产出达到水质标准的出水，这种生产过程中产生的污染物就是剩余污泥因此可以运用清洁生产理念，对污泥管理采取“源头治理”，要求在生产过程中产生尽可能少的污染物质<sup>[14]</sup>。在这一理念下，应首先遵循减量化的原则，把污泥减量化作为污泥处理处置过程的重点，以污泥资源化和传统的最终处置手段作为补充。

我国对城市污水处理厂污泥处理起步较晚，早期采用的污泥处理技术和设备几乎全部从发达国家引进。近年来，国内污泥处理技术及专用设备有了较大发展，但仍然存在基建投资大、负荷低、运行管理难度大等问题，造成设备闲置，难以达到预期的处理效果。综上所述，为保证经济建设与环境保护相协调，在各地加快污水处理设施建设的同时，有必要对现有的污泥处理处置模式进行改进。因此，通过实验研究将技术可行、经济合理、管理运行方便的污泥减量技术逐步推向应用，在我国的城市污水处理领域具有重要意义。

### 1.2.1 污泥减量的理论基础

#### 1) 污泥减量实现途径

在污水生化处理系统中，污泥产量与微生物对基质进行分解进而合成生物体的作用、自身分解作用及微型动物对细菌的捕食作用有关。其中，合成作用使生化系统生物量增加，自身分解和捕食作用使生物量减少。由此可见，污泥减量从原理上



可以分为以下三类：

- 一、通过代谢解偶联，降低微生物的合成速率；
- 二、通过强化隐性生长，提高微生物的自身降解速率；
- 三、增强微型动物对细菌的捕食。

## 2) 代谢解偶联

为了降低微生物的合成速率，可以通过从物质和能量两方面对微生物的合成进行抑制。在生化处理系统中，限制微生物自身合成所需物质的进入可以降低污泥产量，但这种做法违背污水生化处理的根本目的，因此在技术上不具有可行性。

从能量上抑制微生物合成，即通过代谢解偶联，使微生物分解基质获得的能量无法用于自身的合成。

在活性污泥生化处理系统中，微生物通过新陈代谢对基质进行降解，在形成分解产物二氧化碳和水的同时获得能量，利用基质完成细胞的生长和复制，这一过程包括分解代谢和合成代谢。正常情况下，微生物的分解代谢和合成代谢由三磷酸腺苷（ATP）和二磷酸腺苷（ADP）之间的转化而相互联系，见图 1.1 所示。ATP 是能量和磷酸基团的载体，起到分解代谢和合成代谢之间偶联纽带的作用。1961 年 Mitchell 提出化学渗透偶联说，认为底物作为电子供体，经过一系列的电子传递过程，造成细胞内膜的细胞质侧和基质侧的质子浓度梯度，这种质子浓度的跨膜梯度积蓄了电子传递过程所释放的能量，成为 ADP 和无机磷酸合成 ATP 的推动力<sup>[15]</sup>。

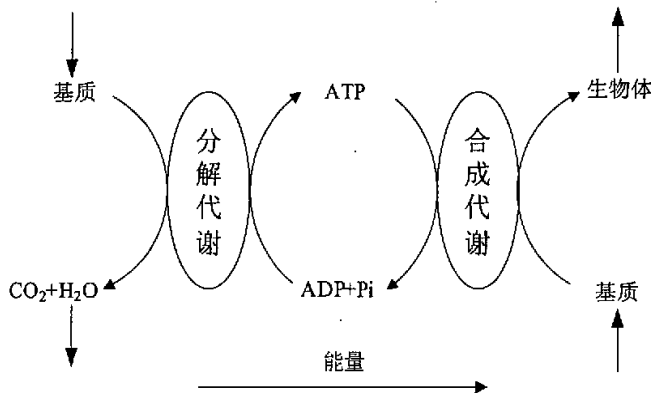


图 1.1 分解代谢与合成代谢偶联示意图

Fig. 1.1 Coupling of decompose and compose metabolism

一般情况下，微生物的增长量与分解代谢产生能量成正比，分解代谢产生的能

量越多,用于合成的部分就越多,微生物的增长速率也越快。但在某些情况下,如存在质子载体、重金属、异常温度和好氧-厌氧交替循环时,呼吸作用释放的能量大大超过 ATP 产量,即发生了分解代谢和合成代谢的解偶联。Russel 和 Cook 据此把代谢解偶联定义为:化学渗透氧化磷酸化作用不能产生以 ATP 形式的最大理论能量,即解偶联的氧化磷酸化作用<sup>[16]</sup>。

Russel 和 Cook 的研究结果表明,在代谢解偶联的条件下,即使污泥量不增加,微生物利用基质的速度为按指数生长微生物的 3 倍左右<sup>[16]</sup>。这表明微生物能通过消耗膜电势、ATP 水解和无效循环达到其胞内能量的消耗。在解偶联的条件下,分解代谢产生的能量用于驱动无效循环,对基质的去除率并无大的影响。

可能发生微生物代谢解偶联的情况有:(1)存在影响 ATP 合成的物质;(2)存在过剩能量;(3)非稳态生长;(4)在不适宜的温度下生长。可以通过解偶联技术的应用,通过投加解偶联剂、提供高  $S_0/X_0$  条件、采用 OSA 厌氧-好氧交替工艺等方式,人为创造相应的代谢解偶联条件,使微生物在保持正常分解基质的同时,降低合成速率,从而起到污泥减量的作用。

### 3) 强化隐性生长

在生化处理中,微生物对污水中有机碳的新陈代谢过程使其部分转化为无机物质,部分转化为新的有机生物体。当微生物细胞溶解时,其中的有机细胞物质溶解于水中,形成可被细胞重新利用的自底基质(autochthonous substrate)。当微生物以自底基质作为生长底物重新新陈代谢过程时,总的污泥产量减少。由于很难与微生物对污水中原有基质的利用相区分,微生物利用自底基质的生长被称为隐性生长(cryptic growth)<sup>[17]</sup>。

隐性生长包括细胞溶解和微生物对自底基质的利用两个步骤。微生物细胞壁为半刚性的结构,由缩氨酸链交联的多糖构成,起到保护胞内物质的作用<sup>[18]</sup>,使得微生物细胞本身的生物降解变得非常困难。因此细胞溶解是微生物隐性生长过程的控制步骤。

目前人为促进细胞的溶解,主要依靠一些物理、化学及生物的污泥破解技术。在污泥破解过程中,微生物体外多糖类物质被溶解,细胞壁破裂从而释放出胞内物质,同时也把高分子难降解有机物转化为低分子易降解有机物,为微生物细胞的生物降解创造了条件,使隐性生长得到强化,从而起到污泥减量的效果。

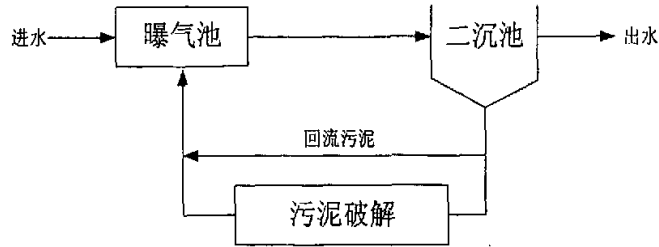


图 1.2 强化隐性生长污泥减量工艺示意图

Fig. 1.2 Sketch map of enhanced cryptic growth for sludge reduction

常用的强化隐性生长污泥减量工艺见图 1.2 所示，部分回流污泥经过污泥破解后回流至曝气池，利用曝气池中的活性污泥对破解污泥中的大部分有机物进行生物降解，理论上可以通过控制污泥破解效果，使单位时间内系统污泥减少量与增长量相等，达到活性污泥系统的零污泥排放。

#### 4) 生物捕食

污水为微生物提供了理想的生存和繁殖环境，在污水中存在由各种微生物组成的复杂食物链和生态系统。能量在食物链中，由低层向高层的原生动物和后生动物传递。根据生态学原理，食物链越长，该传递过程的能量损失越大，而生物的产生量越小<sup>[1]</sup>。因此，促进捕食细菌的微生物生长，增加活性污泥系统中微生物食物链的长度，是减少污泥产量的有效方法。

在常规活性污泥法中，生物处理在一个曝气池中进行，原生动物和后生动物的存在抑制了分散细菌的生长。但由于结团细菌或成膜细菌不容易被捕食，对其生长有利。Ghyooy 等人采用两段法工艺对生物捕食作用进行强化<sup>[19]</sup>。第一阶段为分散细菌培养阶段，促进分散细菌生长的同时达到对污水中有机物的降解。第一阶段污泥负荷较高，且水力停留时间的设置应避免冲走分散细菌，同时防止菌胶团的形成。第二阶段为捕食阶段，促进原生动物和后生动物的生长，利用它们对细菌的吞食达到污泥减量的目的。

### 1.2.2 污泥破解技术在污泥减量中的应用

在强化隐性生长污泥减量过程的关键是采用合适的污泥破解技术，从而获得理想的污泥破解效果，为此人们应用物理、化学及生物破解机理，研究开发了各种污泥破解技术。

#### 1) 物理污泥破解

### (1) 加热法

热处理是一种高效污泥污泥破解技术。在 45~65℃时, 细胞膜破裂, rRNA 被破坏; 50~70℃时 DNA 被破坏; 65~90℃时细胞壁被破坏; 70~95℃时蛋白质变性。从 80℃升温至 100℃时, TOC 和多糖的释放量增加, 而蛋白质的量减少。将细胞在加热条件下释放的物质分为两类: 低分子量的 C<sub>2</sub>~C<sub>3</sub> 羧酸碎片和其它溶解的有机碳, 前者可以被生物迅速利用, 而后的性质类似于腐殖质, 生物降解性较差。

Canales 等在膜生物反应器处理生活污水的小试研究中增加加热装置, 发现当污泥经过 3 小时的 90℃加热处理后, 大部分细胞死亡并溶解, 使污泥产量减少了 60%, 污泥产率为 0.17kgMLSS/kgCOD<sup>[20]</sup>。

### (2) 机械法

机械破解污泥方法主要是根据细胞壁破解所需的能量提供机械压力使固体变形, 只要这种变形力超过了微生物细胞壁所能承受的限度, 细胞就会发生破解。机械破解污泥法一般包括: 转动球磨法、高压喷射法和超声波法等。

转动球磨法破解污泥主要是利用装置内部的珠子与污泥相互碰撞、摩擦破坏细胞壁。Muller 等人研究了转动球磨法对破解细胞的影响。研究表明, 当能量输出为 10000 kJ/kgSS 时, COD 的溶出率为 90% 以上<sup>[21]</sup>。

高压喷射法的一般步骤是利用高压泵将污泥加压后经过直径很小的喷嘴高速喷射到一平板上, 强大的冲击力可以导致污泥破解<sup>[11]</sup>。

超声波法是指 25~30kHz 超声波通过交替的压缩和扩张作用产生空穴, 微气泡破裂的瞬间产生短暂的强压力脉冲将微生物的细菌壁破解<sup>[22]</sup>。

## 2) 化学污泥破解

### (1) 热化学法

热化学法是指在一定的温度下将强酸或强碱加入到污泥处理系统中, 强酸或强碱使细胞内的物质泄出。单纯的热处理污泥法需要较高的温度才能得到满意的效果, 而热化学法一般在较低温度下就可取得很好的破解效果。

在相同 pH 条件下, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的污泥破解效果优于 HCl, NaOH 的效果优于 KOH; 在改变相同 pH 条件下, 可能由于碱对细胞的磷脂双分子层的溶解优于酸的原因, 碱处理的效果好于酸<sup>[23]</sup>。

Tanaka 等人研究了在厌氧消化前利用热碱法处理污泥的方法。结果表明: 在

130℃温度下, NaOH 的投加量为 0.3gNaOH/gVSS, 剩余污泥的溶解率达到 45%, 水解产物中碳水化合物占 90%, 营养物质占 61%<sup>[24]</sup>。

### (2) 臭氧氧化法

臭氧氧化法是利用臭氧的强氧化性来达到污泥破解的目的, 与其他污泥减量方法相比具有效率高、能耗低的特点, 实现污水处理厂污泥零排放时的总费用仅为传统污泥处理处置工艺(污泥卫生填埋处置)的47%<sup>[25]</sup>。本文将在后面的章节对臭氧氧化污泥减量技术进行详细介绍。

### (3) 氯气氧化法

利用氯气对污泥进行减量的基本原理与臭氧相同, 利用其氧化性对细胞进行氧化, 促进细胞溶解。在消毒中的应用经验表明, 氯气氧化的运行成本只有臭氧氧化的 10%左右。Saby 等人在氯的投加量为 0.066 gCl<sub>2</sub>/gMLSS, 接触时间为 1—10 min 条件下处理污泥, 通过 35d 的连续试验, 发现由于氯气的氧化, 曝气池中的 MLSS 在 TS 中的比例略有降低(降低 5%—10%左右), 污泥絮体平均直径由 15μm 降低到 3μm 左右, 而且粒径分布更集中, 氯化后污泥减量 65%左右。在曝气池中, 即使没有彻底溶解, 那些细胞壁受到氯化影响的细胞也更容易发生水解<sup>[26]</sup>。

虽然从运行成本角度上看, 氯气氧化优于臭氧氧化工艺, 但由于氯气氧化能力低于臭氧, 所以氯气的投加量是臭氧的 7~13 倍。此外, 氯化过程中可能生成三氯甲烷(THMs)等具有危害性的副产物, 使得该工艺的工业化应用难度较大<sup>[1]</sup>。

## 3) 生物污泥破解

生物污泥破解技术, 指投加能分泌胞外酶的细菌, 也可以直接投加酶制剂或抗菌素对微生物进行污泥破解<sup>[1]</sup>。

酶一方面能够溶解细胞, 同时也能使高分子难降解有机物转化为低分子易降解有机物, 更有利于微生物利用自底基质。投加的细菌可以从污泥消化池中选取, 也可以考虑溶菌酶、特殊的噬菌体及能分泌溶菌物质的真菌。

## 1.2.3 污泥破解技术的其它作用

除了强化隐性生长, 达到污泥减量的目的, 在特定的活性污泥系统中应用污泥破解技术, 还可以对生化系统运行起到多方面的积极作用:

### 1) 稳定化

应用污泥破解技术作为污泥稳定化的预处理, 对污泥有机组分的溶解, 缩短污

泥稳定化时间，提高稳定化过程中对污泥的降解程度<sup>[9, 21, 25, 27]</sup>。

## 2) 改善污泥沉降性能

应用污泥破解技术，通过破碎污泥絮体，溶出胞内物质，达到减小沉淀污泥体积、改善沉降性能的目的<sup>[28]</sup>。

## 3) 提供反硝化碳源

由于反硝化过程需要较高的 C/N 比，为了使之顺利进行，往往需要投加外加碳源。经过污泥破解处理后的回流污泥中含有大量可溶性有机碳，可作为反硝化过程的碳源，由此可节省污水处理系统的运行成本<sup>[29, 30]</sup>。

## 4) 提高 N、P 元素的利用率

原水中如果缺乏 N、P 元素，为维持活性污泥系统的正常运行，需要外加 N、P 元素。另一方面，系统排出的剩余污泥中包含的 N、P 不能得到进一步利用，反而可能在后续的处置过程中造成二次污染。

污泥经过污泥破解处理，污泥液相中的 N、P 浓度提高，回流至曝气池后的部分 N、P 营养元素可以得到充分利用<sup>[21]</sup>。

污泥破解技术能够从源头上减少生物固体量，而且不需要复杂的污泥后处理设备，具有广阔的应用前景。但各种污泥破解技术也还存在各自的不足，需要从技术上可行、经济上合理、便于运行管理的原则出发，进一步加以改进。

对于利用污泥破解技术进行污泥减量的研究今后将集中在降低污泥处理成本，提高细胞破解效率，在保证出水水质的前提下，尽可能提高污泥的破解率。

## 1.3 臭氧氧化污泥减量技术

### 1.3.1 臭氧性质及氧化反应机理

#### 1) 臭氧性质

##### (1) 基本性质

臭氧分子式为  $O_3$ ，由一个氧分子携带一个氧原子组成，是氧气的同素异型体。

在常温常压下，较低浓度臭氧为无色气体。当浓度达到 15% 时呈现出浅蓝色；有类似鱼腥的臭味；臭氧可溶于水，极不稳定，容易分解为氧气，具有很强的氧化性，是目前已知的最强的氧化剂之一。臭氧是氧的三原子同素异形体，其三个原子呈三角形排列，具有如图 1.3 所示的四种结构，均有共振现象，尤以前二者最多<sup>[6]</sup>。臭氧与氧气的主要性质比较见表 1.3，臭氧的主要物理性质见表 1.4。

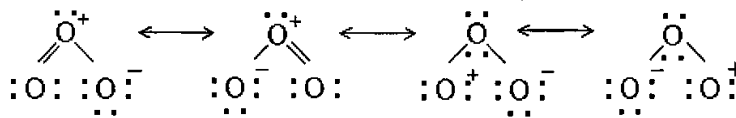


图 1.3 臭氧共振杂化分子的四种典型形式

Fig. 1.3 Four typical forms of ozone molecule

表 1.3 臭氧与氧气的性质比较<sup>[6]</sup>

Table 1.3 Comparison of characteristics of ozone with oxygen

分子式	分子量	气味	颜色	稳定性
$O_2$	32	无	无	稳定
$O_3$	48	鱼腥味	淡蓝色	易分解

表 1.4 臭氧的主要物理性质<sup>[6]</sup>

Table1.4 Physical characteristics of ozone

项目	数值	项目	数值
分子量	47.99828	黏度 (液态) (Mpa·s) (90.2K)	1.56
熔点/°C	-192.7±0.2	表面张力/ (Mn/m) (77.2K)	43.8
沸点/°C	-111.9±0.3	表面张力/ (Mn/m) (90.2K)	38.4
临界状态(温度)/°C	-12.1±0.1	等张比容 (90.2K)	75.7
临界状态 (压力) /Mpa	5.46	介电常数 (液态, 90.2K) (F/m)	4.79
临界状态 (体积) / (cm <sup>3</sup> /mol)	147.1	偶极距/[C·m(D)]	1.84×10 <sup>0.55</sup>
临界状态 (密度) (kg/m <sup>3</sup> )	0.437×10 <sup>3</sup>	比热容 (液态, 90~ 150K) (F/m)	1.778+0.0059(T-90)
密度 (气态) (0/°C, 0.1Mpa) / (kg/m <sup>3</sup> )	2.144	摩尔气化热 (161.1K)	14277
密度 (液态) (90K) (kg/m <sup>3</sup> )	1.571×10 <sup>3</sup>	摩尔气化热 (90K)	15282
密度 (固态) (77.4K) (kg/m <sup>3</sup> )	1.728×10 <sup>3</sup>	摩尔生成热 (kJ/mol)	-144
黏度 (液态) (Mpa·s) (77.6K)	4.17		

(2) 溶解度

臭氧可溶于水，常温常压下臭氧在水中的溶解度比氧高 13 倍，比空气高 25 倍，20°C 时臭氧在水中的浓度与在气相中的平衡浓度之比为 0.285。

臭氧在水中的溶解度主要取决于温度和气相分压，同时受气相总压的影响。在标准压力下，臭氧在水中的溶解度见表 1.5。

表 1.5 臭氧在水中的溶解度<sup>[6]</sup>

Table1.5 Solubility of ozone in water

温度 (°C)	0	10	20	30	50	60
溶解度(mLO <sub>3</sub> /L 水)	17.4	14.6	9.2	4.7	0.4	0

(3) 稳定性

臭氧不稳定，常压下可自行分解为氧气，在常温大气中半衰期为 16min。臭氧



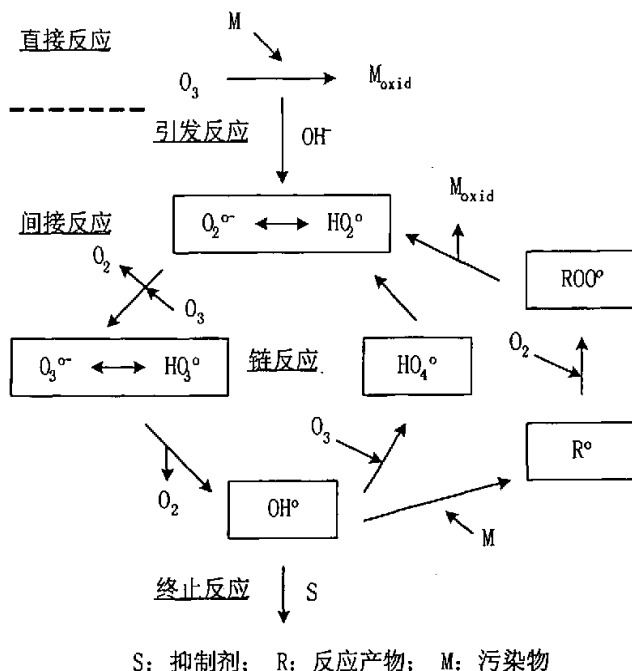


图 1.4 臭氧氧化的直接和间接反应机理

Fig. 1.4 Direct and indirect reaction mechanism of ozonation

(1) 间接反应

间接氧化反应路径为自由基型反应，首先臭氧的分解形成羟基自由基为主的一系列次生氧化剂，链引发剂如  $\text{OH}^-$  等会加速此步反应，而后羟基自由基无选择性地与溶解物发生快速反应 ( $k=10^8\sim 10^{10}\text{L/mol}\cdot\text{s}$ )。在臭氧分解生成羟基自由基  $\text{OH}\cdot$  后， $\text{OH}\cdot$  可与有机物发生以下三种反应，从而达到降解有机物的目的。

电子转移反应：夺取有机物上的电子，自身还原为  $\text{OH}^-$ ；

抽氢反应：从有机物的不同取代基上抽取 H，使有机物变为有机物自由基，自身转变为水；

$\text{OH}\cdot$  加成反应： $\text{OH}\cdot$  加成到烯烃或芳香族碳氢化合物的双键上，形成  $\text{OH}^-$  在  $\alpha$  位碳原子上的 C 原子中心自由基。

(2) 臭氧直接氧化

臭氧分子具有偶极性、亲核性和亲电性，这三种性质决定了臭氧直接氧化有机物的反应机理。

环加成反应：臭氧的偶极性导致偶极加成到有机物的不饱和键上，形成初级臭

氧化物。在质子化溶剂（如水溶液中），初级臭氧化物分解为醛、酮等羰基化合物和两性离子，两性离子又可快速转化为羟基-过氧基态，并最终分解为羰基化合物及过氧化氢。

亲核反应：在缺电子位上尤其是带吸电子基的羰位上，容易发生亲核反应。亲核反应也可以通过氧原子的转移来实现。

亲电反应：在一些芳香族化合物电子云密度较高的位置上，容易发生亲电反应。给电子基（如—OH、—NH<sub>2</sub>）的芳香取代物的邻位及对位碳原子上电子云密度很高，与臭氧反应速度较快。而带吸电子基（如—COOH、—NO<sub>2</sub>）的芳香取代物与臭氧反应速度较慢。给电子基 D（如酚、苯胺）的芳香族化合物与臭氧很容易发生亲电反应，形成邻位或对位羟基化产物，这些中间产物进一步氧化后形成醌型化合物以及羰基和羧基的脂肪族化合物。

由此可见，臭氧直接氧化反应有选择性，主要局限于和不饱和芳香化合物、不饱和脂肪族化合物及一些特殊的官能团进行反应。

臭氧氧化不饱和、未被取代的芳香族化合物时，反应速率大小顺序为：简单烯烃>葱>菲>萘>苯；氧化苯系物的反应速率大小顺序为：六甲基苯>1, 2, 3-三甲基苯>二甲苯>甲苯>苯>卤代苯>苄基苯>苯亚甲基氯>三氯甲苯<sup>[6]</sup>。

在自由基反应被抑制的情况下，如水中没有自由基引发剂，或者存在很高浓度的自由基抑制剂时，臭氧直接反应成为主要氧化途径。

臭氧可以氧化许多无机物和有机物，大多为二级反应，各物质的反应速率差别很大。表 1.7 列出了部分有机物与臭氧在水中的反应速率常数。

表 1.7 部分有机物与臭氧在水中的反应速率常数

Table 1.7 Reaction rate constant of typical organic compounds with ozone in water

有机物	浓度 Mmol/L	pH	K L/(mol·s)	有机物	浓度 Mmol/L	pH	K L/(mol·s)
甲醇	600	2~6	0.024	乙酸	1000	2.5	<3×10 <sup>-5</sup>
乙醇	660	2	0.37	甲酸	1~20	3.75	0~10
苯酚	0.004~0.04	2	1.3×10 <sup>3</sup>	4-氯苯酚	0.1~0.5	1	600
马来酸	0.1~0.7	2	~10 <sup>3</sup>	萘	0.002~0.14	2	3000±600
硝基苯	5~10	2	0.09	叔丁醇	600	2,6	~0.003
甲苯	0.4~4	1.7	14	正丙醇	6~60	2	0.37±0.04

### 1.3.2 臭氧氧化污泥减量原理

如前文所述，臭氧氧化污泥减量技术是污泥破解技术的一种，属于强化隐性生长的范畴。臭氧氧化污泥减量系统由两个子系统组成：污泥臭氧氧化系统和活性污泥生化处理系统，见图1.5所示。

常规的活性污泥系统中，曝气池中的活性污泥对进水中的有机物——外加基质作为微生物的营养来源，将其转化为二氧化碳、水和生物物质，新增的生物物质构成了生化处理产生的剩余污泥。污泥的产生和转化过程在图1.5中用实线表示。

将污泥臭氧破解系统与活性污泥系统结合后，部分污泥进入污泥臭氧破解系统。在臭氧氧化过程中，污泥部分被无机化，部分固相中有机物溶解进入液相。臭氧氧化污泥被转化成为可以在一定程度上被微生物利用的自底基质，将自底基质回流至曝气池。自底基质中的可生化部分在活性污泥的作用下被矿化，在此过程中也有新增的生物物质生成。污泥产生和转化过程在活性污泥系统基础上增加的部分在图1.5中用虚线表示。

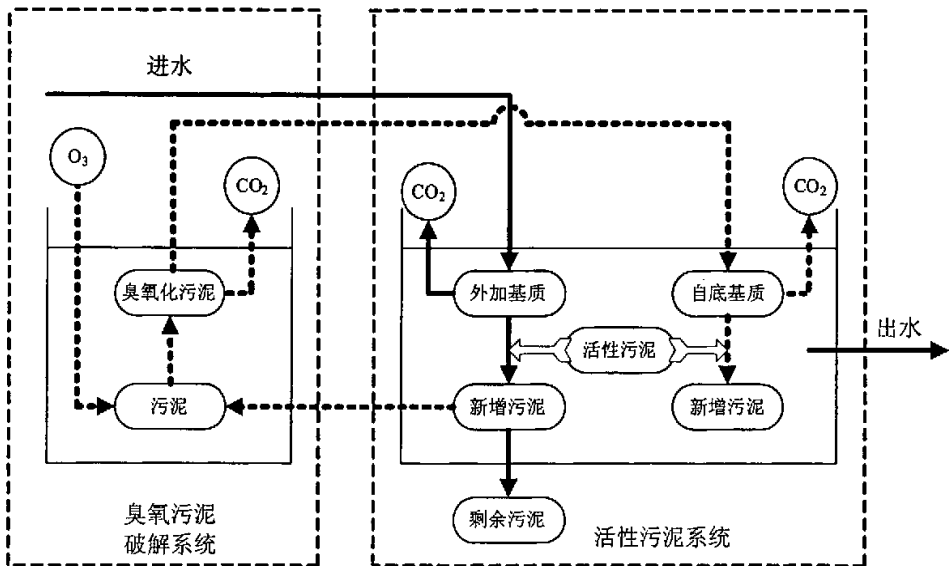


图 1.5 臭氧氧化污泥减量系统示意图

Fig. 1.5 Sketch map of ozonation sludge reduction system

系统运行过程中污泥的增长量包括以下三部分：

- 1) 利用外加基质的增长量
- 2) 以臭氧化污泥中液相有机物作为基质的增长量

3) 以臭氧化污泥中固相可生化有机物作为基质的增长量

系统运行过程中污泥的减少量包括以下二部分:

1) 污泥臭氧破解过程中污泥固相的释放量, 为臭氧完全矿化和释放后溶解于液相的总和

2) 臭氧化污泥中固相有机物的生物降解部分

当臭氧化污泥减量系统无剩余污泥排放时, 单位时间内系统中污泥减少量与新增量应该相等。质量平衡可以用下式表示:

$$\Delta B_a + \Delta B_b + x \cdot \varepsilon(1-\eta)B_0 = \eta B_0 + \varepsilon \cdot (1-\eta)B_0 \quad (1.1)$$

式中:  $\Delta B_a$ ——利用外加基质的污泥增长量, gSS/d;

$\Delta B_b$ ——利用臭氧化污泥中液相有机物的污泥增长量 gSS/d;

$B_0$ ——臭氧化污泥量, gSS/d;

$\eta$ ——臭氧氧化过程污泥固相的释放率;

$\varepsilon$ ——臭氧化污泥中固相的可生物降解率;

$x$ ——利用臭氧化污泥中固相可生化有机物作为基质的比增长率

将式 7-1 中臭氧化污泥固相可降解部分的生物降解量, 与其作为基质引起的增长量相统一, 令  $\sigma = \varepsilon(1-x)(1-\eta)$ , 则参数  $\sigma$  可以表示在生物降解过程中, 臭氧化污泥固相可降解部分的表现减少率, 式 1.1 简化为:

$$\Delta B_a + \Delta B_b = \eta B_0 + \sigma B_0 \quad (1.2)$$

另外, 有  $B_0 = B \cdot n$ ,

式中:  $B$ ——活性污泥系统中污泥总量, gSS;

$n$ ——污泥臭氧化频率,  $d^{-1}$

$$\text{式 1.2 可化为: } \Delta B_a + \Delta B_b = (\eta + \sigma)n \cdot B, \text{ 即 } \frac{\Delta B_a + \Delta B_b}{B} = (\eta + \sigma)n \quad (1.3)$$

式中, 污泥臭氧化频率  $n$  为污泥臭氧破解子系统与活性污泥系统子系统之间的关联因子,  $(\eta + \sigma)$  体现污泥臭氧破解子系统破解效果对整个系统污泥产量的影响,

$$\frac{\Delta B_a + \Delta B_b}{B}$$

体现活性污泥系统子系统运行条件对整个系统污泥产量的影响。

### 1.3.3 臭氧氧化污泥减量技术研究现状

日本在 90 年代初开始了利用臭氧氧化技术进行污泥减量的研究。1994 年日本的 Yasui 等人正式提出了臭氧氧化污泥减量工艺,而后进行了从小试至工业化规模处理不同废水的一系列工艺可行性研究,在出水水质没有显著恶化的前提下,该工艺能做到污泥的零排放。在持续 10 个月的工业化规模处理制药废水的实验中,在 550kg/d 的 BOD 负荷下,臭氧投加量为 0.015kg/kgSS 时,通过臭氧氧化和生化处理,臭氧氧化处理的污泥中约 1/3 可以被矿化,臭氧处理污泥量达到预计剩余污泥量的 3.3 倍时,活性污泥系统无剩余污泥排放。由于零污泥排放,进水中所含的部分无机固体在反应器内累积,污泥中有机物比例在运行期间从 85%降至 75%,从而使得污泥的 SVI 值较传统的活性污泥法低。此外,曝气池污泥活性没有明显下降,没有发现惰性有机固体的积累。受污泥破解后部分难生物降解有机物溶解的影响,出水 TOC 比常规活性污泥法略高。可行性研究表明该工艺不仅在技术上可行,而且运行成本仅为传统污泥处理处置工艺(污泥卫生填埋处置)的 47%<sup>[33]</sup>。

在此研究基础上,Sakai将此技术应用于日本的Shima污水处理厂450m<sup>3</sup>/d的城市污水活性污泥处理系统中<sup>[34]</sup>。臭氧投加量为0.034kg/kgSS时,处理污泥量为预计剩余污泥量的4倍时,可做到剩余污泥的完全减量。经过五个月无剩余污泥排放的运行,进水中30%的无机物在污泥中积累,但没有观察到惰性有机物的积累。出水水质除SS比未经臭氧处理时高2-15mg/L,其余指标均无明显变化。

Saktaywin等人在AO工艺中增加了臭氧破解污泥和磷回收工序<sup>[35]</sup>。当臭氧投量为30 mgO<sub>3</sub>/gSS时,污泥中30%的有机物溶出,其余70%失活。污泥中大约30%的磷在臭氧作用下以磷酸二氢根形态与有机物一同溶出。研究结果表明该工艺可以达到良好的污泥减量效果,并且通过结晶回收除去水中的磷。

Weemaes等人在对污泥的臭氧破解处理中发现,当臭氧投加量为0.2gO<sub>3</sub>/gCOD时,污泥中67%的固体有机组分发生转化,其中29%溶出,38%直接被矿化<sup>[25]</sup>。

Cui等人将AO工艺与臭氧破解污泥技术相结合,当臭氧投加量为1.2gO<sub>3</sub>/gMLVSS时,63.2%的固体有机组分溶出,12.7%直接被矿化。在AO的反硝化过程中,臭氧氧化污泥中24-41%的COD可以作为反硝化碳源被利用<sup>[29]</sup>。

Song等人将膜生物反应器与臭氧破解污泥技术相结合,当臭氧投加量为0.1gO<sub>3</sub>/gSS时,仅对每天产生的剩余污泥进行臭氧处理,就可以达到零污泥排放的效果。

除了污泥减量, 臭氧处理不会对原反应器的有机物去除和脱氮除磷效率带来不利影响, 无机物在反应器中的累积现象不明显, 实验过程中出水水质始终保持良好<sup>[30]</sup>。

Muller等人将各种不同机械法与臭氧氧化法等污泥破解技术进行了比较, 发现臭氧氧化法能够达到最好的污泥破解效果。在臭氧投加量达到 $0.5\text{gO}_3/\text{gVSS}$ 时, 污泥中分别有60%有机物, 64%多糖类物质和90%蛋白质溶出<sup>[21]</sup>。

在Egemen等人的研究中, 对污泥进行臭氧间断处理, 发现当停止臭氧通入的时间段内, 污泥中SCOD依然上升, 说明臭氧反应仍在进行。这说明臭氧传质速率较快, 破解过程主要受反应步骤的速率控制<sup>[36]</sup>。

国内在臭氧氧化污泥减量技术方面的研究起步较晚, 目前开展这方面研究的报道较少, 也没有工程应用的实例。王琳等人对臭氧氧化处理前后污泥的组分、性质方面进行了研究。在臭氧投量 $0.1\text{gO}_3/\text{gSS}$ , 臭氧浓度为 $16.8\text{mg/L}$ 时, 污泥中溶解性COD从 $256\text{mg/L}$ 增至 $2126\text{mg/L}$ , SV和SVI相当于氧化前的28.9%和58%。臭氧的最佳投量为 $0.1\text{gO}_3/\text{gSS}$ <sup>[37, 38, 39]</sup>。

### 1.3.4 臭氧氧化污泥减量技术的优势

#### 1) 破解效率高

Saktaywin 等人对臭氧氧化、超声、热处理和化学法等污泥破解技术的破解效果进行了比较<sup>[35]</sup>。研究发现, 当臭氧投加量为  $0.2\text{gO}_3/\text{gVS}$  时, 污泥固相有机碳的释放率为 40%; 利用超声和高压破解时, 污泥固相有机碳的释放率为 10%;  $90^\circ\text{C}$  和  $134^\circ\text{C}$  下热解 30min 时, 释放率分别为 15%和 30% ; 利用  $0.5\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液进行碱解时, 有机碳释放率为 55%。

为了提高各种污泥破解技术之间的可比性, Muller 等人提出比能耗的概念, 即破解一定量污泥的能量消耗 ( $\text{kJ/kgSS}$ )。另外提出污泥溶出率的概念, 即污泥破解后液相中 COD 在处理前总 COD 中所占的比例。进而对臭氧氧化、机械法和热处理法的破解效果进行进行了比较。在忽略机械摩擦与热辐射造成的能量损失, 并且假定臭氧利用率达到 100%。在此前提下, 当臭氧氧化的比能耗为  $4.5 \times 10^3 \text{kJ/kgSS}$  时, 污泥溶出率为 50%; 当热处理法的比能耗为  $10^4 \text{kJ/kgSS}$  时, 污泥溶出率为 32.5%; 移动式球形压榨机所能达到最高污泥溶出率为 37%, 此时比能耗为  $8 \times 10^4 \text{kJ/kgSS}$ ; 高压均质机所能达到最高污泥溶出率为 25%, 此时比能耗为  $1.8 \times 10^4 \text{kJ/kgSS}$ <sup>[21]</sup>。

由此可见, 臭氧氧化技术与其它污泥破解技术相比, 在相同的能量消耗条件下,

能够达到更高的污泥破解效率。

## 2) 不产生有害副产物

根据臭氧与有机物的反应机理,在污泥的臭氧氧化过程中,大分子有机物分解成为小分子有机物,一般不会产生对生化过程有不利影响的副产物。

相比之下,投加酸、碱进行污泥破解时,随着盐离子在污泥中不断积累,达到抑制浓度时会对污泥活性造成影响<sup>[21]</sup>。

氯化氧化法进行污泥破解的过程中,可能生成三氯甲烷(THMs)等具有危害性的含氯副产物,此类物质随出水排出,给接纳水体带来了二次污染的隐患<sup>[4]</sup>。

通过投加解偶联剂,达到污泥代谢解偶联是污泥减量的一条有效途径,但此类技术不可避免要遇到解偶联剂可能对环境存在影响的问题,目前这也是解偶联剂应用的主要限制因素。目前普遍认为在已研究开发的诸多解偶联剂中,四氯水杨酰苯胺(TCS)不会对环境造成不利影响,最为安全可靠,但其对环境的长效影响还有待深入研究。<sup>[40, 41, 42]</sup>

### 1.3.5 污泥臭氧破解的影响因素

运行成本过高是目前限制污泥臭氧破解技术应用的最大障碍<sup>[43]</sup>。从该技术的工艺原理入手,可以通过以下三方面降低运行成本:

一、通过技术经济评价,找到最佳的臭氧氧化污泥频率;

二、通过改善臭氧载气与污泥的混合条件,提高气液接触面面积,提高臭氧的利用率;

三、在消耗一定量臭氧的前提下,提升污泥破解的效果。

目前国内外对污泥臭氧破解影响因素的研究多从第三方面着手,主要研究不同臭氧投加量下污泥的破解效果,以及在同等臭氧投加量下改变处理条件时对破解效果的影响,找到合适的处理条件,降低技术运行成本。

#### 1) 臭氧投加量

臭氧投加量为污泥破解中实际消耗的臭氧量,为通入臭氧量与臭氧利用率的乘积。臭氧投加量被众多研究者认为是影响污泥减量效果的决定性因素。

当微生物受到的臭氧投加量低于致死量时,微生物能释放抗氧化酶或抗氧化剂以保护自身。其中,谷胱甘肽是其中比较有代表性的抗氧化剂,能够起到使微生物细胞保持还原状态的作用。这一现象使臭氧氧化的处理效果下降。另外,污泥中原

有的还原性物质也给臭氧造成了额外的消耗。因此，投入的臭氧须首先克服这部分抗氧化剂的作用，多余的部分才能与微生物体发生反应。Dziurla等根据实验，发现臭氧临界投加量，即能使污泥耗氧速率下降的最低臭氧比消耗浓度为0.9~13.6mg臭氧/g污泥COD。使总谷胱甘肽量降低的最低臭氧投加率接近10mg臭氧/g污泥COD<sup>[44]</sup>。Nishimura发现臭氧投加量超过40mg O<sub>3</sub>/gSS时，才能影响污泥的脱氢酶活性<sup>[45]</sup>。以上结论表明，污泥中微生物合成的抗氧化物质，对臭氧存在消耗，臭氧投加量必须高于这个阈值，才能保证对污泥的有效破解。

Saktaywin等人把固相有机物(PCOD)的释放率作为衡量污泥破解效率的指标，发现释放率在较低臭氧投加量下随投加量增加而线性增长，投加量达到0.15gO<sub>3</sub>/gSS后增长渐趋平缓，PCOD的最大释放率为80%左右<sup>[25]</sup>。

随着臭氧投加量的增加，污泥中固相有机物中易氧化部分首先释放，而难氧化部分的比例逐渐提高，使得固相PCOD的释放率增长速度趋缓，达到最大释放率时，剩余部分固相有机物与臭氧的反应速率极慢，投加的大部分臭氧因为自分解而消耗。

## 2) 臭氧浓度

Kamiya等人进行了污泥连续式臭氧破解与间歇式的效果对比<sup>[28]</sup>。结果表明：在同等臭氧投加量下，间歇式破解效果优于连续式，达到相同的破解效果时臭氧投量只需连续式的1/3。在其实验过程中，间歇式处理的时间较连续式短，因此在同等臭氧投加量下臭氧浓度达到32mgO<sub>3</sub>/L，远高于连续式的0.8~3.0 mgO<sub>3</sub>/L，因此破解效果的差异实际上体现了臭氧浓度的影响。

由于微生物自身能够释放谷胱甘肽等抗氧化剂，在臭氧浓度较低时，在同等臭氧投加量下处理时间较长，微生物所释放抗氧化物质的量也相对较多，使得与抗氧化剂反应而消耗的臭氧量增加。

Saktaywin的研究考察了臭氧浓度在20~90mgO<sub>3</sub>/L时，固相有机物释放率随臭氧投加量的变化情况<sup>[35]</sup>，发现不同臭氧浓度相同投加量下固相有机物释放率相近。就此认为在该浓度范围内，臭氧浓度与污泥破解效率无明显关联。

## 3) 污泥浓度

Egemen认为，原污泥液相中溶解性有机物会消耗部分臭氧，因此污泥浓度低时，直接用于污泥破解的臭氧在总投加量中所占比例较少<sup>[36]</sup>。由此推断，高污泥浓度对提高污泥破解效率有利。



Saktaywin的研究考察了初始污泥浓度在1200~4000mgSS/L时,固相有机物释放率随臭氧投加量的变化情况,发现不同初始浓度的污泥在相同投加量下固相有机物释放率相近。就此认为,在该浓度范围内初始污泥浓度与污泥破解效率无明显关联<sup>[35]</sup>。

污泥液相中有机物含量(SCOD)与污水处理厂出水水质有关,一般认为如果臭氧处理对象为二沉池回流污泥,则臭氧处理前液相有机物(SCOD)仅为固相有机物(PCOD)的1~2%<sup>[25]</sup>。换言之,污泥浓度发生变化时,被液相中溶解性有机物消耗的臭氧在总臭氧消耗量中所占比例一般都可以忽略,不会对污泥破解效率造成明显影响。

#### 4) 反应器结构

Egemen等进行了不同反应器柱高时的臭氧氧化处理<sup>[36]</sup>,发现采用高度为2~6英尺不等的反应器时,在相同的初始污泥浓度和臭氧投加量的条件下,不同高度的反应器处理后的SCOD相近,这证明臭氧的传质速率对破解效率影响不明显。

由此可见,臭氧氧化反应器的结构不同,可以影响臭氧载气与污泥的混合条件,从而影响臭氧的利用率。但如果不考虑臭氧的利用率,在一定的臭氧投加量下,反应器结构对破解效率影响不明显。

## 1.4 本论文研究内容、目标及技术路线

### 1.4.1 研究内容

本文的主要研究内容为:

1) 研究不同臭氧投加量、臭氧浓度、pH对臭氧破解效果的影响,以及处理后污泥的性状变化,分析不同处理条件对污泥破解效果的影响;

2) 通过投加自由基抑制剂叔丁醇,分析臭氧破解污泥的反应机理。在实验数据基础上,利用多元线性回归的方法,求出并验证以污泥破解效率为因变量的臭氧污泥减量系统动力学模型。

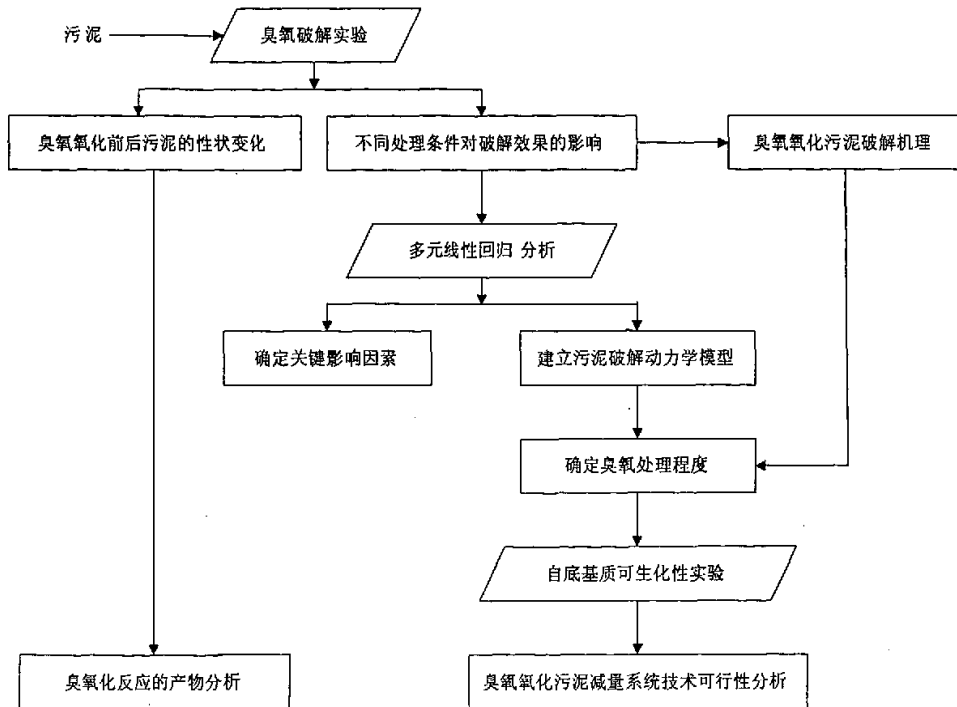
3) 以经过处理的污泥作为活性污泥的自底基质,通过实验考察其在活性污泥系统中的可生化性,对臭氧氧化污泥减量技术可行性进行分析。

### 1.4.2 研究目标

本论文主要对臭氧氧化污泥减量技术进行理论分析和实验研究，目的在于了解臭氧氧化污泥破解过程中污泥破解效果和影响因素，研究污泥臭氧破解的机理。为臭氧氧化污泥破解的规模化应用和污泥减量技术的发展作基础性研究工作。对探索新型污泥减量技术，解决污泥处理处置难题具有理论和实际指导意义，对臭氧氧化污泥减量工艺的应用具有重要参考价值。

### 1.4.3 技术路线

本论文的技术路线如下图所示。



## 2 材料与方法

### 2.1 材料

#### 2.1.1 污泥

实验以好氧活性污泥作为研究对象，以及自底基质可生化性和降解实验的活性污泥。

好氧活性污泥取自曝气池有效容积为 10L 好氧活性污泥反应器。反应器种泥为杭州四堡污水处理厂二沉池回流污泥。反应器在人工废水驯化下已稳定运行 20d。反应器运行参数如表 2.1 所示。

表 2.1 好氧活性污泥反应器主要运行参数

Table 2.1 Operation conditions of oxidative active sludge reactor

项目	单位	参数
曝气池容积 ( $V_O$ )	L	10
沉淀池容积 ( $V_S$ )	L	4.5
进水流量 ( $Q$ )	L/d	30
主要碳源		葡萄糖、乙酸钠
进水 COD 浓度 ( $S_0$ )	mg/L	460
出水 COD 浓度 ( $S_e$ )	mg/L	30~50
污泥回流量 ( $Q_r$ )	L/d	15
污泥回流比 ( $r$ )	%	50
曝气池污泥浓度 ( $X$ )	mgMLSS/L	2800~3500
回流污泥浓度	mgMLSS/L	9000~12900
HRT	h	8
SRT	d	约 23d
污泥比增长率 ( $Y_{obs}$ )	gMLSS/gCOD	0.14
剩余污泥量	mL/d	160

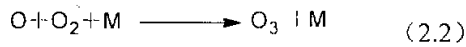
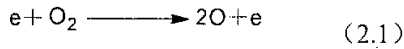
取曝气池中活性污泥作为自底基质可生化性和降解实验的活性污泥，从沉淀池污泥斗中取浓缩污泥作为待臭氧破解污泥。

#### 2.1.2 臭氧

##### 1) 臭氧发生器

臭氧发生器为杭州荣欣电子设备有限公司生产的 CFY-6 型臭氧发生器，气源流

量范围为 0~160L/h。臭氧发生原理为电晕放电，利用高速电子具有的动能（6~7eV）轰击氧分子，使其分解为氧原子接着通过三体碰撞反应形成臭氧：



臭氧发生器的工作曲线见图 2.1，由图可知，由于臭氧发生器放电功率额定，在发生器气源流量范围内，当气量为 90L/h 时，出气中臭氧浓度达到最大值 41.5mg/L。而后随着气源流量增大，气源量过剩，出气中臭氧浓度下降。

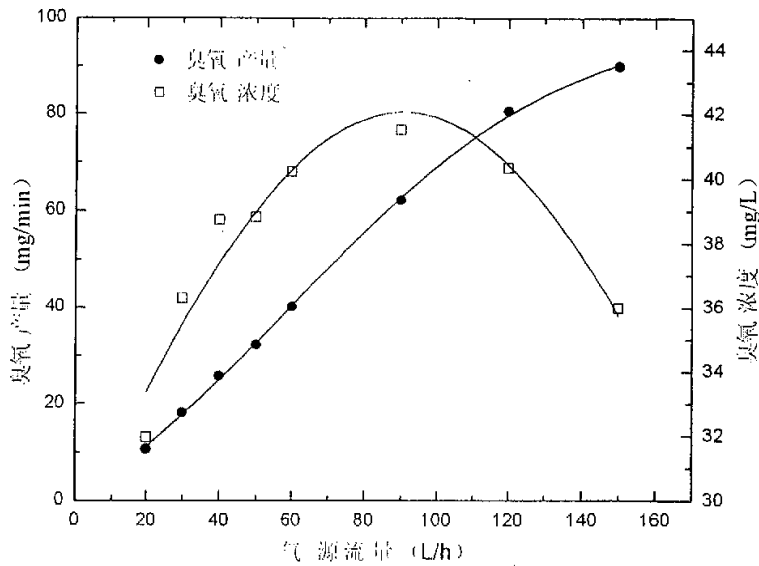


图 2.1 臭氧发生器工作曲线

Fig. 2.1 Work curve of the ozone producer

### 2) 臭氧浓度的选择

在本实验中依靠改变气源流量调节出气中臭氧浓度，实验在气源流量—臭氧浓度曲线上升区段中选择气源流量：20、30、60、90L/h，对应的臭氧浓度为 31.96、36.27、40.21、41.5mg/L。

### 3) 臭氧投加量的选择

目前国内外对污泥臭氧破解的研究中，采用的臭氧投加量范围为 0.015~0.8gO<sub>3</sub>/gSS，根据技术经济分析，国内外研究者认为最合适的臭氧投加量范围在 0.015~0.1 gO<sub>3</sub>/gSS [25, 27, 28, 33, 34, 35, 36, 38, 39]。在本实验中，选取臭氧投加量为 0.01、

0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 gO<sub>3</sub>/gSS。在实验采用的各气源流量下，臭氧投加量与处理时间的关系曲线见图 2.2 所示，选取臭氧投加量对应下处理时间见表 2.2 所示。

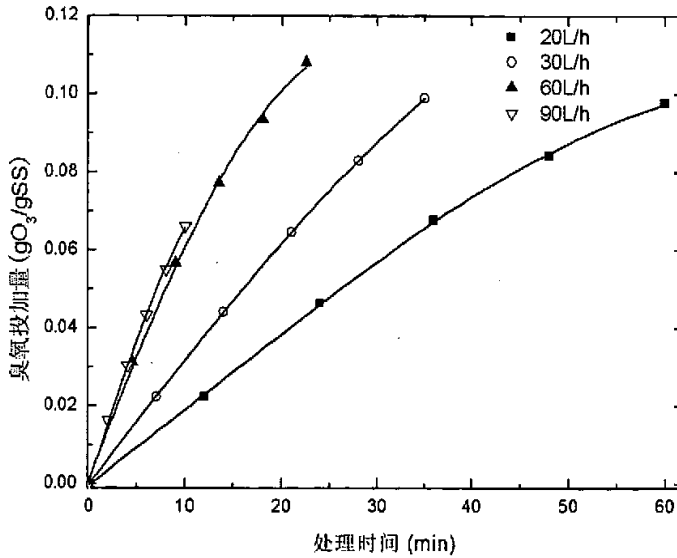


图 2.2 不同气源流量下，臭氧投加量与处理时间关系

Fig. 2.2 Relationship between ozone dose and reaction time under different gas flux

表 2.2 不同气源流量下，臭氧投加量与处理时间关系表

Table 2.2 Relationship between ozone dose and reaction time under different gas flux

气源流量 臭氧投加量 (g/gSS)	20L/h	30L/h	60 L/h	90L/h
0	0	0	0	0
0.01	5'20"	3'10"	1'22"	1'15"
0.02	10'30"	6'15"	3'00"	2'36"
0.04	20'50"	12'40"	6'15"	5'27"
0.06	31'45"	19'25"	9'50"	8'50"
0.08	44'22"	26'50"	14'00"	12'15"
0.1	63'30"	35'30"	19'40"	15'50"

## 2.2 实验仪器与装置

### 2.2.1 实验仪器

主要实验仪器见表 2.3 所示。

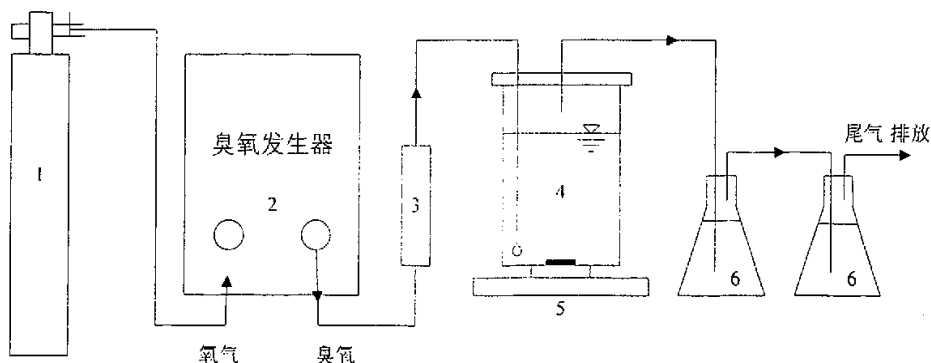
表 2.3 主要实验仪器一览表

Table 2.3 Instrument used in experiment

序号	设备或仪器名称	生产厂家	仪器型号
1	COD 仪	Lovibond	ET 125SC
2	DO 仪	YSI	Model 5239
3	pH 仪	梅特勒-托利多仪器有限公司	Delta 320
4	电热鼓风干燥箱	上海市实验仪器总厂	101A-2
5	高温箱形电炉	上海博迅实业有限公司	SX2-4-10
6	生化培养箱	上海森信实验仪器有限公司	SHP-250
7	电子天平	Sartorius	BP 190S
8	漩涡搅拌器	上海医大仪器厂	XW-80A
9	紫外分光光度计	岛津	UV-2401PC
10	离心机	Sigma	3K18
11	显微镜	Leica 公司	DMLB
12	磁力搅拌机	杭州仪表电机有限公司	85-1
13	气相色谱仪	岛津	GC-9A

### 2.2.2 实验装置

实验装置如图 2.3 所示，主要由臭氧发生器和臭氧氧化反应器组成。以 99.95% 的纯氧作为气源，经钢瓶减压阀减压后通入臭氧发生器，氧气进口压力为 0.05~0.1MPa。出气经过置于反应器底部的微孔曝气头进入臭氧氧化反应器。臭氧氧化反应器为 1L 具塞广口瓶，实验中每批处理污泥量为 500mL。反应过程中利用磁力搅拌器进行搅拌，一方面改善布气效果以达到较高的臭氧利用率，另外可保证污泥始终处于均匀状态。含臭氧尾气通入 KI 吸收液，经过二级吸收后排放。



1.氧气瓶 2.臭氧发生器 3.气体流量计 4.臭氧氧化反应器 5.转子流量计  
6.KI 尾气吸收瓶

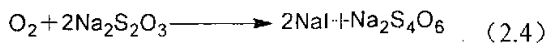
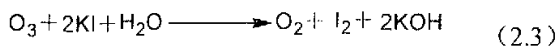
图 2.3 实验装置示意图

Fig. 2.3 Flow diagram of ozonation system

## 2.3 分析方法

### 2.3.1 气相臭氧浓度测定

使用碘量法测定气相臭氧浓度。臭氧与碘化钾 (KI) 水溶液反应生成游离碘，在取样结束并对溶液进行酸化后，用 0.1000mol/L 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 标准溶液并以淀粉为指示剂对游离碘进行滴定，根据硫代硫酸钠标准溶液的消耗量可计算出臭氧量。反应式为：



### 2.3.2 总蛋白质浓度测定

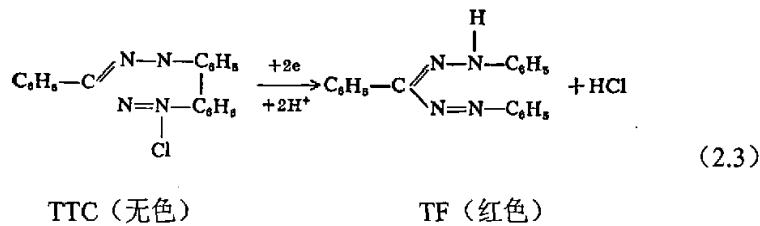
使用双缩脲法测定污泥总蛋白质浓度。双缩脲 ( $\text{NH}_3\text{CONHCONH}_3$ ) 是两个分子脲经  $180^\circ\text{C}$  左右加热，放出一个分子氨后得到的产物。在强碱性溶液中，双缩脲与  $\text{CuSO}_4$  形成紫色络合物，称为双缩脲反应。凡具有两个酰胺基或两个直接连接的肽键，或能过一个中间碳原子相连的肽键，这类化合物都有双缩脲反应。在 570nm 下测定的吸光度值与蛋白质浓度成正比，从而可以通过比色法测定蛋白质浓度。

### 2.3.3 液相蛋白质浓度测定

使用 Brandford 法测定污泥液相蛋白质浓度。考马斯亮蓝 (G-250 染料) 在酸性溶液中与蛋白质结合, 使染料的最大吸收峰的位置由 465nm 变为 595nm, 溶液的颜色也由棕黑色变为蓝色。染料主要是与蛋白质中的碱性氨基酸如精氨酸和芳香族氨基酸残基相结合。在 595nm 下测定的吸光度值与蛋白质浓度成正比, 从而可以通过比色法测定蛋白质浓度。

### 2.3.4 污泥脱氢酶活性测定

使用 TTC 法测定污泥脱氢酶的活性。为了定量地测定脱氢酶的活性, 常通过指示剂 2,3,5-三苯基四氮唑氯化物 (TTC) 的还原变色速度, 来确定脱氢过程的强度。TTC 在从氧化状态接受脱氢酶活化的氢而被还原成 TF 时颜色从无色变成稳定的红色。从而可以通过比色法测定脱氢酶的活性。



### 2.3.5 液相氨氮浓度测定

使用苯酚一次氯酸盐分光光度法测定污泥液相氨氮浓度。在亚硝基铁氰化钠存在下, 氨氮与苯酚、NaClO 反应生成蓝色化合物。在 623nm 下测定的吸光度值与氨氮浓度成正比, 从而可以通过比色法测定氨氮浓度。

### 2.3.6 液相硝酸盐氮浓度测定

在 220nm、275nm 下测定的吸光度值与硝酸盐氮浓度相关, 从而可以通过比色法测定硝酸盐氮浓度。利用氨基磺酸与硝酸盐氮反应生成 N<sub>2</sub>, 以此消除硝酸盐氮的影响。

### 2.3.7 液相亚硝酸盐氮浓度测定

亚硝酸盐氮在盐酸介质中, 与对氨基苯磺酸反应生成重氮盐, 再与 N-萘-乙二胺盐酸盐偶联生成红色偶氮染料, 在 540nm 下测定的吸光度值与亚硝酸盐氮浓度成



成正比，从而可以通过比色法测定亚硝酸盐氮浓度。

### 2.3.8 VFA 产物测定

实验中利用气相色谱仪测定污泥臭氧处理前后，液相中低分子量有机酸的浓度。

分析条件：Porapak Q 石英毛细管柱；吸附剂粒度为 50-80mesh；柱长为 2m；柱内径为 3mm；柱温为 215℃；进样口温度为 260℃；载气为 N<sub>2</sub> (90ml/min)，Ar (400ml/min)，H<sub>2</sub> (40ml/min)。

### 2.3.9 耗氧速率测定

使用溶解氧测定仪测定一段时间内臭氧污泥混合液在无氧情况下溶解氧的消耗。耗氧速率测定装置如图 2.4 所示。

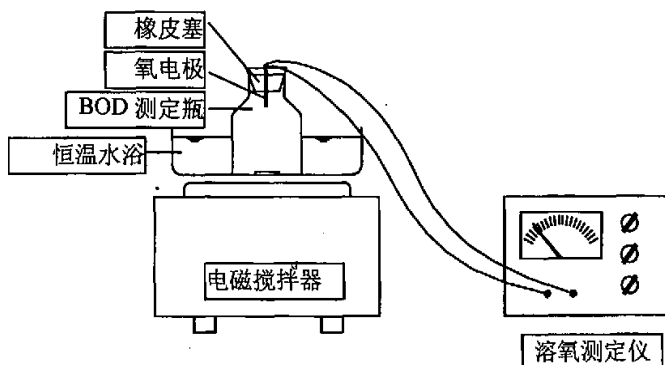


图 2.4 耗氧速率测定装置示意图

Fig. 2.3 Sketch map of SOUR determination instrument

比耗氧速率的计算式为：

$$SOUR = \frac{(DO_0 - DO_t)}{t \times MLVSS} \quad (2.4)$$

SOUR——比耗氧速率，mgO<sub>2</sub>/g MLVSS · h；

DO<sub>0</sub>——初始时 DO 值，mg O<sub>2</sub>/L；

DO<sub>t</sub>——测定结束时 DO 值，mg O<sub>2</sub>/L；

t——测定时间，h；

MLVSS——污泥挥发性悬浮固体 g/L。

### 3 臭氧氧化对污泥性状的影响

污泥在臭氧的作用下,原有的污泥絮体解絮,微生物细胞破裂,污泥的性质和形态因此发生很大变化。在臭氧氧化污泥减量系统中,污泥臭氧破解后需回流至活性污泥系统,其性状对活性污泥系统的运行会造成影响。掌握污泥臭氧破解过程中污泥关键性状的变化情况,是臭氧氧化污泥减量技术应用的前提。

Scheminsk 等人的研究分析了臭氧破解后污泥中蛋白质、多聚糖和脂类的去向<sup>[9]</sup>。当臭氧投量为  $0.5 \text{ gO}_3/\text{gVSS}$  时,污泥中 60% 的固体有机组分溶出。臭氧破坏细胞壁从而使胞内蛋白质溶出,进入液相的蛋白质又继续与臭氧发生反应而被分解,总蛋白含量在处理过程中下降 90%; 污泥中大约 63% 的多聚糖溶出并被继续氧化,但是由于氧化速率很慢,可以测出污泥液中多聚糖浓度的增加量,而污泥中多聚糖浓度则随臭氧投量的增加而减少; 臭氧与不饱和脂肪酸进行直接反应或间接反应,形成可溶于水的短链片段,使污泥中的脂类减少 30%。

王琳等人对臭氧氧化处理前后污泥的组分、性质方面进行了研究。在臭氧投量  $0.1 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ , 臭氧浓度为  $16.8 \text{ mg/L}$  时,污泥中溶解性 COD 从  $256 \text{ mg/L}$  增至  $2126 \text{ mg/L}$ , SV 和 SVI 相当于氧化前的 28.9% 和 58%。

根据上述国内外研究者的研究结果,污泥在臭氧氧化过程中固相有机物部分溶出,从而使液相有机物含量上升,另外污泥的沉降性能比处理前有较大提升。

污泥臭氧破解的首要目的是将固相有机物,提高有机物的可生化性。针对这一点,本研究通过臭氧氧化过程中污泥浓度、固液两相 COD 及蛋白质浓度进行测定,以表征固液两相中有机物含量的变化情况。通过实验对臭氧氧化过程污泥中氮的去向、沉降性能、pH 值进行分析,还对臭氧化的产物进行了初步鉴定。另外,为了对污泥破解效率进行定量分析,确定衡量污泥破解效率的指标。

#### 3.1 臭氧氧化过程污泥的性状变化

本组实验中,调节气源流量至 20、30、60、90L/h,对污泥进行臭氧氧化处理,每批臭氧化污泥量为 500mL。在每个气源流量下,通过控制处理时间,当臭氧投加量达到 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1  $\text{gO}_3/\text{gSS}$  时取样,对相关指标进行测定。

处理对象为活性污泥反应器中二沉池浓缩污泥,在臭氧氧化处理前不进行预处

理，污泥 TSS 为 9000~11000mg/L，pH 值为 6.72~7.12。

### 3.1.1 污泥浓度

臭氧氧化过程中，污泥 TSS 的减少量占破解前污泥 TSS 的百分率为 TSS 的减少率，污泥 VSS 的减少量占破解前污泥 VSS 的百分率为 VSS 的减少率。

TSS、VSS 作为表征污泥中固相物质与固相有机物含量的指标，其变化情况可以说明臭氧对污泥固相物质的作用。如图 3.1 所示，臭氧投加量从左到右分别为 0、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1gO<sub>3</sub>/gSS，污泥浓度随臭氧投加量增加而下降。

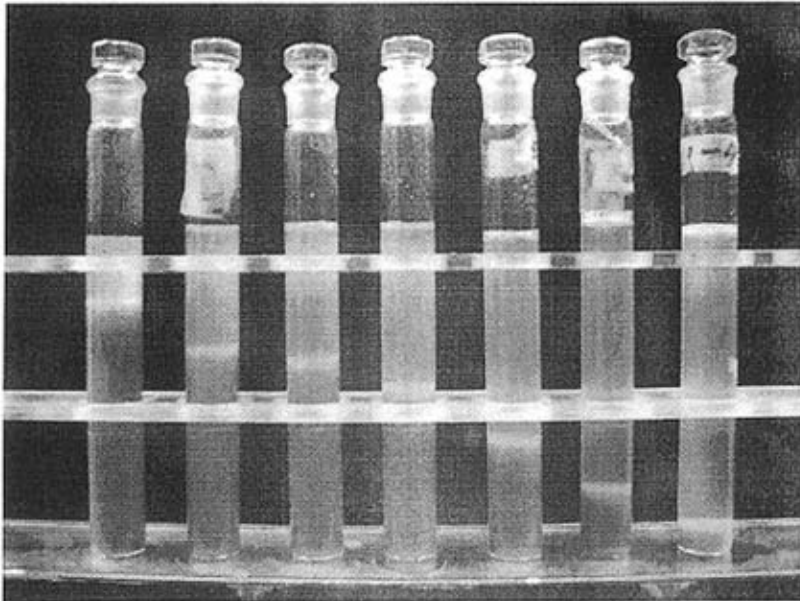


图 3.1 不同臭氧投加量下污泥外观（静置沉淀 30min 后）

Fig. 3.1 Appearance of sludge after ozonation (sedimentated for 30min)

在不同气源流量条件下，TSS、VSS 的减少率与臭氧投量变化的关系如图 3.2 所示。

由图可以看出，污泥的臭氧破解过程中存在以下现象：

1) TSS、VSS 减少率均随着臭氧投加量的增加而增加，当投加量升至 0.1gO<sub>3</sub>/gTS 时，在各气源流量条件下，TSS 的减少率达到 56.6~80.3%，VSS 的减少率达到 61.2~81.8%。

2) TSS、VSS 减少率的变化过程可以分为三个阶段。首先，在臭氧氧化处理初期，TSS、VSS 减少率增长缓慢，变化曲线斜率较小。而后，随着处理时间的延长，臭氧投加量达到 0.02gO<sub>3</sub>/gSS 左右以后，TSS、VSS 减少率快速增大，在臭氧投加

量为 0.02~0.06gO<sub>3</sub>/gSS 范围内, TSS、VSS 减少率随臭氧投加量的增大呈线性增加。最后, 臭氧投加量达到 0.06gO<sub>3</sub>/gSS 后, TSS、VSS 减少率增长再度趋缓, 投加量达到 0.08gO<sub>3</sub>/gSS 后, TSS、VSS 减少率几乎不再增加, 变化曲线趋于水平。

3) 实验中所采用的气源流量范围内, 气源流量与臭氧浓度成正比。通过对不同气源流量下污泥 TSS、VSS 减少率变化曲线的比较, 可以发现气源流量越大, 臭氧浓度越高, 则 TSS、VSS 减少率进入线性增长阶段的阈值也越高, 在低臭氧投加量下的破解效果不佳, 但是能够达到的 TSS、VSS 减少率的极限值也越高。

4) 在各气源流量下, TSS 与 VSS 的变化曲线形状相似。在较低臭氧投加量下, TSS 减少率大于或接近 VSS 减少率, 随着臭氧投加量的增加, VSS 减少率逐渐超过 TSS 减少率。投加量达到 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 时, VSS 与 TSS 的比值下降 6.8~10.5%。

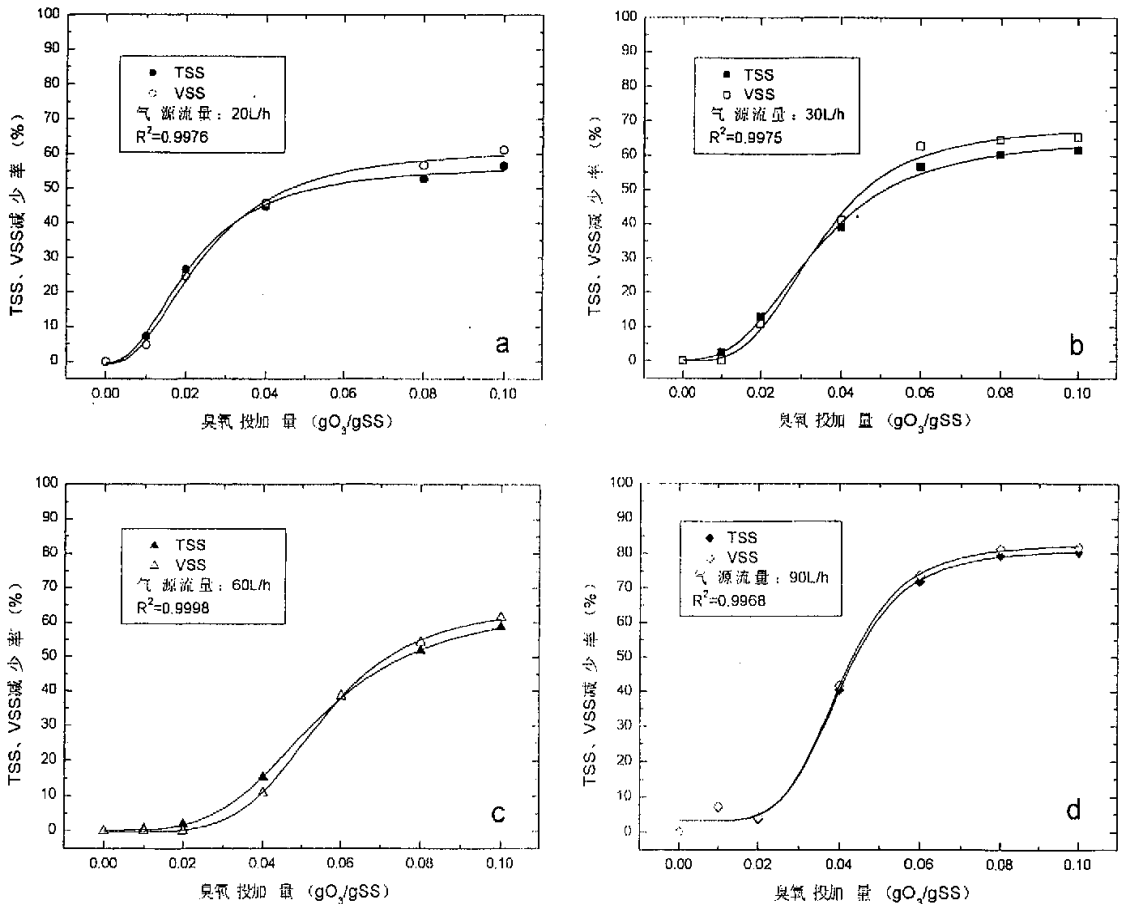


图 3.2 不同气源流量下, 臭氧投加量对 TSS 和 VSS 的影响

Fig. 3.2 Effect of ozone dose on TSS and VSS under different gas flux

分析上述现象，可以得到以下结论：

1) 存在臭氧最小有效投加量。

当臭氧投加量较低时，臭氧与污泥中还原性物质发生反应，无法对污泥进行有效破解，这个阶段臭氧的消耗属于无效消耗，这与其他研究者的结论相吻合。一些研究者认为，微生物所合成的抗氧化物质是这一阶段臭氧无效消耗的主要原因。

2) 存在一定的处理条件下的最大破解效率。

随着臭氧投加量的增加，污泥中固相中剩余部分与臭氧的反应速率逐渐降低，接近最大释放率时，投加的绝大部分臭氧属于无效消耗。

3) 无机物在污泥固相中的比例上升

在低臭氧投加量下，污泥固相中易氧化无机物的反应速率较高，污泥固相中无机物比例略有下降，但随着臭氧投加量的增加，固相中有机物部分氧化成为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，部分成为固相无机物，因此无机物比例升高直至超过处理前的水平，这与 Weemaes 的结论相符<sup>[25]</sup>。

### 3.1.2 COD

用 COD 作为表征有机物含量的指标，通过观察臭氧氧化过程中液相和固相 COD 的变化情况，分析臭氧对固液两相有机物的作用效果。

污泥由固液两相组成， $\text{TCOD}$  (总 COD, total COD) =  $\text{SCOD}$  (液相 COD, soluble COD) +  $\text{PCOD}$  (固相 COD, particulate COD)。

不同气源流量条件下， $\text{TCOD}$ 、 $\text{SCOD}$  与  $\text{PCOD}$  与臭氧投量变化的关系如图 3.3 所示。

由图可知，污泥  $\text{TCOD}$ 、 $\text{PCOD}$  随臭氧投加量增加减小，而  $\text{SCOD}$  随之增大。从构成  $\text{TCOD}$  的比例上看，处理前  $\text{SCOD}$  接近 0， $\text{TCOD} \approx \text{PCOD}$ ，随臭氧投加量增加  $\text{SCOD}$  的比例增大， $\text{PCOD}$  的比例减小。

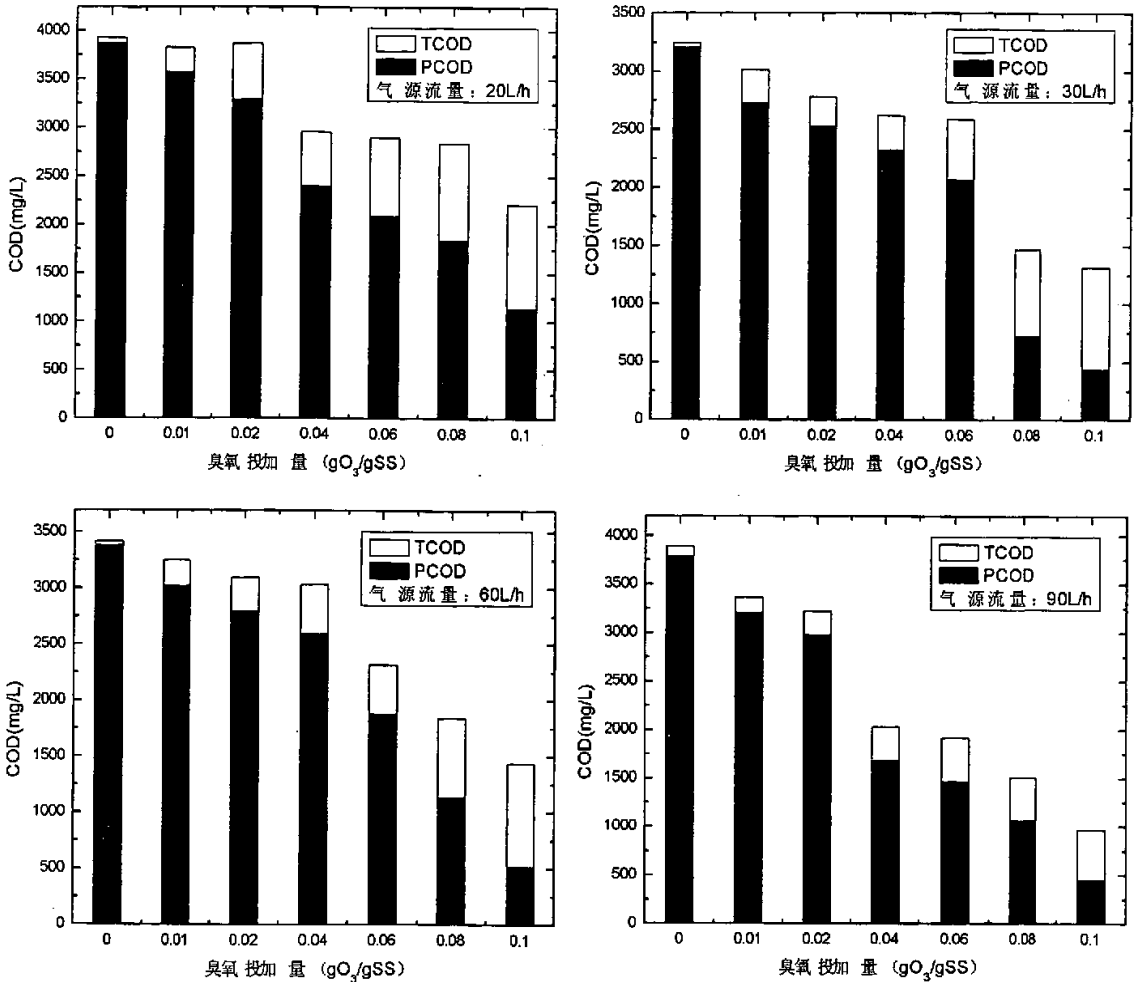


图 3.3 不同气源流量下，臭氧投加量对 COD 的影响

Fig. 3.2 Effect of ozone dose on COD under different gas flux

这一现象说明，在臭氧作用下部分固相有机物被氧化为无机物，使 TCOD 减少。在臭氧投加量 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 时，不同气源流量条件下 TCOD 减少率为 43.69~75.23%。另外，部分固相有机物在臭氧作用下溶解进入液相，体现在 SCOD 增大<sup>[25]</sup>，不同气源流量条件下，至臭氧投加量 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 时，SCOD 增加量占初始总 COD (TCOD<sub>0</sub>) 的百分率为 10.55~25.99%。

### 3.1.3 蛋白质

细胞干物质中 50%由蛋白质组成<sup>[29]</sup>。可以通过观察臭氧氧化过程中液相蛋白质和固相蛋白质的变化情况，分析臭氧对细胞物质的作用效果。

污泥由固液两相组成，总蛋白质=液相蛋白质+固相蛋白质。

选择气源流量 60L/h，污泥总蛋白质、液相以及固相蛋白质含量与臭氧投量变化的关系如图 3.4 所示。

由图可知，污泥液相中的总蛋白质浓度随臭氧投加量增加而降低，至臭氧投加量  $0.1\text{gO}_3/\text{gSS}$  时，污泥中总蛋白质大部分发生转化，浓度降至处理前的 9.94%。在此过程中，液相蛋白质浓度升至处理前的 1.84 倍，占处理前总蛋白质的百分率从 1.25% 升至 2.3%。

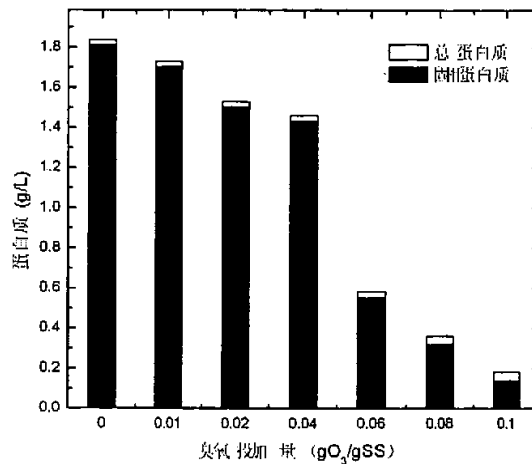


图 3.4 臭氧投加量对蛋白质含量的影响

Fig. 3.4 Effect of ozone dose on protein

以上现象说明，在臭氧处理过程中，部分微生物细胞破裂，胞内蛋白质溶出。进而与臭氧反应而发生转化。在 Scheminski 的研究中，处理过程中总蛋白质浓度下降，但始终没有在液相中检测出蛋白质，Scheminski 把这一现象归结于蛋白质与臭氧的反应速率较大，进入液相的蛋白质立即被分解<sup>[9]</sup>。在本实验中，液相蛋白质浓度始终较低，在臭氧处理过程中略有升高，表明蛋白质溶出的速率大于反应速率，未反应的蛋白质在液相中出现积累。

### 3.1.4 氮

由经验公式<sup>[46]</sup>：

$$\text{蛋白质质量 (g)} = \text{有机氮质量 (g)} \times 6.25 \quad (3.1)$$

可以通过液相蛋白质含量算出污泥液相有机氮的含量，进而根据 3.1.3 对液相蛋白质含量的分析结果，得到液相有机氮与臭氧投量变化的关系。

有机氮、氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮是污泥中氮的主要存在形式<sup>[47]</sup>，可以近似认为：总氮（Total Nitrogen）=有机氮+氨氮+硝酸盐氮+亚硝酸盐氮。

气源流量 60L/h 时，污泥液相中有机氮、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮以及总氮含量与臭氧投量变化的关系如图 3.5 所示。

由图可知，在臭氧投加量由 0 增加至 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 的过程中，液相中各形态氮的含量发生变化。有机氮浓度由处理前的 3.68mg/L 升至 6.78mg/L，氨氮浓度由处理前的 0.78mg/L 升至 1.48mg/L，硝氮浓度由处理前的 2.58 mg/L 升至 20.37 mg/L，亚硝氮浓度由处理前的 4.94 mg/L 降至 0.30 mg/L，总氮浓度由处理前的 11.98 mg/L 升至 28.93 mg/L。

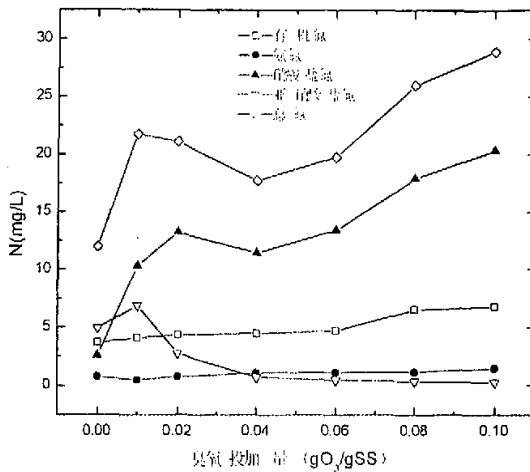


图 3.5 臭氧投加量对液相氮含量的影响

Fig. 3.5 Effect of ozone dose on dissolved nitrogen

以上现象说明，由于臭氧对污泥的破解作用，微生物所含有机氮随胞内物质的释放进入液相。部分从固相中释放的有机氮保持原有形态，使液相中有机氮浓度略有上升。大部分从固相中释放的有机氮在臭氧作用下最终或以液相中无机氮形式存在，或以气态 N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 形式逸出。液相总氮浓度随臭氧投加量增加而增大。

在各种无机氮中，部分释放的有机氮最终以硝酸盐氮和氨氮的形式存在，使其浓度随臭氧投加量增加而增大，而亚硝酸盐氮易发生氧化转化为硝酸盐氮：



处理过程中其浓度不断下降，至结束时浓度接近 0。

处理前后（臭氧投加量至 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 为止），各种形态氮在总氮中所占比例见



图 3.6 所示。

由图可知，经过臭氧处理后，硝酸盐氮成为无机氮中主要组成部分，亚硝酸盐氮由于氧化作用几乎完全被消耗，氨氮在总氮中所占比例始终较低。

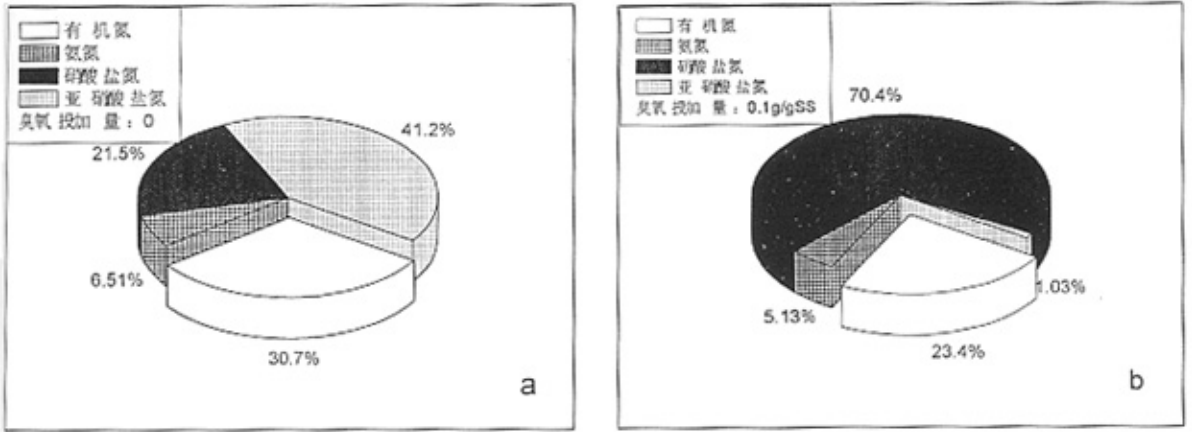


图 3.6 各种形态氮在总氮中所占比例

Fig. 3.6 Proportion of different kinds of nitrogen

根据污泥微生物经验分子式： $C_5H_7O_2N^{[48]}$ ，当气源流量为 60L/h，臭氧投加量为  $0.1gO_3/gSS$  时，污泥 VSS 从反应前的 4710mg/L 降至 1815mg/L，固相有机物释放量为 2895mg/L，折合有机氮的释放量为 358.67mg/L，此时氮的去向见图 3.7。可见释放出的有机氮绝大部分以  $N_2$  或  $NH_3$  的气态形式逸出。

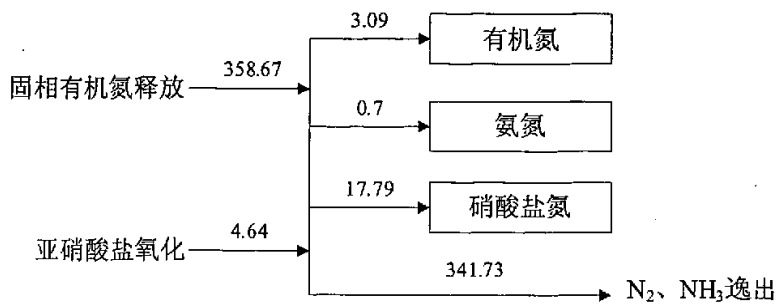


图 3.7 臭氧处理过程中氮平衡图 (mg/L)

Fig. 3.7 Nitrogen balance in the ozonation

### 3.1.5 SVI

污泥指数 (SVI) 是表征污泥沉降性能的指标，指的是混合液经 30min 静沉后，

1g 干污泥所占的容积 (以 mL 计)。SVI 能反映活性污泥的松散程度和絮凝、沉淀性能, 其计算方法如下:

$$SVI = SV \times 10 / MLSS \quad (3.3)$$

其中: SV—100mL 的量筒中静置沉淀 30min 后的污泥体积与混合液的体积 (100mL) 之比, %;

在不同气源流量条件下, SVI 与臭氧投量的变化关系如图 3.8 所示。随着臭氧投量增大, SVI 从处理前的 80.5~90.1 降至 7.2~13.4。

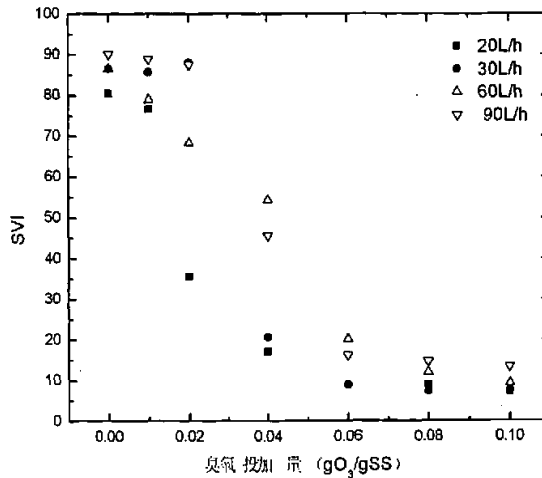


图 3.8 臭氧投加量对污泥 SVI 的影响

Fig. 3.8 Effect of ozone dose on SVI

SVI 降低主要反映了污泥的沉降性的提升。臭氧处理对提高污泥沉降性能存在以下几个主要途径:

1) 破坏丝状菌细胞。在 Kamiya 的研究中, 用臭氧处理发生丝状菌膨胀的污泥, 镜检发现臭氧氧化后, 丝状菌结构被破坏, 菌丝的网络结构消失。当投加量为  $9.5\text{mgO}_3/\text{gSS}$  时, SVI 降至处理前的 40% 左右<sup>[21, 28]</sup>。

2) 降低 Zeta 电位。臭氧氧化处理后, 污泥表面电荷减少, Zeta 电位降低, 污泥的絮凝沉淀效果增强。然而应注意臭氧投量超过  $0.5\text{gO}_3/\text{gDS}$  时, Zeta 电位跳跃性增加<sup>[49]</sup>。

3) 提高絮体密度。臭氧作用使得污泥絮体破碎, 细胞破裂。絮体及细胞内空隙水、毛细水、吸附水和结合水被释放出来, 使得絮体的密度提高, 沉降性能改善<sup>[25]</sup>。

污泥的沉降性能的改善, 有利于泥水分离, 缩短沉淀时间, 能为活性污泥系统

的设计、运行带来帮助。

### 3.1.6 pH 值与 VFA 产物

#### 1) pH 值变化情况

不同气源流量条件下, pH 值与臭氧投量的变化关系如图 3.9 所示。随着臭氧投量增大, pH 值逐步降低, 从处理前的 6.72~7.12 降至 4.95~5.74。污泥由中性变为弱酸性。

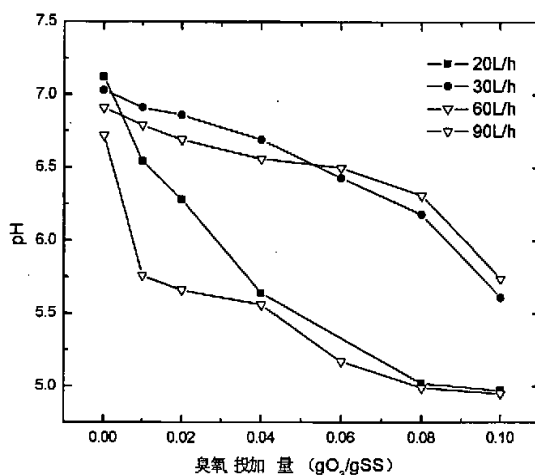


图 3.9 臭氧投加量对污泥 pH 值的影响

Fig. 3.9 Effect of ozone dose on pH

王琳、Weemaes 等人在利用臭氧对污泥进行处理的过程中也发现 pH 值持续下降的现象<sup>[25, 38]</sup>。同时 Weemaes 还发现在臭氧处理过程中溶解性无机碳 (IC) 浓度降低, 因此推断污泥的酸化并非由无机碳引起。

臭氧能够将胞内释放出的有机聚合物水解为较小的有机化合物。Yasui 等发现臭氧氧化过程中, 释放出的有机物最终产物主要由羧酸组成<sup>[50]</sup>。根据 Barlindhaug 的研究, 污泥的化学或生物溶解产生主要由挥发性脂肪酸 (VFA) 构成的水解产物<sup>[51]</sup>。

在 Song 的研究中<sup>[30]</sup>, 通过对臭氧破解前后的污泥进行 HPLC-UV 分析, 发现处理后污泥液相中出现多种挥发性脂肪酸: 乳酸、乙酸、丙酸、丁酸以及其它一些低分子量有机物。

由此可见, VFA 可能是臭氧破解污泥的主要产物, 从而导致污泥在臭氧处理

过程中 pH 值的降低。

## 2) VFA 产物鉴定

在气源流量 90L/h 的条件下, 臭氧投加量由 0 增加至 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 的处理过程前后, 取污泥离心后的上清液, 对液相中有机物通过气相色谱法 (GC) 进行分析, 鉴定 VFA 作为反应产物的含量。

配制 VFA 标准液, 其中包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸, 标准液的气相色谱图见图 5-17 所示, 臭氧投加量为 0 和 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 的气相色谱图见图 3.10、3.11 所示。

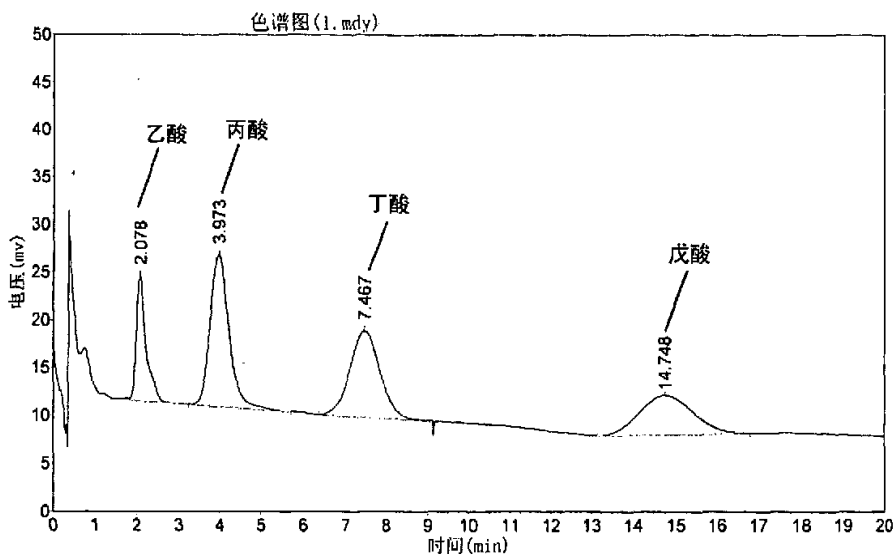


图 3.10 VFA 标准液气相色谱图

Fig. 3.10 Chromatogram of standard VFA solution

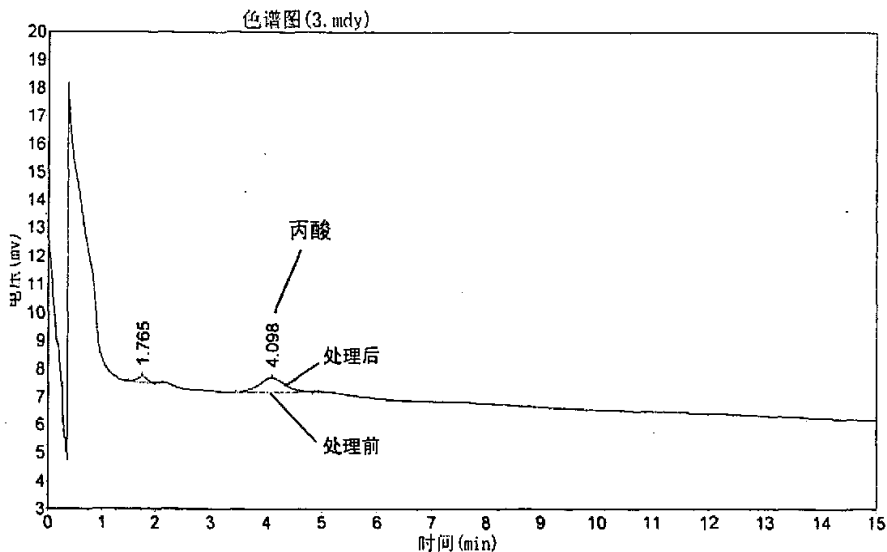


图 3.11 污泥上清液气相色谱图

Fig. 3.11 Chromatogram of sludge supernatant

从图中可以看出，在臭氧处理前，污泥液相中基本不含 VFA。当臭氧投加量增至  $0.1\text{gO}_3/\text{gSS}$  时，污泥液相中有丙酸出现，而除此之外没有其它 VFA 产生，说明污泥臭氧氧化过程的主要产物为丙酸。定量分析表明污泥液相丙酸浓度约为  $67.2\text{mg/L}$ ，理论上折合 COD 为  $101.7\text{mg/L}$ ，此时污泥 SCOD 为  $513.5\text{mg/L}$ ，丙酸部分占 19.8%。

### 3.1.7 衡量污泥破解效率的指标

国内外其他研究者在分析污泥破解技术的效率 (disintegration degree) 时，提出了耗氧速率的衰减率、液相 COD 的饱和率、固相 COD 的释放率等指标：

#### 1) 比耗氧速率的衰减率

由 Muller 等人提出<sup>[27]</sup>，通过测定臭氧破解前后污泥的比耗氧速率，用比耗氧速率的衰减率来表征污泥的破解效率，计算式如下：

$$DD_{\text{SOUR}} = 1 - \text{SOUR}_m / \text{SOUR}_u \quad (\%) \quad (3.4)$$

式中： $\text{SOUR}_m$ ——处理后污泥的比耗氧速率， $\text{mgO}_2/\text{g MLVSS} \cdot \text{h}$ ；

$\text{SOUR}_u$ ——处理前污泥的比耗氧速率， $\text{mgO}_2/\text{g MLVSS} \cdot \text{h}$ 。

#### 2) 液相 COD 的饱和率

由 Muller 等人提出<sup>[27]</sup>，将经过碱完全破解污泥 SCOD 与处理前 SCOD 的差值

定义为最大 SCOD，用臭氧处理后 SCOD 与最大 SCOD 的比值来表征污泥的破解效率，计算式如下：

$$DD_{\text{SCOD}} = (\text{SCOD}_m - \text{SCOD}_u) / (\text{SCOD}_a - \text{SCOD}_u) \quad (\%) \quad (3.5)$$

式中：SCOD<sub>m</sub>——处理后污泥的液相 COD，mg/L；

SCOD<sub>u</sub>——处理前污泥的液相 COD，mg/L；

SCOD<sub>a</sub>——污泥经过碱完全破解后的液相 COD，mg/L。

### 3) 固相 COD 的释放率

由 Saktaywin<sup>[35]</sup>提出，通过测定臭氧破解前后污泥的 PCOD，用 PCOD 的释放率来表征污泥的破解效率，计算式如下：

$$DD_{\text{PCOD}} = (\text{PCOD}_u - \text{PCOD}_m) / \text{PCOD}_u \quad (\%) \quad (3.6)$$

式中：PCOD<sub>m</sub>——处理后污泥的固相 COD，mg/L；

PCOD<sub>u</sub>——处理前污泥的固相 COD，mg/L。

在同一污泥破解处理条件下，Muller 将比耗氧速率的衰减率和液相 COD 的饱和率进行比较，发现前者数值明显大于后者<sup>[21, 27]</sup>。这说明在污泥破解的过程中，首先污泥中的微生物在不利环境影响下失去活性，失活后仍以固相有机物的形态存在，而后在臭氧的继续作用下由于固相有机物的溶解被释放至液相，直至最终被矿化。因此在较低的臭氧投加量下，污泥就可能完全失活，因而利用比耗氧速率的衰减率这一指标仅适用于臭氧投加量较低的情况下。

臭氧氧化处理初期，由于反应速率较大，固相有机物的释放速率大于液相有机物的矿化速率，因此可以检测到 SCOD 增加。而臭氧投加量增至一定程度时，固相有机物的释放速率开始减小，当其小于液相有机物的矿化速率时，SCOD 减少，此时液相 COD 的饱和率随臭氧投加量的增加而降低，因此这一指标也不适用于臭氧投加量较高的情况。

综上所述，用比耗氧速率的衰减率和液相 COD 的饱和率作为衡量破解效率的参数具有一定局限性，在本实验中以固相 COD 的释放率作为污泥破解效率的衡量指标。

## 3.2 本章小结

臭氧投加量从 0 增加至 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 的处理过程中，部分固相有机物被完全矿化，

部分溶解后在液相中以有机形式存在，而无机物在污泥固相中的比例上升。存在与臭氧浓度相关的对应的臭氧的最小有效投加量和最大破解效率。

臭氧氧化过程中污泥固相释放出的有机氮约 95% 以  $N_2$  或  $NH_3$  的气态形式逸出，液相中有机氮浓度略有上升，硝酸盐氮成为无机氮中最主要的组成部分，亚硝酸盐氮由于氧化作用几乎完全转化，氨氮在总氮中所占比例始终较低。

臭氧氧化过程中污泥 SVI 从 80.5~90.1 降至 7.2~13.4，污泥沉降性能提升。

臭氧氧化过程中污泥 pH 值从 6.72~7.12 降至 4.95~5.74，污泥由中性变为弱酸性。污泥臭氧氧化过程的主要的 VFA 产物为丙酸，臭氧投加量为  $0.1gO_3/gSS$  时污泥液相中生成的丙酸浓度为  $67.2mg/L$ 。

通过对衡量污泥破解效果的常用指标进行分析，确定以固相 COD 的释放率作为污泥破解效果的衡量指标。

## 4 污泥臭氧破解反应机理与反应模型

在第3章中分析了污泥在臭氧破解过程中的性状变化情况，发现臭氧通过溶解进而氧化污泥固相中的有机物质，能够对污泥进行有效破解，污泥破解效率与处理条件有关。为了在设计臭氧氧化污泥减量系统时能通过设计的破解效率，确定相应的处理条件。需要通过对污泥臭氧破解反应的机理进行分析，建立反应模型，找到不同影响因素与破解效率直接的关系。

根据臭氧氧化机理，pH值决定了污泥臭氧破解主要作用力，因此需确定臭氧氧化反应合适的pH值范围，在此条件下分析污泥臭氧破解反应机理。最后根据实验数据，利用多元线性回归方法建立反应模型，找到不同影响因素与破解效率的关系。

### 4.1 污泥臭氧破解反应机理分析

#### 4.1.1 pH值的影响

在酸性条件下，臭氧氧化反应以臭氧的直接反应为主，而在碱性条件下，以羟基自由基的间接反应为主。处理过程污泥的pH值决定了污泥臭氧破解主要作用力，因此在分析反应机理之前首先需确定处理的pH值条件。在此通过实验分析pH值对污泥臭氧破解效果的影响，找到合适的处理条件。

选择气源流量90L/h，污泥初始pH值为6.72，通过投加盐酸、氢氧化钠，调节污泥pH至6、8、9，通过观察臭氧氧化过程中固相COD(PCOD)的变化情况，用PCOD释放率衡量不同初始pH条件下污泥臭氧破解的效果。

不同初始pH值条件下，PCOD释放率与臭氧投加量变化的关系如图4.1所示。

当pH=6和6.72时，PCOD释放率与臭氧投加量的线形相关性较好，投加量增至 $0.1\text{gO}_3/\text{gSS}$ 时，PCOD释放率分别为77.51%和88.11%。

当pH=8和9时，PCOD释放率与臭氧投加量的线形相关性较差，采用指数曲线拟合的相关系数较大，随着臭氧投加量增加，拟合曲线斜率增大。



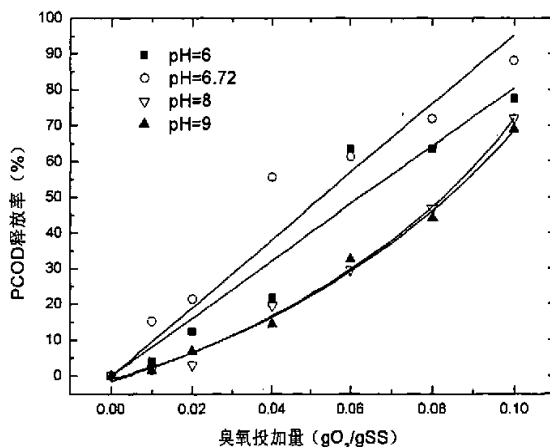


图 4.1 不同 pH 值下，臭氧投加量对固相 COD 释放率的影响

Fig. 4.1 Effect of ozone dose on particulate  
COD release rate under different pH

分析上述现象，可以发现：

1) 以 PCOD 释放率作为衡量指标时，中性条件下污泥臭氧破解效果好于酸性和碱性条件下的破解效果；

2) 在酸性和中性条件下，PCOD 释放率与臭氧投加量的线形相关，在碱性条件下，在本实验的臭氧投加量范围内，PCOD 释放率的增长速度有较大幅度增加。由于间接反应中，羟基自由基与污泥所含有机物的反应速率更快，因此从这方面看在消耗等量臭氧的情况下，碱性条件对提高污泥破解效果更为有利。

但本实验中，在相同臭氧投加量下，碱性条件下（pH=8、9）的污泥的破解效果不如酸性（pH=6）和中性（pH=6.72）条件下的破解效果，而且 pH=9 时的破解效果不如 pH=8 时的破解效果。碱性条件下污泥破解效果随 pH 值上升而下降的现象，可以归纳为以下两个原因：

首先，污泥中的有机碳经过臭氧氧化，在酸性条件下以 CO<sub>2</sub> 形式逸出，而碱性条件下在液相中以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子的形式存在，这两种离子作为自由基抑制剂，羟基自由基会优先与其反应，部分消耗的臭氧实际上没有与污泥中有机物发生反应，因此造成无效消耗。

其次，臭氧在水中的分解速度随 pH 值的提高而加快。随 pH 值的提高，未与有机物反应即分解的臭氧量增大，造成无效消耗量增大。

另外, 根据本文 3.1.6 中所述, 臭氧处理过程中污泥 pH 值下降。因此初始条件为碱性的污泥会随臭氧投加量的增加而趋于中性, 臭氧无效消耗量因此减少, 这与实验中 PCOD 释放率的增长速度增加的现象相吻合。

综上所述, 中性条件对污泥臭氧破解最为有利, 过高或过低的 pH 值均应加以控制。

#### 4.1.2 污泥臭氧破解主要作用途径

根据前文所述, 中性条件对污泥臭氧破解最为有利。在中性条件下, 羟基自由基的间接反应和臭氧的直接反应共同影响污泥的破解过程。

根据对羟基自由基反应的不同作用, 水中物质可以分为自由基引发剂、自由基促进剂和自由基抑制剂。自由基抑制剂可以与自由基以较快速度发生反应, 但又不能重新生成促使自由基生成的物质, 从而使链反应中断, 常见的自由基抑制剂有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  离子和叔丁醇<sup>[52]</sup>。

叔丁醇是一种高效自由基抑制剂, 通过与羟基自由基的快速反应达到中断整个自由基链反应的作用, 叔丁醇与羟基自由基的反应速率常数为  $6 \times 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ , 而与臭氧的反应速率常数仅为  $3 \times 10^{-3} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ <sup>[53]</sup>。

在实验中, 通过投加叔丁醇自由基抑制剂, 使污泥的破解过程不受羟基自由基反应的作用, 与未投加抑制剂时的破解效果进行对比, 从而确定污泥臭氧破解的主要作用途径。向 500mL 污泥中投加 0.025g 叔丁醇 (分析纯), 污泥中叔丁醇的初始浓度为 50mg/L。选择气源流量 90L/h, 污泥初始 pH 值为 6.72。在自由基抑制剂叔丁醇初始浓度为 0 和 50mg/L 的条件下, PCOD 释放率与臭氧投量变化的关系如图 4.2 所示。

由图可知, 当叔丁醇初始浓度为 50mg/L 时, 在臭氧投加量 0~0.06gO<sub>3</sub>/gSS 范围内, PCOD 释放率低于未投加叔丁醇时, 与臭氧投加量的线性相关性较好。臭氧投加量超过 0.06gO<sub>3</sub>/gSS 时, PCOD 释放率增长速率接近未投加叔丁醇时, 曲线斜率与未投加叔丁醇时拟合线的斜率接近。这说明在 0~0.06gO<sub>3</sub>/gSS 范围内, 自由基反应被叔丁醇完全抑制, 当臭氧投加量超过 0.06gO<sub>3</sub>/gSS 以后, 投加的叔丁醇基本被消耗, 污泥的破解机理与未投加叔丁醇时相似。

在 pH= 6.72 的中性条件下, 自由基抑制剂叔丁醇初始浓度分别为 0 和 50mg/L 时, 拟合线的斜率分别为 952.33 和 202.6, 可以算出此时间接反应和直接反应对

PCOD 释放率的贡献比例分别为 78.7%和 21.3%，羟基自由基间接反应为污泥臭氧破解的主要作用途径。

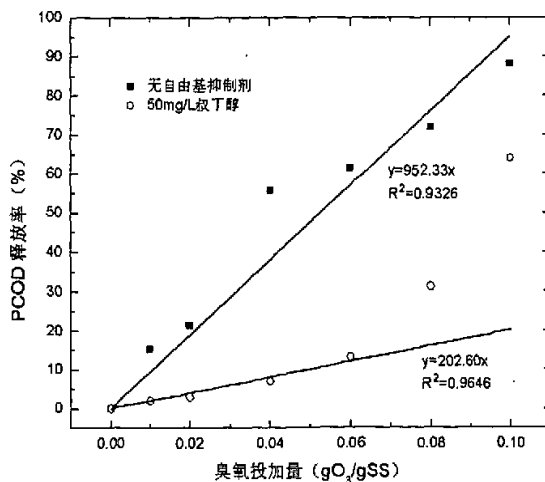


图 4.2 不同叔丁醇浓度下，臭氧投加量对固相 COD 释放率的影响

Fig. 4.2 Effect of ozone dose on particulate  
COD release rate under different tert-Butyl alcohol con.

## 4.2 污泥臭氧破解反应模型

以不同实验条件下的数据作为样本，利用多元线性回归方法，建立污泥臭氧破解反应模型。

一个完善的模型应该包含所有的有效变量，不包含任何无效变量<sup>[54]</sup>。由前文可知，在诸多反应条件中，影响污泥臭氧破解效果的主要因素为臭氧投加量和臭氧浓度，以此确定模型自变量为臭氧投加量和臭氧浓度。

本文中以固相 COD 的释放率作为衡量污泥破解效果的指标，固相 COD 的释放率成为反应动力学模型的唯一因变量。在 pH 中性条件 (pH=6.72~7.12) 下，不同臭氧投加量和臭氧浓度及其对应的固相 COD 释放率，见表 4.1 所示。

表 4.1 污泥臭氧破解反应模型样本

Table4.1 Matrix of ozonation integration reaction for sludge

编号	投加量 Q (gO <sub>3</sub> /gSS)	ln(Q)	臭氧浓度 c (mg/L)	ln(c)	PCOD%	y
1	0.01	-4.6052	31.96	3.4645	7.7062	2.0420
2	0.02	-3.9120	31.96	3.4645	14.9341	2.7036
3	0.04	-3.2189	31.96	3.4645	37.9622	3.6366
4	0.06	-2.8134	31.96	3.4645	46.0231	3.8291
5	0.08	-2.5257	31.96	3.4645	52.4179	3.9592
6	0.1	-2.3026	31.96	3.4645	70.5198	4.2559
7	0.01	-4.6052	36.27	3.5910	10.6905	2.3694
8	0.02	-3.9120	36.27	3.5910	17.4774	2.8609
9	0.04	-3.2189	36.27	3.5910	23.2589	3.1467
10	0.06	-2.8134	36.27	3.5910	44.3341	3.7918
11	0.08	-2.5257	36.27	3.5910	66.3759	4.1953
12	0.1	-2.3026	36.27	3.5910	84.7405	4.4396
13	0.01	-4.6052	40.21	3.6941	14.8621	2.6988
14	0.02	-3.9120	40.21	3.6941	21.2183	3.0549
15	0.04	-3.2189	40.21	3.6941	27.5588	3.3163
16	0.06	-2.8134	40.21	3.6941	35.3949	3.5666
17	0.08	-2.5257	40.21	3.6941	77.3952	4.3489
18	0.1	-2.3026	40.21	3.6941	86.4153	4.4592
19	0.01	-4.6052	41.5	3.7257	15.2547	2.7249
20	0.02	-3.9120	41.5	3.7257	21.4305	3.0648
21	0.04	-3.2189	41.5	3.7257	55.6347	4.0188
22	0.06	-2.8134	41.5	3.7257	61.3091	4.1159
23	0.08	-2.5257	41.5	3.7257	71.8791	4.2750
24	0.1	-2.3026	41.5	3.7257	88.1103	4.4786

模型数学形式为:

$$y = k_0 \times [Q]^a \times [c]^b \quad (4.4)$$

式中: y——固相 COD 释放率, %;

Q——臭氧投加量, gO<sub>3</sub>/gSS;

c——臭氧浓度, mg/L;

k<sub>0</sub>——动力学常数;

a——臭氧投加量影响指数;

b——臭氧浓度影响指数。

$$\text{两边取常用对数后, 可得 } \ln(y) = \ln(k_0) + a \ln(Q) + b \ln(c) \quad (4.5)$$

将所求解模型线性化, 可以通过多元线性回归方法建立模型。

解得:  $\ln(k_0) = 1.855$ ,  $a = 0.848$ ,  $b = 1.227$

$$y = 6.392 \times [Q]^{0.848} \times [c]^{1.227} \quad (4.6)$$

由上式可见, 污泥固相 COD 释放率与臭氧投加量、臭氧浓度成正比, 提高臭氧投加量、臭氧浓度可以改善污泥臭氧破解的效率。

对回归方程进行检验, 两个回归系数 a、b 的 t 检验均通过, 表明所选择的自变量为影响污泥固相 COD 释放率的主要因素; 回归方程通过 F 检验, 回归方程的回归效果显著; 方程拟合程度测定表明回归线对样本数据点的拟合程度较高; 回归标准误差很小。

通过以上统计检验, 表明可以使用该模型表达污泥臭氧破解效率与臭氧投加量、臭氧浓度之间的关系。

### 4.3 本章小结

比较不同污泥 pH 条件下污泥臭氧破解的效果, 过高或过低的 pH 值对污泥臭氧破解均不利, 反应应控制在中性条件下进行。在中性条件下, 污泥的破解过程受间接反应与直接反应的共同作用影响, 其中羟基自由基间接反应为污泥臭氧破解的主要作用途径。

利用多元线性回归法获得以固相 COD 释放率为因变量, 臭氧投加量和臭氧浓度为自变量的污泥臭氧破解模型, 经过验证, 模型显著性高, 实验数据与模型拟合较好, 可以使用该模型表达污泥臭氧破解效率与臭氧投加量、臭氧浓度之间的关系。

## 5 臭氧化污泥的可生化性

臭氧氧化污泥减量系统由污泥臭氧破解子系统和活性污泥生化处理子系统组成。微生物处在细胞壁的保护下，本身的生物降解非常困难。污泥臭氧破解子系统中污泥经过臭氧破解，微生物细胞结构破坏失去活性，有机细胞物质溶解于水中形成可被细胞重新利用的自底基质，进而臭氧化污泥活性污泥生化处理子系统中得到生物降解，利用自底基质的生物量增长即为隐性生长。由此可见，在破解——生物降解过程中，臭氧化污泥的可生化性决定了活性污泥生化处理子系统的运行条件，反映了臭氧化污泥减量的技术可行性。

Saktaywin 在研究中发现，可生物降解有机物在臭氧化初始阶段被释放，随着臭氧投加量的增加，总体上溶解性有机物可生化性下降<sup>[35]</sup>。Nishijima 认为，臭氧氧化过程中，有机物的生化反应速率和其与臭氧的反应速率直接无必然联系，对可生物降解有机物和难降解有机物同样有氧化作用<sup>[54]</sup>。因此有必要对臭氧化污泥，即自底基质的可生化性进行分析。

在第 4 章中分析了污泥臭氧破解合适的 pH 值范围以及臭氧投加量、臭氧浓度等影响因素与破解效率的关系。在此基础上，在实验条件范围内选定处理时 pH 值和臭氧浓度，根据在臭氧投加量影响下破解效率的变化规律选定污泥臭氧化处理程度。在确定的处理程度下，通过自底基质对污泥比耗氧速率及脱氢酶活性的影响说明其可生化性。

### 5.1 污泥臭氧化处理程度的确定

根据 4.2 中通过多元线性回归获得的污泥臭氧破解反应模型：

$$y = 6.392 \times [Q]^{0.848} \times [c]^{1.227}$$

式中：y——污泥固相 COD 的释放率

由回归方程可见，在一定臭氧浓度 c 下，臭氧投加量 Q 足够大时，污泥固相 COD 的释放率能够达到 100%。而根据 Saktaywin 的研究<sup>[35]</sup>，最终达到一定臭氧投加量时，污泥固相 COD 释放率趋近极限释放率值，臭氧投加量增大对其基本不再产生作用，无法达到 100% 的污泥固相 COD 释放率。本实验中设定的臭氧投加量范围上限较低，因此没有观察到这一现象。

另一方面, 根据 3.1 中对臭氧化过程中污泥浓度变化的观察, 发现在一定臭氧浓度下, 投加量增加到  $0.08\text{gO}_3/\text{gSS}$  后, TSS、VSS 减少率几乎不再增加, 变化曲线趋于水平。污泥固相 COD 与污泥 VSS 均可作为固相有机物的含量指标, 因此存在 VSS 最大减少率与污泥固相 COD 极限释放率这两点, 说明在一定的臭氧处理条件下, 污泥存在所能达到的最大破解效率。

根据 4.1 和 4.2 对污泥臭氧破解中臭氧浓度、污泥 pH 值对破解效果影响情况分析, 较高的臭氧浓度和中性条件对污泥破解有利。因此气源流量选取臭氧发生器最高臭氧浓度的对应气流量  $90\text{L/h}$ , 处理前污泥 pH 为 6.72。

在臭氧投加量的选择上, 为控制污泥处理成本, 应该在使污泥接近最大破解效率的前提下, 选取较低的投加量。在实验中观察到, 当气源流量  $90\text{L/h}$ ,  $\text{pH}=6.72$  时, VSS 的变化曲线在投加量  $0.08\text{gO}_3/\text{gSS}$  附近出现拐点, VSS 接近最大减少率。因此选择  $0.08\text{gO}_3/\text{gSS}$  作为处理过程的臭氧投加量。

污泥臭氧破解按照以上确定的操作条件进行时, 污泥处理前后的性质见表 5.2 所示。

表 5.2 污泥臭氧破解前后的性质

项目	臭氧投加量为 0	臭氧投加量为 $0.08\text{gO}_3/\text{gSS}$
VSS (mg/L)	4280	805
VSS 减少率 (%)	0	81.19
SCOD (mg/L)	103	442.5
PCOD 释放率 (%)	0	71.88

## 5.2 臭氧化污泥的可生化性研究

### 5.2.1 对比耗氧速率的影响

比耗氧速率 (SOUR) 是判断废水可生化性的常用指标。本实验中通过分别测定活性污泥在无基质、投加外加基质、投加自底基质的条件下的比耗氧速率, 考察自底基质的可生化性。

采用活性污泥系统曝气池污泥作为测定 SOUR 的活性污泥, 以活性污泥系统日常运行的人工废水作为外加基质, 基质碳源主要为葡萄糖和乙酸钠, 以臭氧化污泥的上清液作为活性污泥的自底基质。臭氧化污泥的处理条件为: 臭氧投加量  $0.08$

$O_3/gSS$ , pH=7, 气源流量 90L/h。

以基质的液相 COD (SCOD) 作为基质浓度指标, 实验条件及结果见表 5.1 所示。

表 5.1 活性污泥在不同基质条件下的比耗氧速率

Table 5.1 SOUR of active sludge under different substrate

编号	外加基质 (mgSCOD/L)	自底基质 (mgSCOD/L)	SOUR ( $mgO_2/g MLVSS \cdot h$ )
1	/	/	2.34
2	50	/	22.28
3	100	/	67.65
4	200	/	78.69
5	/	150	4.24
6	/	300	5.27

投加两种基质不同基质时的比耗氧速率, 与无基质情况下的内源呼吸耗氧速率之比为相对耗氧速率, 不同浓度外加基质、自底基质条件下, 污泥相对耗氧速率见图 5.1 所示。

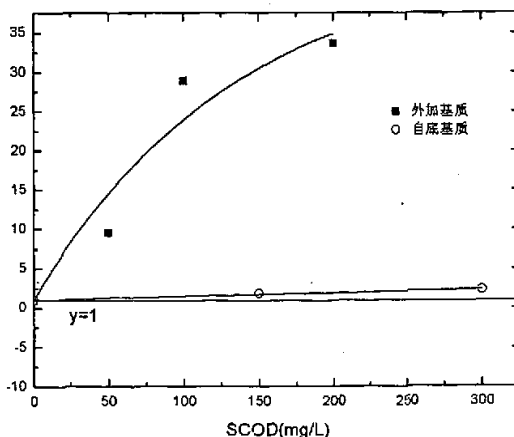


图 5.1 活性污泥相对耗氧速率图

Fig. 5.1 Comparative SOUR of activated sludge

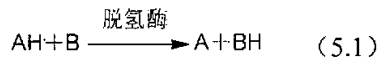
由图可见, 在相同 SCOD 条件下, 在投加自底基质时污泥耗氧速率远低于投加外加基质时, 仅仅略高于污泥的内源呼吸耗氧速率, 说明相对于富含易生化有机物的人工废水, 臭氧化污泥中有机组分的可生化性较差。投加自底基质时污泥的相对耗氧速率线始终在内源呼吸基线上方, 且耗氧速率随基质浓度提高而增大, 说明自



底基质对微生物无毒，对污泥活性不会造成抑制。

### 5.2.2 对脱氢酶活性的影响

有机物质的生化反应需要在各种酶的参与下实现，由于有机物在生物体内的氧化往往是通过脱氢来进行，因此在其中脱氢酶占有重要的地位<sup>[53]</sup>。脱氢酶是一类氧化还原酶，它的作用是催化氢从被氧化的物体（基质 AH）中转移到另一个物体（受氢体 B）上：



活性污泥中脱氢酶的活性与水中营养物浓度成正比。此外，由于酶是一类蛋白质，对毒物的作用非常敏感，当污水中有毒物存在时，会使酶失活，造成污泥活性下降。因此可以通过测定活性污泥脱氢酶活性的变化情况，考察自底基质的可生化性。。

以活性污泥系统曝气池污泥测定脱氢酶活性，以臭氧化污泥的上清液作为活性污泥的自底基质，除此之外不加其它碳源。臭氧化污泥的处理条件为：臭氧投加量 0.08 gO<sub>3</sub>/gSS，pH=7，气源流量 90L/h。

在 24h 的摇床培养过程中，测定活性污泥脱氢酶活性与液相 COD 的变化情况，见图 5.2 所示。

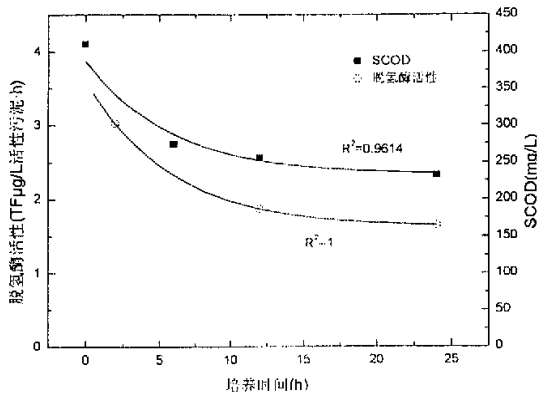


图 5.2 SCOD 与活性污泥脱氢酶活性变化

Fig. 5.2 Change of SCOD and dehydrogenation enzyme's activity

脱氢酶活性与营养物质浓度成正比，但从基质与活性污泥开始混合，需经过一段滞后时间，脱氢酶活性才能达到最大，因此以培养 2h 后的脱氢酶活作为其变化过

程中的最高值。

由图可知,当培养 12h 时,污泥中 SCOD 减少率为 37.8%,而脱氢酶活性与 2h 时的最高值相比下降 38.2%;当培养 24h 时污泥中 SCOD 减少率为 43.3%,而脱氢酶活性与 2h 时的最高值相比下降 45.5%,脱氢酶的活性与自底基质浓度成正比。从而说明自底基质对微生物无毒,同时活性污泥能够通过利用自底基质维持其正常的生理活动。

综上所述,从自底基质对污泥比耗氧速率及脱氢酶活性两方面的影响上看,其可生化性较差,但活性污泥能够通过利用自底基质进行生理活动,说明自底基质能够作为微生物的营养源,通过生化反应得到矿化,强化隐性生长理论适用于臭氧氧化污泥减量系统。

### 5.3 本章小结

在臭氧投加量的选择上,为控制污泥处理成本,应该在使污泥接近最大破解效率的前提下,选取较低的投加量。当气源流量 90L/h, pH=6.72 时,最佳臭氧投加量为 0.08gO<sub>3</sub>/gSS。

从自底基质对污泥比耗氧速率及脱氢酶活性两方面的影响上看,其相对于富含易生化有机物的人工废水可生化性较差,但同时自底基质对微生物无毒,对污泥活性不会造成抑制。活性污泥能够通过消耗自底基质维持其生理活动,说明自底基质能够作为微生物的营养源,强化隐性生长理论适用于臭氧氧化污泥减量系统。

## 6 结论与建议

本文通过分析不同处理条件下臭氧氧化对污泥性状的影响及破解效率,研究污泥臭氧破解反应机理与、反应模型及臭氧化污泥的可生化性,从而对臭氧氧化污泥减量的技术可行性进行评价。研究得到以下结论:

1) 臭氧投加量从 0 增加至 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 的处理过程中,部分固相有机物被完全矿化,部分溶解后在液相中以有机形式存在,而无机物在污泥固相中的比例上升。存在与臭氧浓度相关的对应的臭氧的最小有效投加量和最大破解效率。臭氧氧化过程中污泥固相释放出的有机氮约 95%以 N<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> 的气态形式逸出,液相中有机氮浓度略有上升,硝酸盐氮成为无机氮中最主要的组成部分,亚硝酸盐氮由于氧化作用几乎完全转化,氨氮在总氮中所占比例始终较低。臭氧氧化过程中污泥 SVI 下降,污泥沉降性能提升。臭氧氧化过程中污泥 pH 值逐步降低,污泥由中性变为弱酸性。本实验中污泥臭氧氧化过程的主要产物为丙酸,臭氧投加量为 0.1gO<sub>3</sub>/gSS 时污泥液相中丙酸浓度为 67.2mg/L。

2) 在中性条件下,污泥臭氧破解的主要作用机理为羟基自由基间接反应。

臭氧投加量和臭氧浓度为污泥臭氧破解效果的主要影响因素,利用多元线性回归法获得并验证了以固相 COD 释放率为因变量,臭氧投加量和臭氧浓度为自变量的污泥臭氧破解模型:  $y = 6.392 \times [Q]^{0.848} \times [c]^{1.227}$ , 可使用该模型表达污泥臭氧破解效果与臭氧投加量、臭氧浓度之间的关系。

3) 在臭氧投加量的选择上,为控制污泥处理成本,应该在使污泥接近最大破解效率的前提下,选取较低的投加量。本实验中当气源流量 90L/h, pH=6.72 时,最佳臭氧投加量为 0.08gO<sub>3</sub>/gSS。

4) 自底基质对污泥比耗氧速率及脱氢酶活性两方面的影响证明自底基质对微生物无毒,对污泥活性不会造成抑制。活性污泥能够通过消耗自底基质维持其生理活动,强化隐性生长理论适用于臭氧氧化污泥减量系统。

根据本研究的结果,以下方面值得进一步深入研究

1) 将污泥臭氧破解与活性污泥生化系统结合,在污泥破解效率一定时,找到系统零污泥排放时的的污泥臭氧化处理率  $n$ 。

- 2) 对臭氧氧化污泥减量进行长效性研究, 分析其对污泥活性的长期影响。
- 3) 将臭氧氧化与超声波、过氧化氢氧化相结合, 提高污泥臭氧破解效率, 降低处理成本。

## 参考文献

- [1] 梁鹏, 黄霞, 钱易 污泥减量化技术的研究进展, 环境污染治理技术与设备, 2003 年 1 月, 第 4 卷第 1 期, 44-52
- [2] 李季, 吴为中 国内外污水处理厂污泥产生、处理及处置分析, 2003 污泥研讨会, 上海
- [3] 柯建明, 王凯军, 田宁宁 城市污水污泥的处理和处置方法问题研究, 2003 污泥研讨会, 上海
- [4] Liu Y., Tay J.H. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process, *Biotechnol Adv*, 2001, 19: 97-107
- [5] Weemaes M. P. J., Verstraete W. H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 1998, 73: 83-92
- [6] 尹军, 谭学军 污水污泥处理处置与资源化利用, 化学工业出版社, 2005
- [7] 赵庆祥 污泥资源化技术, 化学工业出版社, 2002: 10-11
- [8] 刘新文, 沈东升 污泥减量化的生物化学技术研究进展, *中国沼气*, 2003, 21(3): 18-21
- [9] Scheminski A., Krull R., Hempel D. C. Oxidative treatment of digested sewage sludge with ozone, *Wat Sci Technol*, 2000, 38(8-9): 145-153
- [10] 杨波, 陈季华, 奚旦立 剩余污泥的处理与处置技术, *东华大学学报(自然科学版)*, 2005, 31(3): 126-130
- [11] 何岩, 周恭明 剩余污泥减量化技术的研究发展, *环境技术*, 2004 年第 1 期, 39-42
- [12] 刘洪波, 季明, 崔勇, 李金发 污泥处置技术与污泥规划中的多元化处置设想, 2003 污泥研讨会, 上海
- [13] 李军, 杨秀山, 彭永臻 微生物与水处理工程 化学工业出版社, 2002
- [14] 奚旦立 环境与可持续发展, 高等教育出版社, 1999: 134-140
- [15] 陈世和 微生物生理学原理, 同济大学出版社, 1992: 95-105
- [16] Russel J. B., Cook G. M. Energetics of bacterial growth: balance of anabolic and catabolic reactions, *Microbiol Rev*, 1995, 59(1): 48-62
- [17] Mark C. M., Loosdrecht V., Henze M. Maintenance, endogeneous respiration, lysis, decay and predation, *Wat Sci Technol*, 1999, 39(1): 107-117
- [18] Saktaywin W., Tsuno H., Nagare H. Advanced sewage treatment process with excess sludge

- reduction and phosphorus recovery, *Water Research*, 2005(39): 902-910
- [19] Ghyooy W., Verstraete W. Reduced sludge production in a two-stage membrane-assisted bioreaction, *Water Research*, 2000, 34 (1): 205-215
- [20] Canales A., Pareilleux A., Rols J. L., Goma C., Huyard A. Decreased sludge production strategy for domestic waste treatment, *Wat Sci Technol*, 2001, 44: 443-444
- [21] Muller J. A. Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge, *Water Sci Technol*, 2000, 42(9): 167-174
- [22] 王琳, 王宝贞 污泥减量技术, *给水排水*, 2000, 26(10): 28-31
- [23] Rocher M., Goma G., Begue A.P., Louvel L., Rols J. L. Towards reduction in excess sludge production in activated sludge process: biomass physicochemical treatment, biodegradation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999(51): 883-890
- [24] Tanaka S., Kobayashi T., Kamiyama K. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge, *Water Sci Technol*, 1997, 35(8): 209-215
- [25] Weemaes M., Grootaerd H., Simoens F. Anaerobic digestion of ozonized biosolids, *Water Research*, 2000, 34 (8): 2330-2336
- [26] Saby S., Djafer M., Chen G. H. Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process, *Water Research*, 2002, 36: 656-666
- [27] Muller J., Lehne G., Schwedes J. Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion, *Wat Sci Technol*, 1998, 38(8-9): 425-433
- [28] Kamiya T., Hirotsuji J. New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment, *Wat Sci Technol*, 1998, 38(8-9): 145-153
- [29] Cui R., Jahng D. Nitrogen control in AO process with recirculation of solubilized excess sludge, *Water Research*, 2004, 38: 1159-1172
- [30] Song K. G., Choung Y. K., Ahn K. H. Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production, *Desalination*, 2003, 157: 353-359
- [31] 储金宇等, 臭氧技术及应用 化学工业出版社, 2002: 20-27
- [32] 王凯雄 水化学, 化学工业出版社, 2001: 250-254
- [33] Yasui H., Nakamura K., Sakuma S. A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production, *Wat Sci Technol*, 1996, 34(3-4): 395-404
- [34] Sakai Y., Fukase T., Yasui H. An activated sludge process without excess sludge production,

Wat Sci Technol, 1997, 36(11): 163-170

[35] Saktaywin W., Tsuno H., Nagare H. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery, *Water Research*, 2005(39): 902-910

[36] Egemen E., Corpening J., Padilla J. Evaluation of ozonation and cryptic growth for biosolids management in wastewater treatment, *Wat Sci Technol*, 1999, 39(10-11): 155-158

[37] 王琳, 王宝贞, 张相忠 利用臭氧氧化实现污泥减量 中国给水排水 2003, (19): 38-40

[38] 王琳, 孙德栋 臭氧氧化污泥的试验研究 环境污染与防治 2005, 27 (2): 99-102

[39] 王琳, 孙德栋 臭氧氧化分解污泥的试验研究 中国海洋大学学报 2005, 35 (1): 83-86

[40] Strand S. E., Harem G. H., Stensel H. D. Activated-sludge yield reduction using chemical uncouplers. *Water Environment Research*, 1999, 71(4): 454-458

[41] Chen G. H. Minimization of activated sludge production by chemically stimulated energy spilling, *Water Sci Technol*, 2000, 42(12): 189-200

[42] Mayhew M., Stephenson T. Biomass yield reduction is biochemical manipulation possible without affecting activated sludge process efficiency, *Wat Sci Technol*, 1998, 38(8-9): 137-144

[43] Wei Y., Van Houten R. T., Borger A. R. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment, *Water Research*, 2003, 37: 4453-4467

[44] Dziurla M. A., Salhi M., Leroy P. Variations of respiratory activity and glutathione in activated sludges exposed to low ozone doses, *Water Research*, 2005, 39: 2591-2598

[45] Nishimura F. Alternation and reduction characteristics of activated sludge by ozonation, *Adv. Asian Environ. Eng.*, 1(1): 18-23

[46] 赵庆祥 污泥资源化技术, 化学工业出版社, 2002: 10-11

[47] 李军, 杨秀山, 彭永臻 微生物与水处理工程 化学工业出版社, 2002

[48] Lesslie C. P., Grady J. R. *Biological wastewater treatment (second edition)*, Marcel Dekker, Inc., NewYork, 1999

[49] Pere J., Alen R., Viikari L. Characterization and dewatering of activated sludge from the pulp and paper industry, *Wat Sci Technol*, 1993, 28(1): 193-201

[50] Yasui H., Miyaji Y. A novel approach to removing refractory organic compounds in drinking water, *Water Science and Technology*, 1992, 26(78): 1503-1512

[51] Barlindhaug J., Qdegaard H. Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitrification, *Water Science and Technology*, 1996, 34(1-2): 371-378

- [52] 克里斯蒂安·戈特沙克, 尤迪·利比尔, 阿德里安·绍珀 水和废水臭氧氧化, 臭氧及其应用指南, 中国建筑工业出版社, 2004
- [53] Gurol M. D., Akata A. Kinetics of ozone photolysis in aqueous solution, *AICHE Journal*, 1996, 42: 3283-3292
- [54] Nishijima W., Fahmi, Mukaidani T., Okada M., DOC removal by multi-stage ozonation-biological treatment, *Water Research*, 2003, 37: 150-154
- [55] 朱南文, 闵航, 陈美慈, 赵宇华 TTC-脱氢酶测定方法的探讨, *中国沼气*, 1996, 14(2): 3-5



## 致 谢

本论文在导师徐向阳教授的严格要求和悉心指导下完成。攻读硕士学位的这段时间里，导师严谨的学术态度、渊博的学术知识和对待科研精益求精、全心投入的精神使我受益匪浅，不断激励我努力进取。在论文完成之际，对导师两年来的关心与教诲表示最诚挚的感谢。

本论文在实验过程中得到了朱亮师兄的热心帮助和指导，在此要特别对他表示感谢。

同时感谢许恒韬、冯继勤、曹丹凤、管玲飞、罗伟国、李炳智、林海转、杨燕妮、何晓丽等实验室全体成员的大力支持与关注。

最后，对参加本文评议、评阅、答辩和对本论文提出宝贵意见的所有专家、老师、同学表示最诚挚的谢意！

汪启光

2006年5月于华家池