

天津大学

硕士学位论文

污泥超声破解对高温厌氧消化的促进作用研究

姓名：韩育宏

申请学位级别：硕士

专业：环境工程

指导教师：季民

20070601

摘要

随着社会的发展,污泥土地利用技术受到越来越严格的社会环境限制。为满足污泥土地利用过程中生物安全性的要求,高温厌氧消化在欧美等国家已受到高度重视。如在厌氧消化前对污泥进行破解预处理,可以加速污泥的水解过程,从而达到缩短消化时间、减少消化池容积、提高甲烷产量的目的。

由城市污水厂采集来的剩余污泥,经槽式或探头式超声波反应器预处理后,投加于小型**高温厌氧反应器**进行消化处理。试验中通过改变投配率来控制厌氧消化的时间,研究超声破解时间等对厌氧消化过程中生物气产量、有机物去除率等的影响。

试验结果表明,在污泥破解效果相同时,槽式超声波反应器的比能耗小于探头式,而且每次破解污泥体积大。因此,在后续试验中采用槽式超声波反应器对污泥进行破解,声能密度为 0.133W/mL;超声破解时间为 60min 和 90min。

以中温厌氧消化污泥作为种泥培养高温污泥,采取逐步升温的方式。发现在 45℃之前,升高温度对厌氧消化系统造成的影响不大,当温度升高到 48~52℃之间时,厌氧消化能力明显下降。温度升高到 55℃后,产气量和有机物去除率又迅速恢复,并优于中温状态。

污泥经超声波预处理后再进行**高温厌氧消化,生物气产量和产气率都较控制组有显著提高**,投配经 90min 超声破解的污泥,生物气的产量随投配率的增加而增加。当投配率小于 12.5%时,与控制组相比,超声破解对 TCOD、VS 去除效果的促进作用不显著。当投配率为 12.5%和 25%时,污泥经超声破解后厌氧消化反应的 TCOD 和 VS 的去除率较控制组有显著提高。超声破解可减少后续高温厌氧消化的污泥产量(以 VSS 表示),污泥经 90min 破解后,随着污泥投配率的增加,VSS 去除率不断提高。当投配率为 25%时,VSS 去除率为 48.03%,较控制组提高 26.66%。污泥超声破解可缩短高温厌氧消化的污泥停留时间,可由一般的 10~12 天缩短到 4 天,而不影响厌氧消化反应的正常运行,并且实现了污泥减量化。

在 25%的高投配率下,污泥经 90min 破解后进行高温厌氧消化,产气量、有机物去除率和污泥量均低于破解 60min 的污泥。说明在污泥破解过程中,一味追求高破解率不一定有利于改善后续高温厌氧消化的性能。

关键词: 剩余污泥 超声破解 高温厌氧消化

ABSTRACT

Sludge land utilization is restricted by stricter environment limitation with the development of society. Thermophilic anaerobic digestion has been emphasized in Europe and America in order to satisfy the requirements of biologysafety in the process of sludge land utilization. If some methods are applied as pretreatment to disintegrate sludge, the hydrolysis can be improved a lot, so that the residence time can be shortened, fermenter volume be reduced, methane production be significantly increased.

Waste activated sludge collected from municipal sewage plant is fed into small thermophilic anaerobic digestion reactor after ultrasonic pretreatment by using ultrasonic bath or probe. The digestion time is controlled by the dosing rate. The effect of disintegration time on the biogas production and the removal efficiency of organic matters in the digestion process are studied.

It has been found that the specific energy of ultrasonic bath is smaller than ultrasonic probe when reaching the same disintegration degree, and the treated sludge volume using ultrasonic bath is larger. The ultrasonic bath is selected for disintegration in subsequent anaerobic process, the ultrasonic density is 0.133W/mL, and the disintegration time is 60min and 90min, respectively.

Reactors are inoculated with mesophilic digested sludge. The step-wise temperature increments are implemented. It has been found that temperature increment before 45°C has only a minor impact on digestion system. When temperature increases to 48~52°C, the performance of anaerobic digestion is reduced significantly. The biogas production and the removal efficiency of organic matters are recovered rapidly after the temperature reaches to 55°C, and better than mesophilic system.

The biogas production and production rate are increased obviously in thermophilic anaerobic process after ultrasonic pretreatment compared to the reactor fed with non-pretreated sludge. The biogas production is increased with the argument of dosing rate at disintegration time of 90min. When the dosing rate is smaller than 12.5%, the function of ultrasonic disintegration on the removal efficiency of TCOD and VS is not remarkable. At the dosing rate of 12.5% and 25%, the removal efficiency of TCOD and VS are increased significantly compared to control group. The sludge mass

expressed in VSS can be reduced in the anaerobic digestion of pretreated sludge. The removal efficiency of VSS is increased with the argument of dosing rate at disintegration time of 90min. When the dosing rate is 25%, the removal efficiency of VSS is 48.03%, and increased by 26.66% compared to control group. The sludge retention time for thermophilic anaerobic digestion of disintegration is reduced from 10~12d to 4d, and the digestion system performs well. At the same time, sludge reduction is realized.

When the dosing rate is 25%, the biogas production, the removal efficiency of organic matters and sludge mass at disintegration time of 90min are smaller than 60min. It can be concluded that the performance of thermophilic anaerobic digestion may not be improved if the disintegration degree is too high.

KEY WORDS: waste activated sludge, ultrasonic disintegration, thermophilic anaerobic digestion

独创性声明

本人声明所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：韩育宏 签字日期：2007 年 6 月 19 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：韩育宏

签字日期：2007 年 6 月 19 日

导师签名：

签字日期：2007 年 6 月 20 日

第一章 绪论

1.1 污泥的产生、特性及处理处置

1.1.1 污泥的产生

城市污水的生物处理（生物膜法或活性污泥法）的实质是微生物以污水中胶体和溶解态有机污染物为营养基质的新陈代谢过程，这一过程的结果是污水得到净化，微生物获得能量合成新的细胞。在稳定运行的生物系统中，为维持恒定的生物量，每天新增加的生物细胞物质需要作为剩余污泥（活性污泥法）和脱落的生物膜排放。

随着经济的发展、人口的增长、市政服务设施的不断完善，我国污水处理正在以前所未有的速度发展和扩大，随之产生的污泥量也越来越大，而污泥处理是比污水处理耗费更大的工程，其处理费用一般占到污水处理厂总运行费用的25%~40%，甚至高达60%^[1]。污泥如果处理或处置不当，会对环境形成危害。因此，无论从污染物净化的完善程度，还是废水处理技术开发中的重要性及投资比例，污泥处理都占有重要地位。

目前，我国已建成并运转的城市污水处理厂有427余座，年处理能力为 $113.6 \times 10^8 \text{m}^3$ 。根据相关测算，到2010年我国城市污水处理厂每年出厂污泥（含水率75%~80%）将达到 $140 \times 10^6 \text{t}$ ^[2]。早期建设的一批污水处理厂在长期摸索和试验后，仍然没有找到好的污泥处理处置方案，污泥的处置成为一个棘手的问题。

1.1.2 污泥的特性

剩余污泥主要由悬浮的污泥絮体构成，而絮体是由大量的分散微生物细菌通过胞外聚合物（Extracellular Polymeric Substances, EPS）、阳离子（ Ca^{2+} , Mg^{2+} ）和其他细颗粒架桥而组成。污泥主要有以下几个特征：

(1)含水量高，易腐烂，并且含有多种污染物；

(2)微生物、病原体含量高，每克生污泥中病原菌的数量以亿计，这些微生物包括大肠菌、大肠粪菌、粪链球菌、噬菌体、沙门氏菌、痢疾菌属、铜绿色毛杆菌、寄生虫卵/幼虫、蛔虫、鞭虫、群体鞭虫、弓蛔虫、膜翅目幼虫、肠道病毒等；

- (3)污泥散发恶臭,同时向大气排放污染严重的温室气体;
- (4)含有重金属;
- (5)处理费用昂贵,一般约占污水处理厂总运行费用的15%~30%,占总投资10%~25%,其关键是含水量过高。

1.1.3 污泥的处理与处置方式

污泥处理与处置的主要目标为实现污泥的稳定化、减量化、无害化和资源化。污泥稳定化处理是污泥处理面临的主要问题,通过污泥的稳定化可以达到污泥无害化,同时实现污泥的减量化,为污泥的资源化创造条件。在污泥处置中,我们通常采用焚烧、填埋和土地利用。

以焚烧为核心的处理方法是彻底的处理方法,污泥焚烧后的残渣无菌、无臭、体积减少60%,可以迅速和较大程度地使污泥达到减量化,使运输和最后处置大为简化。焚烧后产生的热量也可以充分利用,具有应用前景。污泥在焚烧前必须脱水(应用受限、成本很高),且在焚烧时会产生有害气体,污泥中的重金属也会随着烟尘的扩散而污染空气,焚烧后仍存在有1/3左右固体重量的废弃物,以灰分的形式存留下来。此外,焚烧法的处理成本十分昂贵,美国大约每处理1吨污泥要消耗300美元(主要是燃料费用)。在日本,一套处理量在50m³/d左右的焚烧设备(包括土建、配套)成本高达28亿日元^[3]。在国内由于其一次性投资和成本大、焚烧烟气需进一步处理等问题很难在中小城镇广泛应用。

污泥填埋投资省、运行费用低、操作简单、管理方便,是目前我国污泥处置的主要方法,但是填埋要求面积大,环境污染严重,此外,污泥的高含水率、高黏度给填埋操作带来困难。随着可供填埋空间的减少、污泥量的不断增加、监管措施越来越严格,污泥处置方法中填埋所占的比例正逐步减少。

污泥的土地利用可以改善土壤理化指标及生物学性状,然而污泥中氮、磷可能通过水力循环导致水体污染;重金属会积聚在土壤中;污泥中的病原微生物和寄生虫卵可能加剧病害传播。

一般城市污水处理厂的污泥,含有50%~70%的有机物和较多的氮、磷等营养成分以及致病菌、寄生虫卵等有害物质。其化学性质极不稳定,如不加处置或处置不当,就会形成污染转移,乃至污染环境特别是地下水环境,散发臭气,甚至传播疾病。因此,后续的污泥处置工艺必须有效地防止这些问题的发生,即必须进行污泥的稳定化处理。污泥稳定是污泥处理处置中重要的一环,可以减少各种病原体、消除讨厌的气味,减少液体和固体数量,抑制腐化的潜力。污泥稳定过程是以降低污泥的挥发性或有机组分的含量为目标的。通常的污泥稳定化采用厌氧消化、好氧消化、污泥堆肥和化学稳定方法来实现。

各种污泥稳定方法都有不同的优缺点（见表 1-1），在实际应用过程中，要综合考虑各方面的因素选择污泥稳定化技术。在各种污泥稳定技术中，厌氧消化是一个普遍采用的方法。厌氧消化不仅可以减少污泥量，降低有机物含量稳定污泥，而且能产生可以作为能源的甲烷气体。

表1-1 污泥稳定化技术比较

稳定技术	优点	缺点
厌氧消化	良好的挥发性固体去除率，若沼气被利用，净运行费用较低，生物固体适合园林或农用，病原体活性低，总污泥量减少	要求操作人员技术成熟，易发生一些运转上的问题，存在易燃气体有关的安全问题。可能产生泡沫，甲烷形成慢，上清液中富含 COD、BOD、SS 及氨，清洁困难（浮渣或粗砂），可能产生臭气，初期投资较高
好氧消化	特别对小厂来说，初期投资较低，设备费用也较低，同厌氧相比，上清液较少，操作控制较简单，操作问题较少，不会产生臭气，易于处置，生产的污泥易于脱水，总污泥量有所减少	高能耗，同厌氧消化相比，挥发性固体去除率较高，低温严重影响运行，可能产生泡沫，去除寄生虫卵或病原微生物的效果差
污泥堆肥	高品质，可用于销售，初期投资较低（静态堆肥）	要求填充剂、强力透风和人工翻动、大量的土地面积和碳源，产生臭气
碱法工艺	低投资成本，易操作，产生气味和危害健康，杀死病原体的效果较好，作为临时或紧急方法好	药剂使用量大，需要处置的固体量增加，最终处置出路变窄

1.2 污泥的厌氧消化

污泥厌氧消化不仅现在是，而且未来仍是应用最为广泛的污泥稳定化工艺。中国国家标准 GB8918-2002 规定，城镇污水处理厂的污泥应进行稳定化处理，其有机物的降解率应大于 40%。有资料表明，德国 76% 的市政污水处理厂污泥是通过厌氧法达到稳定的，耗氧延时曝气法稳定的只有 12%（按人口当量计）。实践证明，污泥厌氧消化稳定具有如下优点：

(1) 回收能源，降低污水处理厂能耗；

- (2)稳定污泥，避免在运输及最终处置过程中对环境的不利影响；
- (3)减少污泥的运输及处置量，使最终需要处置的污泥体积减少30~50%，减轻对环境的负担；
- (4)消化污泥容易脱水，减少污泥脱水耗药量。

1.2.1 厌氧消化的原理

厌氧消化是在无氧的条件下，利用兼性菌和专性厌氧细菌进行厌氧生化反应，降解污水污泥中有机物质的一种污泥处理工艺。

污泥厌氧消化是一个及其复杂的过程，可用二阶段、三阶段和四阶段发酵理论解释。当前较为公认的理论模式是伯立特等人提出的三阶段理论^[4,5]。

第一阶段，是在水解与发酵细菌作用下，碳水化合物、蛋白质和脂肪等高分子物质水解与发酵成单糖、氨基酸、脂肪酸、甘油及二氧化碳、氢等。

第二阶段，是在产氢、产乙酸菌作用下，将第一阶段产物转化成氢、二氧化碳和乙酸。

第三阶段，是通过两组甲烷菌的作用，将氢和二氧化碳转化成甲烷和将乙酸脱羧产生甲烷。

污泥厌氧消化的控制步骤是水解步骤^[6,7]。

1.2.2 传统污泥厌氧消化存在的问题

我国应用最广的厌氧消化技术是中温厌氧消化技术。在大型城市污水处理厂建造时，一般都建造污泥厌氧消化池，以利用其产生物气。但污水厂建成投产后，污泥消化池能够正常运行起作用的不多。这主要是因为传统污泥中温厌氧消化工艺存在着反应速度慢，污泥在池内的停留时间过长，池体体积庞大，操作管理复杂，产气中甲烷含量低，无法实现能量平衡等缺点。即使 20d~30d 的停留时间仅能去除部分挥发性固体 (VS) ^[8,9]。

研究已证明污泥细胞壁的水解反应是污泥厌氧消化速率的限制步骤，主要原因是：污泥中大多数有机物存在于微生物细胞内，微生物细胞的细胞壁是一个稳定的半刚性结构，起着保护细胞的作用。细胞壁属于生物难降解惰性物质，水解较为困难，导致污泥厌氧消化过程需要较长的时间。为缩短污泥厌氧消化的时间，减少污泥量和体积，国外对污泥预处理技术有许多研究，为后续的污泥处理和利用过程提供更为适宜的物质特征条件。例如在污泥厌氧消化前进行污泥破解，以促进消化速率。污泥破解的目的就是破坏污泥的结构及细胞壁，使污泥絮体结构发生变化，细胞内的内含物溶出，进入水相，变难降解的固体性物质为易降解的

溶解性物质。破解污泥后，水相中的有机物含量会在较短的时间内大大增加，从而缩短厌氧消化的停留时间，另外，还会大大提高生物气产量。

1.3 污泥高温厌氧消化

在美国1993年颁布的503污水污泥生物固体处理处置规则中，提倡污泥处置优先土地利用。但是，随着社会的发展，污泥土地利用技术受到越来越严格的社会环境限制。为了保护公共健康，美国环保总局将污泥分为A、B两类。B类中规定粪类大肠杆菌数小于 2×10^6 MPN/g，禁止土地利用。A类中规定粪类大肠杆菌数要低于1000 MPN/g，沙门氏菌数小于3 MPN/g，可以用于土地利用。

为提高污泥土地安全利用率，有效杀灭污泥病原菌，高温（55℃）污泥厌氧消化技术得到快速发展。许多原有的中温消化池都相继改造为高温消化池。

高温厌氧技术和中温处理技术相比更能有效地降解有机物质，提高消化污泥中沼气的排放量和降低污泥的挥发性物质。这样不仅提高了固体排污的稳定性，而且减少了消化污泥中排污泥量，减轻了消化池的负荷，改善处理厂的能量平衡。高温处理技术的其他优势是更有效地杀菌和减少泡沫的产生。

丹麦荷尔贝克污水处理厂是丹麦第一间用高温厌氧消化处理污泥的处理厂，它取得了较好的结果，成为进一步发展这种工艺的基础。这种工艺能减少原始污泥以及污水处理厂产生的剩余污泥，同时能去除 N 和 P，它在 50~55℃ 范围很稳定。丹麦 8 间正在运行的污水处理厂，污泥固体的减小量和沼气的产量都高于或等于预期值。病原体含量相当可观的减低，是高温消化工艺的一个有利副产物。经过高温消化的污泥，能在现有的脱水设备中，被脱水到高固体含量状态，这同消化器中污泥量降低结合起来，意味着要处置的污泥量减少 30~40%，具体数字取决于污水处理厂的类型。

1.3.1 高温厌氧污泥的培养

中温和高温厌氧消化由最优的温度范围所区分，超过这一温度范围就会导致相当数量和种类的细菌的迅速死亡。Chen (1983) 提出，在中温污泥中存在 9% 的嗜热菌和 1% 的专性嗜热菌。高温厌氧消化中关键的一点在于嗜热菌的存在，而从中温到高温的转化需要很长的驯化时间。

采用高温消化污泥作为 55℃ 的高温厌氧工艺的接种物很容易启动，但是高温消化污泥不易获得。中温消化污泥可以作为高温工艺的种泥，已经作为 55℃ 高温工艺种泥使用过的中温污泥有：新鲜的或消化的牛粪；新鲜的或消化的下水道污泥；瘤胃液；间歇污泥消化器的污泥；厌氧塘污泥等。

以中温条件下形成的污泥能够启动高温工艺说明了在中温污泥中存在有嗜热菌，这些嗜热菌在中温条件下可能处于休眠转态，而一旦被置于高温条件下，它们即迅速增殖。一个中温的反应器可以直接地或逐渐地把温度提高到高温范围，这在文献中已有很多报道。

1.3.2 高温厌氧消化的污泥停留时间

中温消化的消化时间约为 20~30d，但对于高温处理设备，消化时间约为 10~15d^[4]。四川制药厂的谭铁鹏采用酵母废水高温消化液作为高温消化的种泥，研究了污泥高温厌氧发酵的情况^[10]。污泥取自 X 处理场生污泥，每天加一次，消化 10 天，有机容积负荷达 1.6g/L·d，驯化 20 天后才开始正式试验工作，投入的污泥为初沉池与剩余污泥的混合生污泥。从处理效率、热平衡等方面考虑，高温消化最佳时间为 10 d。另据资料报道，以下水道污泥为处理对象，采用在 90℃ 温度下对热变性调质，经 70℃ 高温酸化发酵处理后，再进入高温消化（55℃）陶瓷固定厌氧处理，缩短停留时间为 5 d，其处理效果与 38℃ 中温消化（停留时间为 20 天）相同，但其处理效率为中温消化的 4 倍。

高温消化已经被证明具有良好的稳定性，其处理周期可缩短至 10~12 d。作为高温消化处理污泥成份举例，表 1-2 中介绍了来自丹麦 Holbk 和 Aalborg Vest 两个处理厂颇具代表性的数据。

表 1-2 来自 Holbk 和 Aalborg Vest 处理厂的高温消化处理污泥中典型的合成物数据

处理厂	污泥类型	处理周期 (d)	总固态物 百分比	PH 值	挥发性脂肪酸含 量 (mmol/L H ⁺)	碱度 (mmol/L H ⁺)
Holbæk	活性污泥	11~12	1.8	7.7	5~9	60~65
Aalborg Vest	初沉泥 + 活性污泥	15	2.8	7.7	3~4	80

由上看出，高温厌氧消化技术仍具有较大的潜力，特别是在容易获得热源的情况下，如含高温的污水与污泥的处理就可以考虑采用高温消化技术，以达到缩短消化时间，提高处理效率的目的。

1.3.3 高温厌氧消化对病原菌的去除

因中温消化的温度与人体温接近，故对寄生虫卵及大肠杆菌的杀灭率较低；高温消化对寄生虫卵的杀灭率可达 99%，对大肠菌指数可达 10~100，能满足卫

生要求(卫生要求对蛔虫卵的杀灭率 95%以上,大肠菌指数 10~100)。Shih(1993)^[11]曾对高温厌氧消化中的病原微生物含量作了研究,分析注入消化装置中的粪水和从消化装置中排出的废水,对出现的各种病原菌的变化作比较。结果表明,在高温消化过程中沙门氏杆菌被完全消灭,真菌几乎 100%被降解。还发现应用 DNA 杂交技术,在高温消化中接种的马立克病毒也在 24 小时内完全消失。因此,高温消化过程可防止传染病的传播,保护人和动物的健康。

在丹麦 Holbk 处理厂,污泥的病原体含量在改型到高温消化之前和之后都进行过检测,检测的结果也列入表 1-3 中。可以看出,高温消化可以有效地杀灭病原体,消化后污泥中沙门氏菌和粪便链球菌的含量均低于国家标准。

表 1-3 Holbk 废水处理厂采用高温消化前后病原体含量检测结果

(病原体含量对比数据为丹麦关于“被控制的巴氏灭菌处理”的要求指标)

	消化前的活 性污泥	经过中温消化 后	经过高温消化 后	丹麦国家指 标
每百毫升沙门氏菌含量	100~2000	100~250	<2	不能被检出
每百毫升粪便链球菌含量	3000~30000	250~400	<10	<100

1.4 污泥破解预处理技术的研究进展

近年来,国内外学者针对有效的污泥破解方法展开了广泛深入地研究,涉及到^[12]: (1)热解法; (2)化学法: 碱或酸处理; (3)机械法: 超声波、球磨、高压均质和剪切均质等; (4)氧化法: 过氧化氢和臭氧氧化; (5)辐射法: γ 射线法和电子加速器。这些方法均可以破坏污泥的结构及细胞壁,使污泥絮体结构发生变化,使絮体中胞内外有机物质溶出进入液相,促进污泥的水解过程。

1.4.1 热解法

污泥中的碳水化合物和脂类相对容易降解,而蛋白质却难以被水解酶水解,采用热解预处理可以破坏细胞壁促进蛋白质释放而得以降解^[13-16]。P. Camacho 等人^[13]研究了高温加热对污泥破解效果的影响。其结果表明加热温度低于 40℃时,污泥的破解效果不明显,温度 60℃,加热 24hr 时,可使 TCOD 的溶出率增大到 25%,95℃加热 24hr,可使 30%~35%的 TCOD 溶出,而温度升高到 120℃时,只加热 45min,TCOD 溶出率为 35±7%。

Kepp 等^[14]报道,挪威的 Hias 污水处理厂运用热解对污泥进行厌氧消化的前

处理,运行3年效果良好。该厂采用相应的蒸气压将污泥在130~180℃加热30min,生物细胞破裂分解,细胞内水释放出来而改变了污泥的粘滞度,使污泥中含有更高的溶解性固体,因此热解可提高消化池污泥浓度。与无强化处理的技术相比,热解处理可使消化池体积减半,而且大幅度增强污泥脱水性能,污泥脱水率可提高60%~80%,消化污泥的缓冲能力加强,污泥更为稳定,臭味大大减少且易于堆放。此外,还可以起到消毒灭菌的作用,并提高产气量。

使用加热法破解污泥的缺点是,要对加热过程中产生的臭气进行处理,处理量较大时,均匀加热较困难,而且加热法易造成反应器的腐蚀问题。

1.4.2 碱解方法

污泥碱解方法是利用碱能溶解细胞壁脂肪的理论,在常温下用较低用量来实现破解细胞壁溶出细胞质的目的。

有研究者采用NaOH预处理污泥,探讨了在单级高速厌氧消化池中的消化情况^[17]。未经NaOH处理的污泥浓度(TS)为1%,NaOH处理方式分别为20meq/L(1%TS)、40meq/L(1%TS)、20meq/L(2%TS)。污泥经碱处理后进行厌氧消化,底物去除速率明显增加。厌氧消化HRT为7.5天,处理后污泥比对照组污泥的VSS去除率提高72%,COD去除率提高76%,有机物去除率随着NaOH浓度和污泥固体浓度的增大而增大。碱处理后的污泥再进行厌氧消化产气量增加,甲烷含量随着NaOH浓度的提高而增大,原因主要是碱处理后污泥含有更多的溶解性有机物,消化过程中可被厌氧微生物迅速利用^[17]。污泥经碱处理后小颗粒污泥大大增多,这些小颗粒污泥在厌氧消化中会优先被去除,污泥总比表面积下降而增大了脱水率。

加碱法存在的主要问题是,需要投加碱,增加了运行费用。而且,碱处理对生物降解性有一定抑制作用,碱解过程中若PH值过高,会发生褐变反应^[18]生成较难生物降解的物质,降低厌氧消化效率。

1.4.3 高压喷射法

高压喷射法破解污泥是利用高压水泵将污泥喷射在撞击盘上产生强大机械力使细胞壁破裂,释放胞内有机质进入液相,增大可利用底物浓度,加速厌氧消化的水解过程。In Wook Nan等人^[19]的研究表明,经高压喷射机械处理后,污泥的溶解性COD、溶解性TOC、氨氮和蛋白质大幅度增加,SS大幅度降低;将预处理后的污泥厌氧消化,污泥停留时间由13d降到6d时,VS去除率和生物气产量基本维持不变。Chio等人^[20]研究了污泥经高压喷射法预处理后对厌氧消化的

影响,污泥经预处理后蛋白质的浓度显著增加,并且随着喷射时间和压力的增加而增加。在厌氧消化的静态试验中,喷射压力为 30bar,处理 1 次,在 2~26d 的消化时间内,VS 的去除率为 13%~50%,未经任何处理的污泥厌氧消化后,VS 的去除率为 2%~35%。

高压水流喷射法的特点是经预处理的污泥中蛋白质含量显著增加,但有时机械能损失较大,需要设备材料耐高压、耐腐蚀。

1.4.4 超声波法

超声破解污泥的机理、对污泥性质的改变以及对厌氧消化的影响在下文会详细论述。超声破解作为一种新开发的技术,兼有各种处理方法的优点,其反应条件温和,污泥降解速度快、使用范围广,可与其他处理技术结合使用。

1.4.5 臭氧氧化

臭氧与污泥中化合物发生直接或间接作用,可以破坏细胞壁而使蛋白质从细胞中释放出来,进而被分解。直接反应速率较低,与反应物的结构相关,而间接反应主要通过没有特异反应的自由基进行。A. Scheminski 等人^[21]研究臭氧氧化消化污泥时,发现臭氧投量 0.5g O₃/(g 干污泥)时,污泥中 60%的有机物转化为可溶性物质,其中蛋白质含量减少 90%,多聚糖含量减少 60%,而脂类减少了 30%。M. Weenaes 等人^[22]研究臭氧预处理污泥的厌氧消化的结果表明:污泥经臭氧氧化后,其 SCOD 值由 60mg/L 增至 2300mg/L;可溶性 TOC 由 14mg/L 增至 1060mg/L;SS 由 9500mg/L 减少至 3800mg/L。还发现在臭氧处理剂量 0.1 g O₃/(gCOD)时,沼气产量增大 1.8 倍,消化速率提高 2.2 倍。但更高的臭氧处理剂量对厌氧消化效率的影响效果不太明显。

臭氧氧化之后的污泥之所以可进行生物处理,是因为臭氧氧化后的污泥中半数以上的碳是易生物降解的^[23]。但是,臭氧可能会与污水中其他还原性物质反应,臭氧氧化的效率取决于污泥的性质和操作条件,所以,臭氧的最佳投量及投加方式控制复杂。

1.4.6 r-射线法

r-射线法等一些辐射技术因具有其他方法不可替代的优越性而在环境保护中起着重要的作用^[24],而其中钴源(⁶⁰Co)应用较广。钴源产生的 r-射线穿透力强,对微生物有强的致死作用^[25];可将污泥中的大颗粒(难溶或不溶性有机质)转化为易于水解的小颗粒(可溶性有机质);并使污泥微生物的细胞膜受到破坏,

释放其中的有机物使之成为可溶性碳水化合物,改善污泥的脱水性和沉降性,从而提高厌氧消化过程中污泥的水解速率。牟艳艳等人^[26]用放射性活度为 1.85×10^{16} Bq的钴源产生的 γ -射线对污泥进行前处理,辐照时间为5h,辐照剂量分别为1kGy、3kGy、6kGy、10kGy;并以未辐射样品(10kGy)作为对照,考察不同剂量下,污泥厌氧消化特性的改善效果。经试验分析, γ -射线辐照预处理方法可以有效的改善厌氧消化污泥的物化性质:可降低污泥中有机质颗粒的大小,增加细菌胞外酶接触底物的机率,从而提高厌氧消化的水解速率;破坏污泥中微生物的细胞壁,提高了污泥厌氧消化的有效成分;辐照后的污泥碱度有所增加,提高了厌氧消化系统的抗酸性能; γ -射线与水分子发生反应生成活性物质 e_{aq}^- 、 OH^\cdot 、 H^\cdot ,这些活性自由基可与污染物发生反应,有效除去污染物,提高污泥厌氧消化的速率。

1.5 超声波技术

1.5.1 超声波的分类与应用

超声波与声波相同,即是物质介质(通常是空气和液体)中的一种弹性机械波,但是二者频率不同。通常把频率为15kHz~10MHz,超出人耳听觉上限的声波叫做超声波^[27]。根据超声波的应用可以分为两大类:一类是检测超声;另一类是功率超声。检测超声是利用超声波在介质中传播具有聚束、定向、反射、透射及衰减等特性,反映介质的性质和状态,以收集物质各种信息,其功率常为微瓦和毫瓦级。由于超声几乎能穿透任何材料,一定强度范围内对物体伤害较小,相对于光波、电磁波、x射线等辐射能量有优势,所以在工业测量^[28、29]、无损探伤、医学诊断^[30]等领域大量应用。功率超声是利用超声振动形式能量使物质的一些物理、化学和生物学特性或状态发生改变,或者使这种改变过程加快,功率超声最常用的频率范围是几十千赫,而功率由几瓦到几万瓦。功率超声与其他处理技术比较,常能大幅度提高处理速度、效率、质量和完成一般技术不能完成的工作,因此在工业、农业、国防和医药卫生、环境保护领域得到越来越广泛的应用,如超声清洗、超声加工、超声化学合成、超声治疗、药物提取、超声有机物降解等等^[31、32]。如今,超声波的应用领域已涉及船舶、冶金、机械、化工、医药、生物等几十个门类。

1.5.2 超声波反应器类型

超声化学反应器是将超声波引入并在其作用下进行各种反应的容器或系统,

其核心是超声波发生器。超声波发生器通过换能器将电能转换成声能，利用不同的换能器可制成不同形式超声化学反应器^[33]，非变幅辐射式超声化学反应器（如槽式声化学反应器）和变幅辐射式超声化学反应器（如探头式声化学反应器和管道式声化学反应器）。

(1)槽式声化学反应器

槽式声化学反应器主要是由一个不锈钢槽和固定在底部或侧面的一个或多个喇叭口式换能器构成，反应液体可直接投放在不锈钢槽内直接接受超声波辐射或将反应液体盛在反应器皿内置于耦合液中。这种超声化学反应器的频率一般在几十千赫兹，使用比较简单和方便，但也存在一定局限性，其超声强度一般较小，一般不超过 $5\text{W}/\text{cm}^2$ ，且在耦合液与反应器皿间的声阻抗很大，相当大一部分超声波被反射，超声波能量损失很大。

(2)探头式超声化学反应器

探头式超声化学反应器（或称声变幅杆浸入式声化学反应器）由变幅杆与换能器组合而成。该反应器工作时，将探头直接侵入反应液体中，将超声能量直接有效的传递到反应液体中。此类反应器工作频率通常在 $20\sim 1000\text{kHz}$ ，探头直径较小（一般 $10\sim 30\text{mm}$ ），可获得较大超声强度。但探头式超声化学反应器的探头辐射面积小，超声波辐射不均匀，而且探头直接与反应液体接触容易发生腐蚀。

(3)管道式超声化学反应器

管道式超声化学反应器与探头式超声化学反应器的原理一样，只是换能器的形状改变为环形，置于管道内侧或紧紧固定在管道外侧，使管道内的反应液体直接或间接接受到超声波的径向辐射。该反应器增大了辐射面积，辐射更均匀。置于管道内侧，增大超声波能量的利用效率，但会发生腐蚀；而置于管道外侧虽然可以避免腐蚀，但却增大了辐射阻抗。

1.6 超声波预处理技术在污泥处理中的研究及进展

1.6.1 超声波破解污泥的作用机理

超声波对污泥作用的机理比较复杂，还没有完全研究清楚，认为是多种作用效果的综合。从声学角度来看，超声波破解污泥主要是利用声波的能量，当一定强度超声波作用于某个液体体系时，液体中会产生空化现象^[34]，瞬间热点产生高温（ 5000K ）、高压（ $5\times 10^4\text{kPa}$ ），还会产生很高的剪切力。这些特性使超声波有别于机械搅拌等其他能量形式，可以在常压下完成一些需要极端条件的反应。在不添加化学变性剂、酶以及其他物质的情况下，连续的高频超声波作用能够溶

解细菌孢子，破坏菌胶团结构。

超声波对污泥能够产生一些海绵效应，使水分更容易从波面传播产生的通道通过，从而使污泥颗粒团聚、粒径增大，当其粒径达到一定程度，热运动使其相互碰撞、粘结、最终沉淀。超声波对污泥的其他一些作用，如局部发热、界面破稳、扰动等，能够使污泥中的生物细胞破壁。

1.6.2 超声波对污泥性质的改变

(1) 超声波处理改善污泥脱水性能

污泥絮体（菌胶团）内部包含水约占污泥总含水量的 27%，而菌胶团结构稳定，难以被机械作用（压滤、离心等）破坏，造成污泥脱水困难^[35]。超声波能有效地破坏污泥絮体结构，其内部包含水被释放成为比较容易去除的自由水，污泥脱水性大大提高，大幅度减少污泥量。Bien 等^[36]在消化污泥中加入有机絮凝剂后再超声预处理，污泥体积较未预处理的减少了 50%，认为超声场改变絮凝剂内部分子结构，促进了絮凝剂作用效果。

(2) 超声波处理加速污泥细胞水解

超声波在污泥处理中应用研究最活跃的内容是利用超声波对剩余污泥分解以提高厌氧消化的效率。由于污泥厌氧发酵的控制步骤是生物细胞的水解，使颗粒性有机物转化为溶解性的有机物，而正常生物水解反应十分缓慢，造成厌氧处理周期长。高强度（能量）超声波可能破坏微生物细胞壁，使细胞内的有机物释放出来，加快细胞水解过程，将厌氧消化时间大大缩短。

杨虹做了超声破解促进污泥厌氧水解酸化速率的研究^[37]，试验结果表明，未经超声预处理的污泥进行厌氧水解酸化，前 4 小时属于单纯水解阶段，消化液不产生挥发性脂肪酸（VFAs），4 小时后 VFAs 生成量才缓慢增长。污泥经超声波预处理后进行厌氧水解酸化，反应开始，VFAs 生成量就呈增长趋势。在反应初期，VFAs 生成量随时间延长成线形增长，污泥水解酸化速率符合零级动力学规律。

(3) 超声波处理提高污泥生物活性

研究表明，高强度超声波可改变污泥性质，破坏污泥结构，而低强度超声波却能加快微生物生长，提高其对有机物的分解吸收能力，加快有机质进入细胞和代谢产物排出细胞的进程，而且促进效应在超声波停止后数小时内依然存在^[38]。超声波加快膜传递的现象也被其他研究所证实^[39]。可溶性有机物增加和细胞活性增加共同作用，极大地加快了厌氧发酵速率^[40]。

(4) 超声波处理可以有效杀灭病原菌

高强度超声波处理污泥还可以有效杀死病原微生物，达到部分消毒效果。

Chu等人^[41]对大肠杆菌和异氧菌进行了试验,发现声能密度为0.33W/mL时,经20min超声辐射,异氧菌减至44%,大肠杆菌减至3%;经40min超声处理快后,异氧菌减少了82%,而大肠杆菌减少了99%以上。

1.6.3 污泥厌氧消化前超声波预处理的试验研究与实际应用情况

低频超声破解污泥能够加快厌氧消化过程,国内外关于这方面的研究很多。

Uwe Neis 等人^[42,43]进行了利用超声波技术处理污泥(53%初沉污泥、47%剩余污泥)及其对中温厌氧消化促进作用的中试研究。结果发现,利用超声波(31kHz,3.6kW)处理污泥64s后,污泥中溶解性化学需氧量(SCOD)从630mg/L提高到2270mg/L。由于空化过程释放的能量以热的形式被污泥吸收,处理后污泥的温度从15℃上升至45℃。后续的半连续式中温厌氧消化试验表明超声波破解污泥可以使厌氧消化的停留时间从22天下降至8天,而且挥发性有机物的去除率从45.8%提高到50.3%,同时CH₄的产率提高2.2倍,破解后污泥的温度对厌氧消化未造成不良影响。

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。D.J.Lee 等人^[44]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。结果表明,在超声频率为20kHz,声强为0.33W/mL时,破解污泥20min,污泥中SCOD/TCOD 仅从0.06~0.80上升至0.1。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6天累积产气量为45gCH₄/kgDS,而经破解后的污泥6天累积产气量为130gCH₄/kgDS,产气量大约提高了290%。

A.Tiehm 等人^[43]的研究显示,活性污泥的超声波预处理,能使消化器的污泥处理量显著增加,同时污泥的稳定质量不受损害。T.I. Onyeche 等人^[45]指出对超声破解后的污泥进行厌氧消化,产气量明显提高,并可有效地减少污泥体积。Bouquier 等^[46]用20kHz超声波对污泥预处理后厌氧消化,超声波输入能量从660~4547kJ/kgTS,生物气产量较对照至少提高25%。

杨洁等人^[47]对含固率为3%的污泥超声破解后厌氧消化进行了研究。结果表明,超声破解可以提高厌氧消化对挥发性悬浮固体(VSS)的去除率,而且VSS的去除率不随投配率的增加而降低,反而会上升。在2W/mL声能密度下,投配率为12.5%时,VSS去除率最大可达到38.66%。

超声破解污泥预处理已经在全世界得到广泛的应用,表1-4^[48]显示了超声预处理污泥在生产实践中的应用情况。

表1-4 超声破解污泥法在生产实践中应用情况

序号	污水厂	规模 (人口 当量)	超声 功率 (kW)	应用目的	投入使 用时间
1	Kifitel	34000	4	提高消化效率与改善消化污泥脱水性能	2003.05
2	Saabrucken-Bur bach	200000	20	提高消化效率与改善消化污泥脱水性能	2003.04
3	Friedberg	36000	4	提高消化效率与改善消化污泥脱水性能, 控制污泥丝状菌膨胀	2003.02
4	Merano	210000	16	提高消化效率与改善消化污泥脱水性能	2003.01
5	Saalouis-Waller fangen	90000	8	控制污泥膨胀	2002.11
6	Suedhessische Gas	40000	2	控制污泥膨胀	2002.04
7	Wiesbaden	360000	48	提高消化效率与改善消化污泥脱水性能	2002.04
8	Kitzbuhel	50000	8	提高消化效率与改善消化污泥脱水性能	2002.03
9	Mannheim	650000	24	提高消化效率与改善污泥脱水性能	2001.12
10	Saalouis-Waller fangen	90000	12	替代污泥好氧消化工艺, 改善消化污泥脱 水性能	2001.08
11	Ruesselsheim-R aunheim	80000	10	提高消化效率与改善消化污泥脱水性能	2001.01
12	Suedhessische Gas	40000	6	提高消化效率	2000.05
13	Detmold	95000	14	提高消化效率	2000.04

1.7 本研究的主要目标及内容

随着污泥排放标准的日益提高, 厌氧消化越来越受到重视, 在厌氧消化前进行超声波预处理的研究也越来越多。超声破解预处理技术在国外得到了比较广泛的应用, 国内主要是实验室研究, 实际应用几乎没有。目前, 国内外的研究主要是污泥经超声预处理后对中温厌氧消化的影响, 高温厌氧消化的研究还很少, 几

乎是一片空白。

高温厌氧消化的发展,主要是对污泥土地利用过程中生物安全性有了更严格要求,另外,高温消化反应速率快、污泥消化时间短。本课题就是要结合现有对污泥超声破解后特性变化及对后续中温厌氧消化影响的研究成果,研究超声破解预处理污泥对高温厌氧消化的促进作用,使处理后的污泥能够满足土地利用的要求,并为超声破解技术的应用以及如何节约能源、提高厌氧消化效率提供理论依据。

该论文是教育部天南大合作项目“废水与微污染水处理创新技术研究”课题的部分内容。主要研究内容如下:

- (1)超声声能密度和破解时间对污泥特性的影响;
- (2)高温厌氧消化污泥的驯化培养;
- (3)污泥超声破解条件、不同的污泥投配率对高温厌氧消化生物气产量、有机物去除率、固体去除率等的影响;
- (4)比较分析污泥超声破解对高温厌氧消化时间的影响。

第二章 试验装置和试验方法

2.1 污泥来源

试验所采用的污泥取自天津市纪庄子污水处理厂二沉池回流污泥。污泥取来后保存在 4℃冰箱中。在使用前通过重力浓缩调节污泥含固率为 3%左右，污泥成分见表 2-1。

表 2-1 试验用剩余污泥性质

项目	pH	TS (mg/L)	VS (mg/L)	碳水化合物 (%)	脂肪 (%)	蛋白质 (%)
数值	6.70~ 7.10	25310~ 44660	14790~ 22195	34.3~61.3	0.9~ 9.4	37.8~ 56.4

消化试验的接种污泥取自天津市东郊污水处理厂厌氧消化池。污泥取来后保存在 37℃的生化培养箱中。TCOD 为 26188.8 mg/L, TS 为 30127.5mg/L, VS 为 15422.5mg/L。

2.2 试验装置

2.2.1 超声波预处理装置

2.2.1.1 探头式超声波反应器

试验装置如图 2-1 所示, 主要由超声波换能器、超声探头及反应器容器组成。其中探头式超声发生器由宁波新芝科器研究所研制生产。该装置超声发生频率为 20kHz, 电功率为 160~1360W (可调), 钛合金探头直径为 20mm, 探头辐射面积为 3.14cm²。超声辐照方式为脉冲式, 常压操作。

反应容器为 500 mL 的玻璃烧杯, 容器上方敞开, 使被处理污泥中溶解的空气 (即空化气体) 与外部空气达到动态平衡。探头由上至下垂直伸入污泥, 伸入位置为污泥液面下 1cm, 已有研究表明探头伸入溶液不宜过深, 否则不利于反应进行^[49]。

2.2.1.2 槽式超声波反应器

试验装置如图 2-2 所示。槽式超声波反应器为多频多功率式，频率为 40 kHz (50W×2)，28kHz (75W×2)，20kHz (75W×2)。反应器为矩形不锈钢槽，总容积为 4.8L，长×宽×高为 200×120×200mm，出泥溢流口以下的有效容积为 3L。

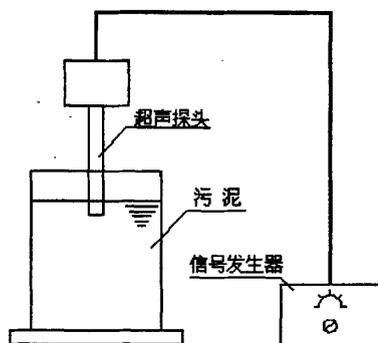


图 2-1 探头式超声波反应器示意图

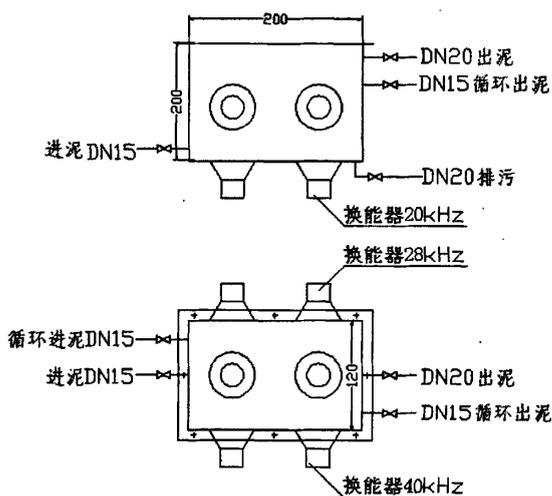


图 2-2 槽式超声波反应器示意图

2.2.2 厌氧消化试验装置

试验装置如图 2-3 所示。共有 3 个完全相同的厌氧消化装置，均由有机玻璃

加工而成，用来处理污泥的有效容积为 2L。反应器外部有一个套层，恒温水浴槽里的水在套层中循环流动以保持反应器内的温度。采用电动搅拌器进行搅拌，生物气产量通过自动计数装置计量，中间集气瓶中的水用盐酸调节至 $\text{pH}<1$ ，以避免二氧化碳的溶解。反应器日处理污泥量较少，每天在早上固定时刻进一次泥。进泥前先停止搅拌，用蠕动泵将预热到一定温度的污泥缓慢进入到反应器中，由于反应器内污泥的体积是一定的，相应体积的污泥自动排入到出泥瓶。

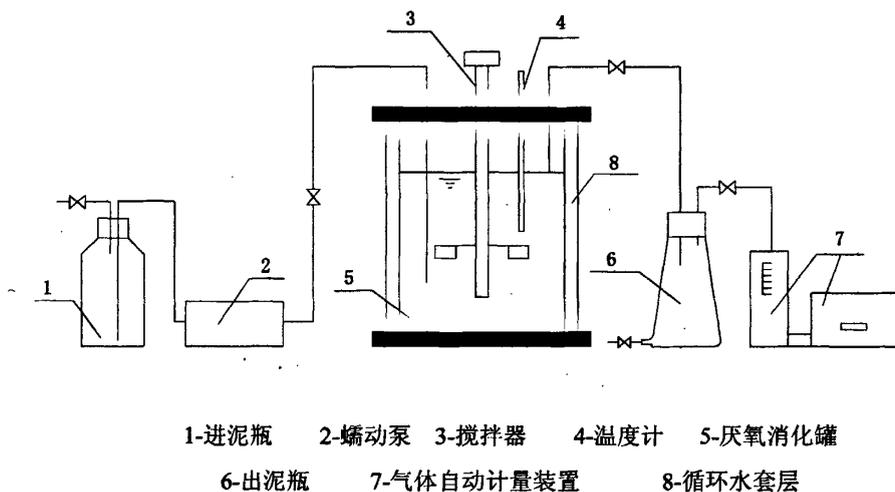


图 2-3 厌氧消化试验装置示意图

2.3 试验方法

2.3.1 超声波破解污泥的方法

本试验共设置两种超声破解污泥的方式：

(1) 探头式超声波反应器

污泥浓缩后置于玻璃烧杯中，破解时探头浸没在污泥中 10mm，调节超声输出功率至所需的声能密度，进行超声辐射，至所需的超声作用时间为止。

本组试验被破解污泥的 TS 是 34165 mg/L，反应器容积为 500ml，选用四种功率：280W、400W、560 W 和 720W，即声能密度为 0.56 W/mL、0.80 W/mL、1.12 W/mL 和 1.44 W/mL。在各声能密度下共设置 4 个破解时间：10min、20min、30min 和 45min。

(2)槽式超声波反应器

出泥溢流口以下的有效容积为 3L, 而超声功率为 400W 不变, 故声能密度为 0.133 W/mL。试验时污泥直接投放在不锈钢反应器中, 进行超声破解, 至所需的超声作用时间为止。

本组试验被破解污泥的 TS 是 29415 mg/L, 所选时间为 10min、20min、30min、45min、60 min、80 min 和 90 min。

2.3.2 厌氧消化的试验方法

3 套反应器的初始接种量均为 1900mL 东郊污水处理厂的中温厌氧消化污泥, 然后加入 100 mL 纪庄子污水处理厂二沉池回流污泥。试验开始时, 每天上午在固定时刻进一次新鲜污泥, 反应器自动排出一定体积的污泥, 对污泥进行驯化, 每天监测产气量、排泥体积和 PH 值。在中温稳定运行一段时间后, 升高温度, 逐步完成向高温厌氧消化污泥的驯化。在高温运行阶段, 当各反应器的产气量、有机物去除率比较稳定之后, 开始向各反应器投加不同预处理条件的污泥, 考察超声破解预处理对高温厌氧消化的影响。通过超声波破解试验, 确定选用槽式超声波反应器, 第二个反应器投加未经任何处理的剩余污泥, 作为控制组; 第一个反应器投加超声破解 90min 的污泥, 第三个反应器投加的污泥中超声处理条件依试验情况而定。按进流污泥投配率的不同, 试验共分 4 个阶段进行, 投配率分别为 5%、10%、12.5%和 25%, 即反应中污泥的停留时间分别为 20d、10d、8d 和 4d。

2.4 分析项目和测定方法

(1)化学需氧量 COD: COD 采用重铬酸钾法测定^[42, 50]。其中总化学需氧量 (TCOD) 是指污泥混合液的 COD 值; 溶解性化学需氧量 (SCOD) 是指混合液在高速离心机 (转速为 11000rpm) 离心 10min 后的上清液 COD 值。

(2)总固体 (TS) 与总挥发性固体 (VS): 重量法测定^[50]。取一定量的污泥混合液置于坩埚, 放入烘箱内在 105℃下烘至恒重, 取出测定 TS 值, 然后放入马弗炉, 在 600℃下灼烧 1h, 取出测定 VS 值。

(3)总悬浮性固体 (TSS) 和总悬浮挥发性 (VSS): 重量法测定^[50]。取一定量的污泥, 用中速离心机 (转速为 4000rpm) 离心 10min 后, 用真空泵将离心管内的所有物质抽滤到定量滤纸上。将滤纸转移至坩埚内, 放入烘箱, 在 105℃下烘至恒重, 取出测定 TSS 值, 然后放入马弗炉, 在 600℃下灼烧 1h, 取出测定 VSS 值。

(4)挥发性脂肪酸 (VFAs): 取适量污泥混合液用高速离心机在转速为 11000rpm 下离心 10min 后, 取上清液用气相色谱测定^[51-53]。

(5)氨氮: 将污泥混合液在高速离心机 (转速为 11000rpm) 离心 10min 后取上清液用纳氏试剂比色法^[54] 测定。

(6)蛋白质: 将污泥混合液在高速离心机 (转速为 11000rpm) 离心 10min 后取上清液用 Folin-酚试剂法^[55]测定。

(7)碱度: 溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法^[54]。将污泥混合液用高速离心机在转速为 11000rpm 下离心 10min 后, 取上清液 10mL 作为样品, 置于 150mL 三角瓶, 加入样品体积 5~10 倍的无 CO₂ 蒸馏水 (加热煮沸 15~0min 的蒸馏水) 稀释, 同时以等量的不含样品的无 CO₂ 蒸馏水为空白对照。加入溴甲酚绿-甲基红 3 滴和 0.1mol/L(1/2 Na₂S₂O₃)1 滴 (后者用于排出游离氯的干扰), 以 0.0200 mol/L 的 HCl 标准溶液滴定至恰现淡红色。

(8)pH 值: 采用电极法测定, 所用仪器为哈纳 HI9321 型微电脑式酸度计。

第三章 两种超声波反应器对污泥破解的效果

试验共设置探头式和槽式两种类型的超声波反应器破解污泥，试验结果如下。

3.1 污泥经探头式超声波反应器破解后特性的变化

3.1.1 COD 的变化

将超声破解后污泥 SCOD 值扣除破解前 SCOD 值定义为 SCOD 增加值 ($SCOD_+$, mg/L)，将 SCOD 增加值占 TCOD 的百分率定义为 SCOD 的溶出率 ($SCOD\%$, %)。

SCOD 增加值、SCOD 溶出率随声能密度和破解时间的变化分别如图 3-1 和图 3-2 所示。由图可知，在试验声能密度和破解时间范围内，声能密度相同，SCOD 增加值和 SCOD 溶出率总的趋势是随着破解时间的增加而增加。在破解时间大于 30min 之后，增加速率有趋于平缓的趋势。声能密度为 1.44W/mL 时的 SCOD 增加值与 0.56 W/mL 时相比，在破解 10min、20min、30min 和 45min 时分别增加了 131.62 mg/L、256.37mg/L、561.95 mg/L 和 473.96 mg/L。已有研究表明，超声破解时间不宜过长，因为 SCOD 的溶出并不明显，但却增大了能耗。

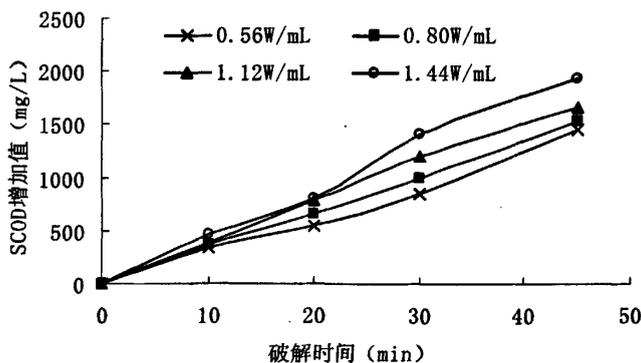


图 3-1 不同声能密度下 SCOD 增加值随破解时间的变化

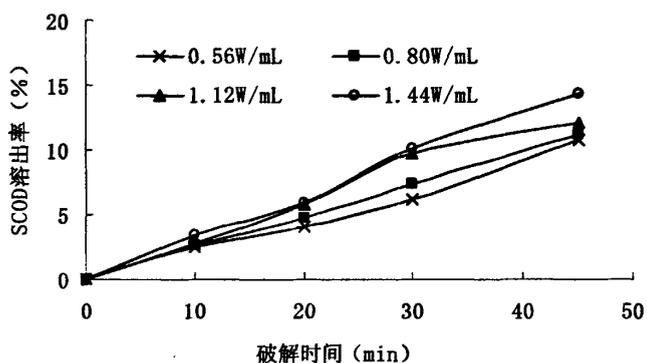


图 3-2 不同声能密度下 SCOD 溶出率随破解时间的变化

在相同的破解时间下, SCOD 增加值和 SCOD 溶出率随着声能密度的增加而增加。可能是因为随着超声声能密度的增大, 超声波产生的羟基自由基增多, 而且超声空化气泡产生的机械剪切力变大, 从而使污泥破解速率加快。在破解时间小于 20min 时, 声能密度对 SCOD 溶出率影响的差异不大; 破解时间大于 20min 之后声能密度对破解效果的影响比较明显。如破解时间为 10min、30 min 时, 声能密度为 1.44W/mL 时的 SCOD 溶出率与 0.56 W/mL 时相比, 分别增加了 0.97%、3.98%。

污泥超声破解后大量难降解的聚合物解体, 微生物的细胞壁破解, 混合液中可利用的溶解性有机物增加, 这对于加快后续厌氧消化的水解酸化速度非常有利。

3.1.2 污泥破解后有机物的成分分析

对污泥进行超声破解预处理的目的在于破坏污泥的絮体结构, 加速水解过程。大量的研究表明, 即使严格地控制条件, 水解和酸化过程也不可能分开^[56], 如果污水污泥中同时存在不溶性和溶解性有机物时, 水解和酸化更是不可分割地同时进行。基质的种类和形态对水解酸化过程的速率有着重要影响。就多糖、蛋白质和脂肪三类物质来说, 在相同的操作条件下, 水解速率依次减小。

污泥经超声破解后, 细胞内含物溶出, 低分子有机物和有机酸浓度增大, 厌氧消化性能得到改善。有必要研究污泥经破解后有机成分的变化, 看其是否更容易降解, 研究发现, 污泥破解后沥出液的主要成份是蛋白质^[48]。在破解过程中, 污泥微生物细胞内外的蛋白质由固相进入液相, 蛋白质在液相中会水解成多肽、二肽、氨基酸, 氨基酸进一步水解成低分子有机酸、氨及二氧化碳^[57], 氨氮浓度如果太高的话会对厌氧消化产生抑制作用。同时, 在污泥破解中也会生成挥发性

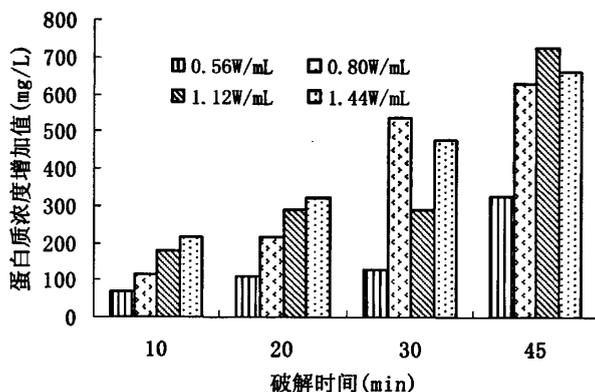


图 3-3 不同声能密度下蛋白浓度增加值随破解时间的变化

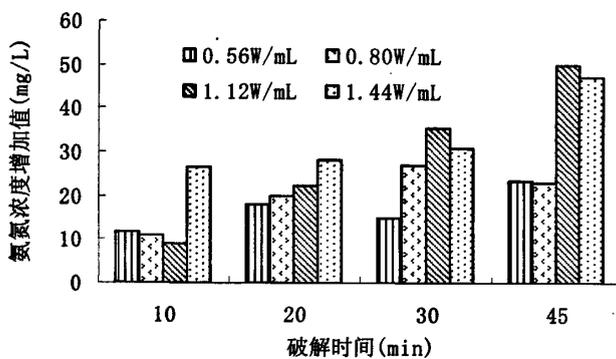


图 3-4 不同声能密度下氮氮浓度增加值随破解时间的变化

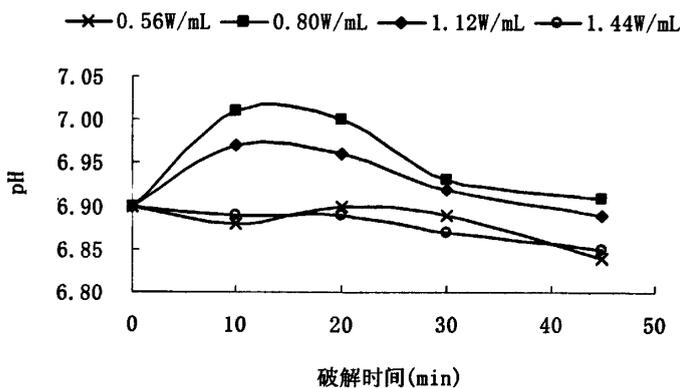


图 3-5 不同声能密度下 pH 值随破解时间的变化

脂肪酸与核酸等酸性物质，影响污泥的 pH 值。

由图 3-3 和图 3-4 可知，在试验声能密度下，蛋白质和氨氮浓度随声能密度和破解时间的增加变化不规则，整体呈上升的趋势。蛋白质的浓度变化比较显著，原污泥的蛋白质为 44.35mg/L，当声能密度为 0.56W/mL 时，破解 10min、20min、30 min、45 min，蛋白质浓度分别为 111.30 mg/L、153.91 mg/L、172.17 mg/L 和 371.30 mg/L。在不同的声能密度 0.56W/mL、0.80 W/mL、1.12 W/mL、1.44 W/mL 下破解 45 min，蛋白质浓度分别为 371.30 mg/L、675.65 mg/L、768.70 mg/L 和 705.22mg/L。

破解后沥出液中所含蛋白质的构成很复杂^[58]，蛋白质中所含氨基酸的种类与数目繁多，分子中可解离的氨基除肽链上游离氨基外，还包括侧链上的氨基等。蛋白质的解离状况取决于污泥的 pH 值，pH 值不同，解离结果会大大不同。这导致污泥上清液中氨氮值变化不是很显著，最大的是在 1.12W/mL 声能密度下破解 45min，氨氮值由 99.85mg/L 上升到 149.66mg/L，这样的氨氮变化不会给厌氧消化造成太大的不良影响。

由图 3-5 可知，随着破解时间的延长，pH 值变化无明显规律，整体呈下降的趋势。pH 值下降的可能原因是在污泥超声破解过程中产生了挥发性脂肪酸^[59,60]；另外形成污泥絮体的胞外多聚物，主要由蛋白质、碳水化合物、核酸等组成^[61]，超声破解污泥过程中，胞外多聚物被破坏，其组成成分核酸进入沥出液，也会使污泥的 pH 值降低。污泥破解过程生成的物质较为复杂，所以，体系的 pH 值变化不规则。由于厌氧系统有较大的 pH 值缓冲能力，所以破解后污泥进行厌氧消化是完全可行的。

3.1.3 污泥破解前后固体物质含量的变化

将破解前后污泥 TSS 差值占破解前污泥 TSS 的百分率定义为 TSS 的减少率，将破解前后污泥 VSS 差值占破解前污泥 VSS 的百分率定义为 VSS 的减少率。

由表 3-2 可知，在超声破解中，污泥的 TS 和 VS 随着声能密度的升高和破解时间的延长而不断的损失，但是损失的不多。损失的物质是由两方面引起的，其一是污泥中少量挥发性有机物的挥发，其二是部分有机物水解生成二氧化碳进入气相。

与 TS 和 VS 不同，TSS 和 VSS 的变化比较显著，其减少率随破解时间的延长而增加。试验中原污泥的 TSS、VSS 分别为 34.144 g/L、15.777 g/L；0.56W/mL 声能密度下破解 10min，TSS 为 32.267g/L，减少率为 5.50%；VSS 为 15.100g/L，减少率为 4.29%；1.44W/mL 声能密度下破解 45min，TSS 为 28.500g/L，减少率

为 16.53%；VSS 为 13.100g/L，减少率为 16.97%。可见，随着声能密度的增加和破解时间的延长，TSS、VSS 逐渐减少，这样就降低了厌氧消化反应器的固体负荷。

表 3-1 污泥固体物质在超声破解过程中的变化

声能密度	时间(min)	TS(g/L)	VS(g/L)	TSS(g/L)	VSS(g/L)
0	0	34.165	15.930	34.144	15.777
	10	33.365	15.810	32.267	15.100
	20	33.535	15.615	31.689	14.400
	30	33.490	15.600	31.233	14.289
	45	33.970	15.850	31.089	14.177
0.56W/mL	10	32.845	15.045	32.067	14.700
	20	33.600	15.450	31.833	14.534
	30	33.455	15.055	31.733	14.489
	45	34.210	15.770	29.978	13.667
1.12W/mL	10	33.695	15.725	31.167	13.878
	20	33.685	15.560	30.656	13.667
	30	33.480	15.545	30.700	13.467
	45	30.030	14.200	30.322	13.138
1.44W/mL	10	33.300	15.125	30.211	13.633
	20	33.055	15.165	30.633	13.533
	30	32.755	15.185	29.256	13.445
	45	33.235	15.560	28.500	13.100

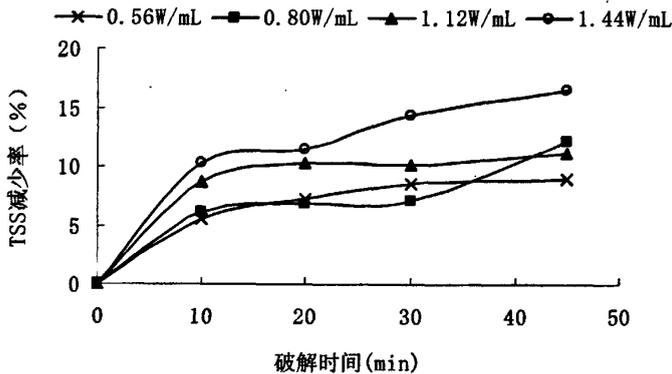


图 3-6 不同声能密度下 TSS 减少率随破解时间的变化

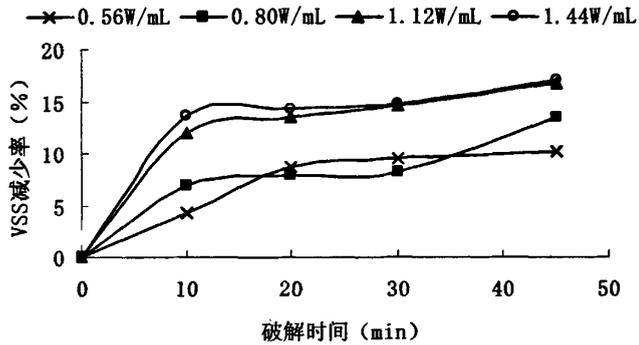


图 3-7 不同声能密度下 VSS 减少率随破解时间的变化

3.1.4 污泥破解前后温度的变化

由于媒质的吸收及内摩擦损耗，一定时间的超声作用后，可使媒质中声场区域温度升高。超声破解污泥主要利用了超声空化产生的机械效应，本文将破解前后温度差值定义为温度升高值。

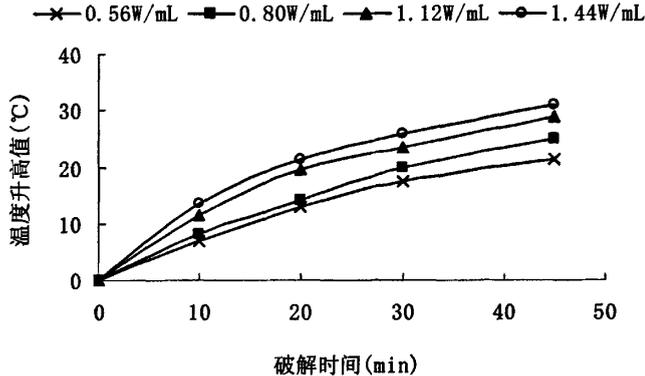


图 3-8 不同声能密度下温度升高值随破解时间的变化

由图 3-8 可知，随着声能密度和破解时间的增加，污泥温度随之升高。在 0.56W/mL、0.80W/mL、1.12W/mL 和 1.44W/mL 的声能密度下，破解 10min，其温度升高值分别为 7°C、8°C、11.5°C 和 13.5°C；破解 45 min，温度升高值分别为 21.5°C、25°C、29°C 和 31.0°C。并且在前 30 min 破解时间内，温度升高的比较快，之后温度升高的速度趋于缓和。超声能量转化造成的污泥温度上升也会对破解效果产生一定影响。一方面，污泥热处理本身可以促进絮体解体和有机质的溶出，

物质运动的加剧也有利于超声破解。另一方面,从超声动力学角度,温度上升使得液体蒸汽压增大,从而使空化气泡不易闭合,空化强度减弱。因此,在实际中对超声破解引起的温度上升可以加以利用,这既有利于超声破解,也有利于破解污泥的生化处理;但随着温度的升高,电能转化为热能的比例逐渐增大,对于污泥破解的促进作用相应下降,因此不必追求升高污泥温度。

3.2 污泥经槽式超声波反应器破解后特性的变化

3.2.1 COD 的变化

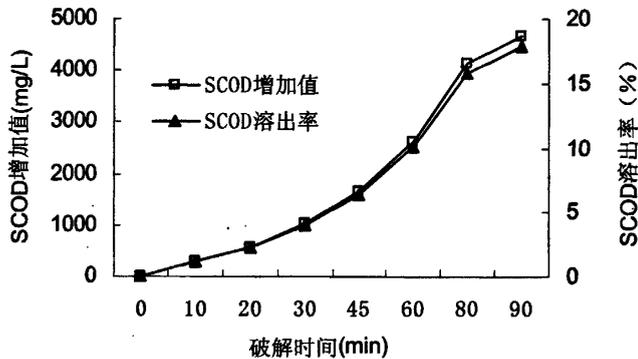


图 3-9 破解时间对 SCOD 的影响变化图

由图 3-9 可知,随着破解时间的增加,SCOD 增加值和 SCOD 溶出率总的趋势是增大的。在前 45min 增加速度比较缓慢,之后加快,到 90min 后又开始趋于缓和。说明超声破解不仅改变了污泥絮体结构,而且还打破了微生物的细胞壁。原污泥的 SCOD 仅为 190.28 mg/L, SCOD/TCOD 为 0.70%, 破解 10min 后, SCOD 增加值为 295.55 mg/L, SCOD/TCOD 为 1.83%; 破解 90min 后, SCOD 浓度较原污泥增加了 4668.02mg/L, SCOD/TCOD 提高到 18.60%。

3.2.2 污泥破解后有机物的溶出和 VFAs 的生成

由图 3-10 可知,在试验声能密度下,蛋白质浓度随破解时间的延长而逐渐增加,且增加值始终大于氨氮浓度的增加值。原污泥的蛋白质为 82.61mg/L,长时间的破解有利于蛋白质的溶出,如破解 10min 和 90 min 后蛋白质浓度的增加值分别为 84.78 mg/L、1382.61 mg/L。

在破解时间不大于 30 min 时,氨氮浓度并没有增加,破解 30 min 之后才开

始增加。污泥上清液中氨氮浓度的增加是因为，污泥经超声波破解后，污泥微生物细胞内外的蛋白质由固相进入液相，蛋白质在液相中水解成氨氮。在短时间的破解时间内氨氮较少可能是因为破解后污泥温度升高氨氮容易挥发，蛋白质水解受限，也可能是由于氨氮与 VFAs 的中和。由表 3-2 也可以看出，原污泥 VFAs 的浓度为 77.356 mg/L，破解 10 min、20 min 后 VFAs 浓度增大到 88.782 mg/L、88.341mg/L。随着破解时间的延长，VFAs 并没有规律性的变化，因为污泥超声破解后生成物质十分复杂，有 VFAs 的生成，也可能会有 VFAs 的挥发和分解。

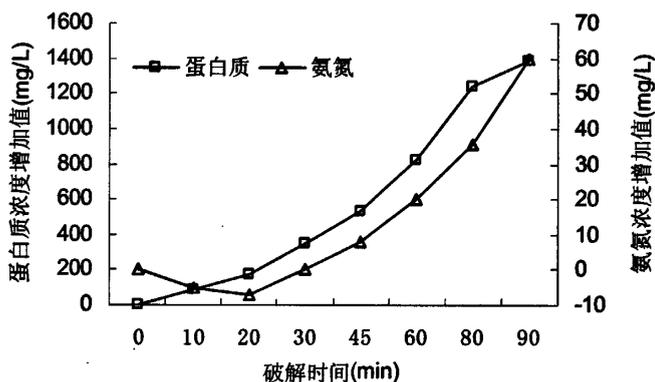


图 3-10 破解时间对蛋白质、氨氮的影响

表 3-2 VFAs 浓度随破解时间的变化情况 (mg/L)

破解时间 (min)	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	总
0	69.951	6.468	0.937	/	77.356
10	69.492	16.923	2.367	/	88.782
20	76.910	9.718	1.713	/	88.341
30	71.140	10.452	1.735	1.830	85.157
45	65.313	6.794	1.159	0.662	73.928
60	73.266	5.800	0.909	0.597	80.572
80	75.668	6.631	1.030	0.258	83.587
90	85.250	7.780	1.433	3.784	98.247

3.2.3 污泥破解前后固体物质含量的变化

图 3-11 给出了破解时间对 TSS、VSS 的影响，可以看出，TSS、VSS 的减少率与 SCOD 溶出率随破解时间的变化趋势是一致的，随着破解时间的延长而

增加。随着破解时间的延长, TSS、VSS 逐渐减少, 减少率增加。如破解 10min, TSS、VSS 减少率分别为 6.42%、6.53%; 破解 90min, TSS、VSS 减少率分别增大为 22.73%、27.44%。

由图 3-11 还可以看出, 在破解的前 20 min, TSS 和 VSS 的减少率增加的速率比较快, 之后趋于缓和, 一直到破解 80 min, TSS 减少率由 12.94%增加到 15.40%, VSS 减少率由 14.48%增加到 18.30%。然后继续延长破解时间, 污泥中的悬浮固体被水解的部分突然增多, TSS 和 VSS 的减少率也迅速增加。

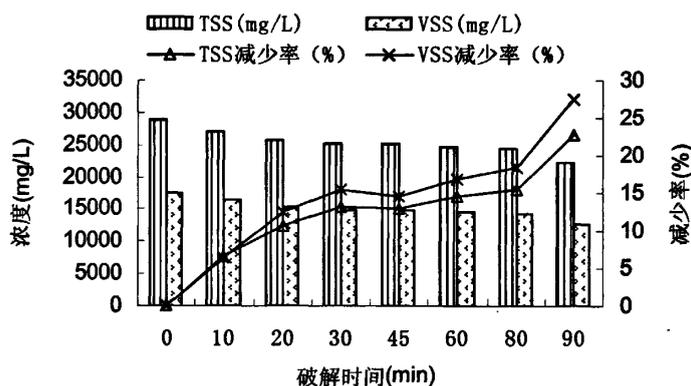


图 3-11 破解时间对 TSS、VSS 的影响图

3.2.4 污泥破解前后温度的变化

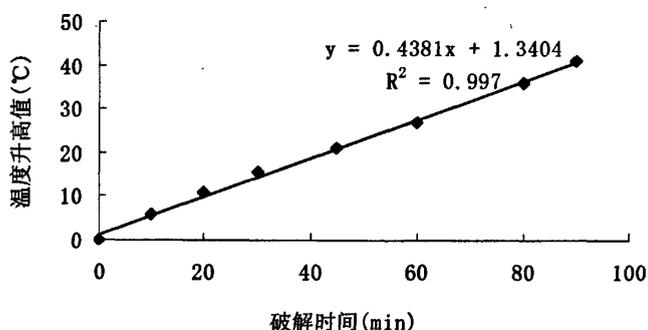


图 3-12 温度升高值随破解时间的变化

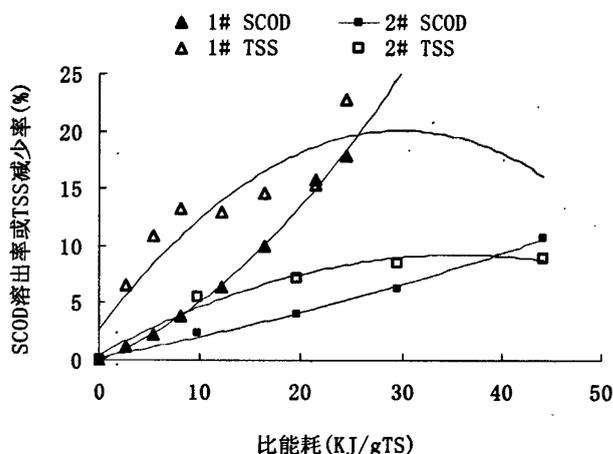
污泥经超声破解后, 温度会升高。由图 3-12 可知, 在试验的声能密度下, 随着破解时间的增加, 温度升高值显著增加。破解 10min 后, 温度升高值仅为 6°C; 破解 45min 后, 温度升高值增大到 21°C; 而破解 90 min 后, 温度升高值增至 41°C。

由图 3-12 还可以看出，在试验超声作用时间范围内，随着破解时间的延长，温度升高值成线性增长的趋势。

3.3 两种超声波反应器破解污泥的效果比较

由前面的数据和图表可以看出，对于探头式超声波反应器来说，在一系列破解时间下，不同功率对污泥各项参数的影响变化趋势是一致的，并且差别不大。考虑到能耗及实际的问题，选择最小的功率 280W 来与槽式超声波反应器进行比较。

将破解单位质量污泥所消耗的能量定义为超声波破解污泥的比能耗，单位是 kJ/g TS。



注：1#为槽式超声波反应器（0.133W/mL），2#为探头式超声波反应器（0.56W/mL）

图 3-13 两种超声波反应器的破解情况

由图 3-13 可以看出，要达到 10%左右的 SCOD 溶出率，探头式超声波反应器的比能耗为 44kJ/gTS 左右，TSS 的减少率为 9%左右；但是对于槽式超声波反应器来讲，比能耗仅为 16kJ/gTS 左右，小于探头式，并且 TSS 的减少率也高，为 14%多。可见，槽式超声波反应器的破解效果要好于探头式超声波反应器。而且，使用槽式超声波反应器每次破解污泥体积大，可方便后续厌氧消化的使用。在后续的厌氧消化中采用槽式超声波反应器破解污泥，超声波输入能量密度固定为 0.133W/mL，每次破解污泥 3L。

3.4 本章小结

1. 采用超声波技术破解污泥，可以破坏污泥絮体及微生物细胞，使胞内物质由固相进入液相。SCOD 和蛋白质的增加值均随超声破解时间和声能密度的增加而增加。

2. 在超声破解过程中，声能密度和破解时间对污泥的 TS 和 VS 的影响不显著。但污泥中 TSS 和 VSS 含量的变化比较显著，随着声能密度和破解时间的增加呈下降的趋势，从而可降低后续厌氧消化系统的固体负荷。

3. 污泥经超声破解后，体系的 pH 值变化无明显规律，但在污泥厌氧消化系统的承受范围之内。污泥温度随超声破解时间和声能密度的增加而升高。

4. 在污泥破解效果相同时，槽式超声波反应器的比能耗小于探头式超声波反应器，而且每次破解污泥体积大。因此，在后续试验中采用槽式超声波反应器对污泥进行破解。

第四章 高温厌氧污泥的培养

本试验运行三个有效容积 2L 的 CSTR(Completely Stirred Tank Reactor)厌氧反应器,接种污泥取自东郊污水厂厌氧消化池的消化污泥。采取逐步升温的方式,按 5%的投配率每天向反应器中投加 100mL 新鲜污泥,其中反应器 1 和 2 升温方式完全一样,每次升高温度 3℃左右,反应器 3 每次升高 4℃左右。由于厌氧反应器没有绝对的稳定,在升温过程中主要参考的参数是生物气产量,升高温度后产气量比较稳定后即可继续升高温度。

在升高温度之前,三个反应器都在中温条件下稳定运行了一段时间。试验进行第 31 天,反应器 3 的温度升高到 40℃,然后在运行的第 46d、55 d、62 d、74 d,其温度分别升至 44℃、48℃、52℃、55℃。试验进行第 45 天,反应器 1 和 2 的温度都升高到 39℃,随后在运行的第 55d、62 d、67 d、71 d、79 d,其温度分别升至 42℃、45℃、48℃、51℃、55℃。

4.1 升温过程中厌氧消化产气的变化情况

4.1.1 反应器 1 和 2 的产气量变化情况

反应器 1 和 2 在 37℃下运行了 44 天,日平均产气量分别为 220mL、200mL。运行第 45 天,温度升高到 39℃,产气量变化不大,可能是在这一温度存活的中温菌还很多。有学者认为厌氧消化系统每天的温度波动以不大于 2~3℃为好。4 天之后,反应器 1 的产气量稳定在 300mL 左右;反应器 2 的日产气量没有很大的起落,在 260 mL 附近波动。这一阶段也没有造成 VFAs 的积累,在运行的第 53 天,两个反应器的 VFAs 总量分别为 96.342 mg/L、81.777 mg/L。

39℃到 42℃的升温对厌氧系统产生了一定的影响,产气量整体呈下降的趋势,但平均产气量较前一阶段并无明显下降,VFAs 浓度有所上升。

运行第 62 天,温度升高到 45℃,也没有发现产气量的明显变化,反应器 1 的日产气量在 300mL 波动,反应器 2 的日产气量不但没有下降,反而上升到 300mL。

45℃到 48℃的升温产生的扰动较大,生物气产量一直下降,但并没有发现 VFAs 的积累。分析原因可能是在 48℃下中温菌大量死亡,这种环境也不适合高温菌的生长,反应器内进行的各种反应都很慢。

试验进行第 71 天，温度升高到 51℃，在之后的 8 天内产气量很不稳定，一直在下降，最低甚至到几十毫升。VFAs 的含量较高，如在第 75 天，两个反应器中的 VFAs 含量分别为 460.406mg/L、497.910mg/L，这可能是由于在 51℃下，反应器内水解菌的数量很多，水解产物越来越多，但高温产甲烷菌的数量有限，造成了 VFAs 的积累，影响产气量。

试验进行第 79 天，将温度升高到 55℃，开始几天产气量忽升忽降，不稳定。从第 87 天开始，反应器 1、2 的产气逐渐趋于稳定，分别在 310mL 和 280mL 附近波动，高于中温运行阶段的产气量。VFAs 也没有形成累积，浓度保持在 100 mg/L 左右。

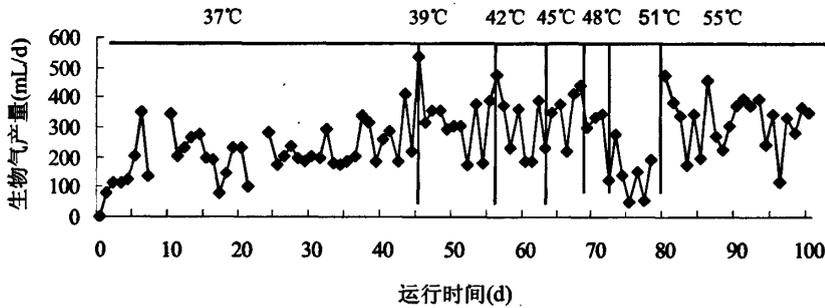


图 4-1 反应器 1 产气量逐日变化情况

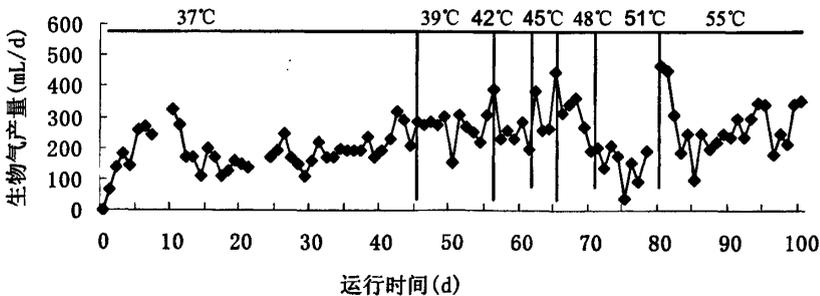


图 4-2 反应器 2 产气量逐日变化情况

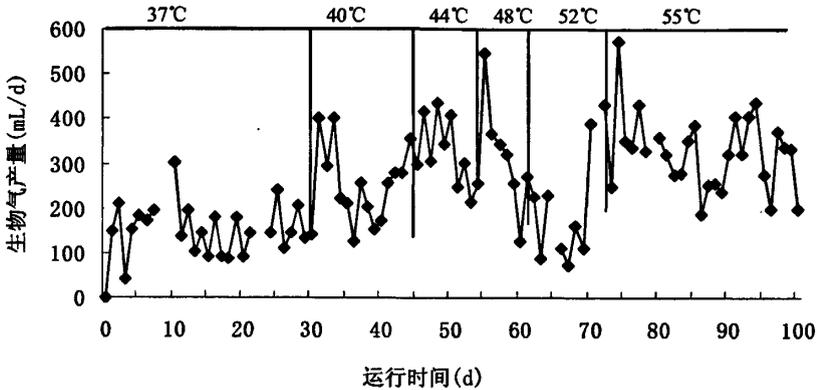


图 4-3 反应器 3 产气量逐日变化情况

4.1.2 反应器 3 的产气量变化情况

反应器 3 在 37°C 下运行了 30 天，日平均产气量为 150 mL，运行第 31 天，温度升高到 40°C，在前 3 天产气量忽高忽低，不稳定。因为在 37°C 运行前一段，VFAs 总量基本在 100 mg/L，在运行第 27 天，增加到 192.959 mg/L，温度升高到 40°C 之后，反应器内微生物对温度不适应，但反应速率加快，加之反应器内积累的 VFAs，导致产气量不稳定，随后日产气量很快稳定在 230 mL 左右。

40°C 到 44°C 的升温对反应器产生的扰动不大，产气量比较稳定，在这一阶段，没有 VFAs 的积累，如在运行的第 53 天，VFAs 总量仅为 85.882 mg/L。

反应器运行第 55 天，温度升高到 48°C，这一升温产生了较大的扰动，生物气产量一直下降，在运行第 60 天，生物气产量仅为 125 mL。同时 VFAs 的含量比较高，在第 60 天总量为 350.464 mg/L。

反应器 1 和 2 在 48°C 温度下厌氧系统也不稳定，产气量持续下降。可以用中温和高温最优的温度间隔来解释这种剧烈的扰动。48°C 可能在中温最佳间隔的边缘位置，在这一温度下，中温细菌可能会死亡，然而，这种环境并不十分适合高温菌生长或对应着较低的生长速率。综合这两个因素，可以解释生物气产量的巨大变化。这一理论还需要进一步的研究。

试验进行第 62 天，温度升高到 52°C，在之后的 8 天内，VFAs 的含量很高，产气量很低，第 67 天仅为 72.7 mg/L，之后产气量逐渐恢复到 400 mL 左右。这可能是由于在 52°C 下，反应器内水解菌的数量很多，水解产物越来越多，但高温产甲烷菌的数量有限，造成了 VFAs 的积累，影响产气量。

试验进行第 74 天，将温度升高到 55°C，产气量的波动不大，很快稳定在

320mL 左右, VFAs 也没有造成积累, 在第 77 天 VFAs 含量最大为 179.451 mg/L。

4.2 升温过程中 VFAs 的变化情况

在厌氧消化的第一阶段, 高分子有机物(污泥)首先在胞外酶的作用下, 水解与液化。这一过程把多糖水解呈单糖, 蛋白质水解成肽和氨基酸, 脂肪水解成丙三醇、脂肪酸, 然后渗入细胞体内, 在胞内酶的作用下转化为乙酸等挥发性有机酸和硫化物。中间产物的数量和种类均随污泥成分和消化池运行方式的不同而不同, 兼性厌氧菌的分解产物或代谢产物, 几乎都具有酸性, 因而使污泥迅速呈酸性。挥发性脂肪酸(VFAs)是厌氧消化重要的中间产物, 需要经常对其进行检测掌握其变化规律。

表 4-1 反应器 1 中 VFAs 浓度的变化情况

温度 (°C)	运行时间 (d)	乙酸 (mg/L)	丙酸 (mg/L)	丁酸 (mg/L)	戊酸 (mg/L)	总 (mg/L)
37	17	142.726	/	/	/	142.726
	18	97.594	/	/	/	97.594
	19	78.747	/	/	/	78.747
	27	243.637	/	4.263	2.647	250.547
	38	225.658	/	/	/	225.658
39	53	88.634	/	7.708	/	96.342
42	60	139.247	52.349	46.185	79.356	317.137
45	66	46.538	3.996	4.028	9.619	64.181
48	68	67.311	13.760	4.656	5.236	90.963
52	75	344.936	21.127	4.836	89.507	460.406
	77	398.706	10.250	6.029	9.914	424.899
55	83	48.349	31.149	17.925	29.981	127.404
	94	89.018	8.482	4.439	10.374	112.313
	98	78.290	3.931	0.808	3.692	86.721

第四章 高温厌氧污泥的培养

表 4-2 反应器 2 中 VFAs 浓度的变化情况

温度 (°C)	运行时间 (d)	乙酸 (mg/L)	丙酸 (mg/L)	丁酸 (mg/L)	戊酸 (mg/L)	总 (mg/L)
37	17	96.743	/	/	/	96.743
	18	100.882	/	/	/	100.882
	19	80.192	0.324	/	/	80.516
	27	193.684	/	/	/	193.684
	38	215.960	/	/	/	215.960
39	53	75.621	1.429	4.727	/	81.777
42	60	126.552	26.037	23.810	39.848	176.399
45	66	56.274	10.595	3.060	8.025	69.929
48	68	79.533	12.080	5.638	8.944	97.251
52	75	422.277	46.173	21.526	7.934	497.910
	77	385.396	14.428	10.228	8.342	418.394
55	83	121.996	70.081	18.182	17.269	227.528
	94	83.080	6.385	3.347	2.983	95.795
	98	62.477	3.442	1.818	6.216	73.953

表 4-3 反应器 3 中 VFAs 浓度的变化情况

温度 (°C)	运行时间 (d)	乙酸 (mg/L)	丙酸 (mg/L)	丁酸 (mg/L)	戊酸 (mg/L)	总 (mg/L)	
37	17	102.640	/	/	/	102.640	
	18	85.948	/	/	/	95.948	
	19	93.688	0.819	0.581	/	95.088	
	27	186.449	5.215	1.295	/	192.959	
40	38	196.951	/	/	/	196.951	
44	53	78.575	/	7.307	/	85.882	
48	60	236.582	47.278	27.871	38.733	350.464	
	66	496.106	34.478	17.086	8.285	555.955	
52	68	437.085	61.173	32.553	17.187	547.998	
	75	125.294	9.083	1.268	4.505	140.150	
	77	125.294	39.636	5.951	8.570	179.451	
	55	83	81.618	20.997	9.601	13.674	125.890
		94	72.527	6.478	3.499	10.568	93.072
	98	52.705	3.476	1.598	1.855	59.634	

表 4-1、4-2、4-3 列出了三个反应器在不同的温度下挥发性脂肪酸的变化情况，其与产气量的关系在前面已有一定的论述。可以看出，在中温厌氧消化下，

反应器中的挥发性脂肪酸以乙酸为主，别的酸含量非常少或检测不出来，随着温度的升高，反应器中丙酸、丁酸和戊酸的含量有不同程度的提高。说明在高温下，生化反应进行速率都很快，大大缩短了水解阶段的时间，高分子有机物很快被分解为细菌可以直接利用的小分子化合物，这些小分子化合物又在发酵细菌（酸化菌）的细胞内转化为更为简单的化合物（VFAs、醇类、二氧化碳等）并分泌到细胞外。这样，厌氧消化系统中 VFAs 的种类增多、浓度变大，可以直接被产氢产乙酸菌、产甲烷菌利用产生更多的气体。但是如果 VFAs 太多形成累积就会抑制产甲烷菌的活性，如反应器 1 和 2 在 52℃、反应器 3 在 52℃，VFAs 总量非常高，最高达到 555.955 mg/L，产气量急剧下降。随着反应的进行，VFAs 总量有所下降，说明积累的水解产物逐渐被转化为气体。

4.3 有机物（TCOD）去除情况

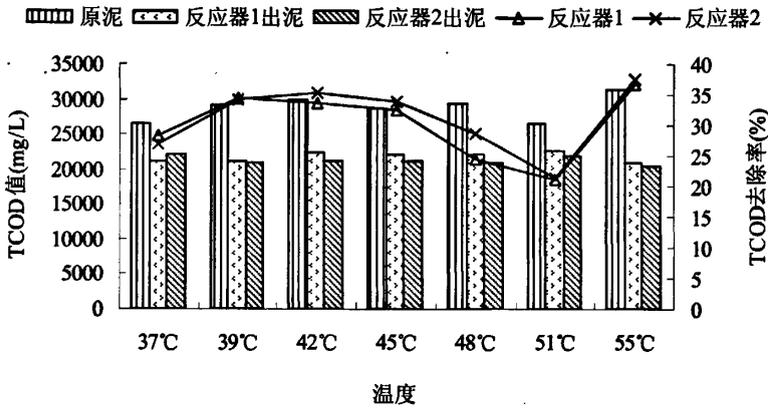


图 4-4 各反应器不同温度下有机物的去除情况

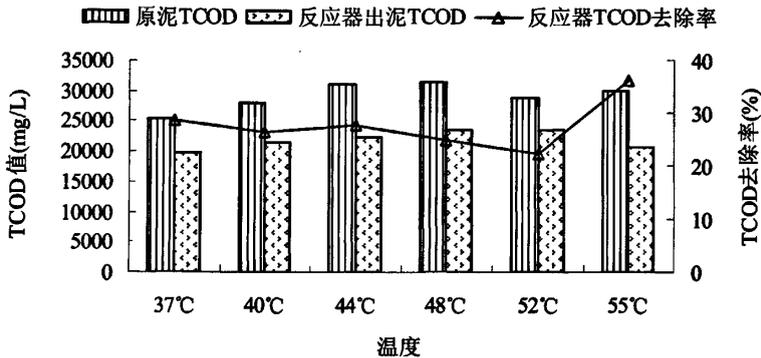


图 4-5 反应器 3 不同温度下 TCOD 的去除情况

图 4-4、图 4-5 为不同温度下，原泥、各反应器出泥的 TCOD 值以及 TCOD 去除率变化的情况。可以看出，在中温下，各反应器出泥的 TCOD 值分别为 21181.5mg/L、22051.3mg/L、19853.2mg/L，去除率分别为 28.31%、27.04%、28.67%。反应器 1 和 2 在 39℃、42℃、45℃下，各反应器的有机物的去除率不但没有下降反而有所升高；反应器 3 在 40℃和 44℃下，有机物和固体物质去除率变化不大，这是因为在此运行阶段，进流污泥的有机物含量比较高，反应器中存在的产甲烷菌数量也比较多，使得日产气量没有太大的波动，对厌氧消化系统的扰动比较小，出泥 TCOD 值保持在原来的水平，这样使得计算的 TCOD 去除率大。在接下来的升温阶段，TCOD 去除率开始下降，说明厌氧消化系统不稳定，在这种环境下不适合污泥厌氧消化的进行，由图 4-1、4-2、4-3 也可以看到产气量的不稳定。在高温运行阶段，各反应器的 TCOD 去除率明显上升，分别为 36.70%、37.54%、36.02%；出泥 TCOD 值分别 21004.3 mg/L、20465.7 mg/L、20520.4 mg/L，与中温阶段相差不大。

4.4 污泥中固体物质的去除情况

图 4-6、4-7、4-8 为不同温度下，各厌氧消化反应的 TS、VS 去除情况，变化趋势基本与 TCOD 相同。由图可知，原泥的 TS、VS 值有明显的变化，有的阶段高有的阶段低；但就各反应器出泥而言，其值变化并不显著，升温过程中的值要高于中温和高温阶段的值，大约高 1000~2000 mg/L。

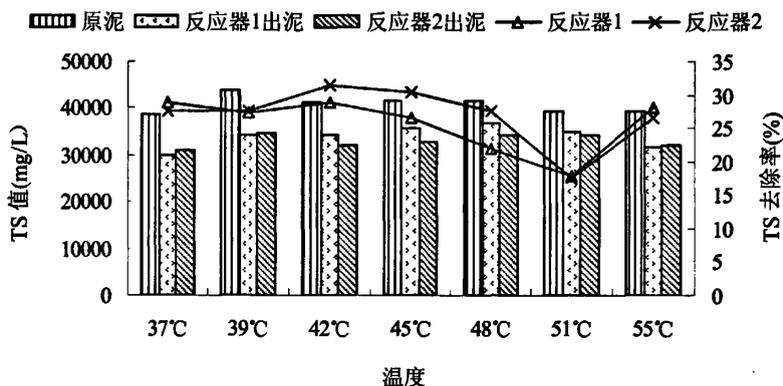


图 4-6 各反应器不同温度下 TS 的去除情况

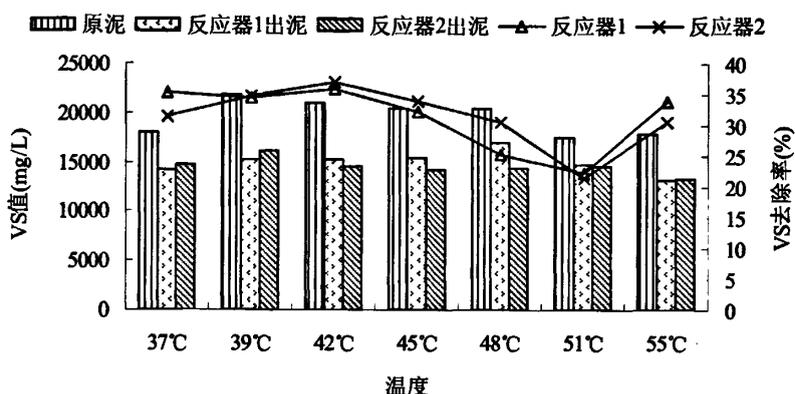


图 4-7 各反应器不同温度下 VS 的去除情况

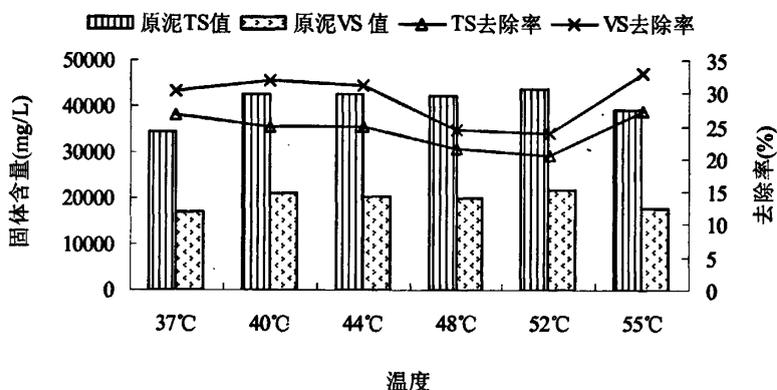


图 4-8 反应器 3 不同温度下固体物质的去除情况

反应器 1 和 2 在 45°C 之前，反应器 3 在 44°C 之前，厌氧消化反应对固体物质去除率变化不大，升温对厌氧消化系统的扰动比较小。在接下来的升温阶段，厌氧消化系统不稳定，TS 和 VS 的去除率都下降，但下降速率比 TCOD 去除率下降的速率要慢。可能是由于在这些温度阶段，虽然有越来越多的有机物不能被转化为 CO₂ 等气体去除，但污泥中更多的固体物质经历了水解阶段和产酸阶段，不再以固体的形式存在，所以去除率高，其下降速率慢。

在高温运行阶段，各厌氧消化反应对 TS、VS 的去除率明显升高，但与中温阶段相比，并无明显增大；出泥中 TS 与 VS 的值也与中温阶段相当。可见，对于固体物质的去除，高温消化并不比中温消化具有优势，但高温消化产气量要高，说明产气率大

4.5 高温运行情况

在高温运行一段时间后，三个反应器基本达到稳定状态，投配率为 5%，可以投加不同超声预处理条件的污泥进行试验。各参数的平均值列于表 4-4。

表 4-4 各反应器高温阶段运行参数

	日平均产气量 (mL/d)	TCOD 去除率 (%)	TS 去除率 (%)	VS 去除率 (%)	产气率 (L 气/gVS)
反应器 1	319.8	36.70	28.16	33.86	0.624
反应器 2	294.7	37.54	26.47	30.48	0.610
反应器 3	318.2	36.02	27.13	32.84	0.693

在升温过程中，三个反应器的各参数变化趋势是一致的。在 45℃之前，升高温度对厌氧消化系统造成的影响不大，有机物和固体物质的去除率相差不多，这和升高温度后原泥的有机物含量变高有一定的关系，也由于在这一温度范围内，中温菌并没有大量死亡，同时也存在与温度相对应的一些细菌。45℃之后，厌氧消化性能开始下降，产气量降低且不稳定、有机物去除率低，特别是在 51℃和 52℃，VFAs 积累，厌氧消化效果最差，这说明高温厌氧消化对温度的变化更为敏感。

已有学者提出中温和高温存在最优的温度间隔，Kugelman 和 Guida^[62]也发现在 45℃时中温污泥产甲烷活性下降，他们建议采用中温污泥接种高温工艺时，应立即将温度由中温范围上升到高温范围。

本文认为 48℃可能是中温和高温厌氧消化的临界温度，在这一温度下，中温细菌可能会死亡，然而，这种环境并不十分适合高温菌生长或对应着较低的生长速率。为了维持高的处理效率，建议以后用中温厌氧污泥作为接种污泥培养高温污泥时，可以采用两步升温的方式，先将稳定运行的中温厌氧消化反应器的温度升高到 45℃，稳定一段时间后直接升高到 55℃，这样有缩短驯化时间的可能性，并且保持较高的处理效率。当然具体情况有待于试验验证。

4.6 本章小结

1. 以中温消化污泥作为高温工艺的种泥，采取逐步升温的方式，成功地达到了高温运行的稳定状态。

2. 在升温过程中，三个反应器的各参数变化趋势是一致的。在 45℃之前，

温度的升高对厌氧消化系统的影响不大，有机物和固体物质的去除率比较稳定。当温度升高到 48~52℃ 之间时，厌氧消化能力明显下降。温度升高到 55℃ 后，产气量和有机物去除率又迅速恢复，并优于中温状态。

3. 在采用中温厌氧污泥作为种泥培养高温厌氧污泥的过程中，45℃ 可能是一个临界温度。推荐采用两步升温的方式，即先将稳定运行的中温厌氧消化反应器的温度升高到 45℃，稳定一段时间后直接升高到 55℃，这样有缩短驯化时间的可能性，并且能保持相对高的处理效率。

第五章 超声破解对污泥厌氧消化过程的影响

本阶段试验所用污泥在破解前的 TS 为 25000~35000mg/L,第二个反应器作为控制组,投加未经任何处理的原污泥;第一个反应器投加经 90min 超声破解的污泥;第三个反应器投加的污泥中超声处理条件依试验情况而定。按进流污泥投配率的不同,试验共分 4 个阶段进行,投配率分别为 5%、10%、12.5%和 25%,即反应中污泥的停留时间分别为 20d、10d、8d 和 4d。在第一个阶段,第三个反应器所投加的污泥中超声破解(90min)部分占 30%,另外 70%为原污泥,试验效果不明显;在第二个阶段增大破解污泥(90min)所占的比例为 50%,另外 50%为原污泥,试验效果仍然不理想,所以在后两个阶段改为投加经 60min 破解的污泥。

5.1 超声破解对厌氧消化产气的影响

5.1.1 超声破解对日产气量的影响

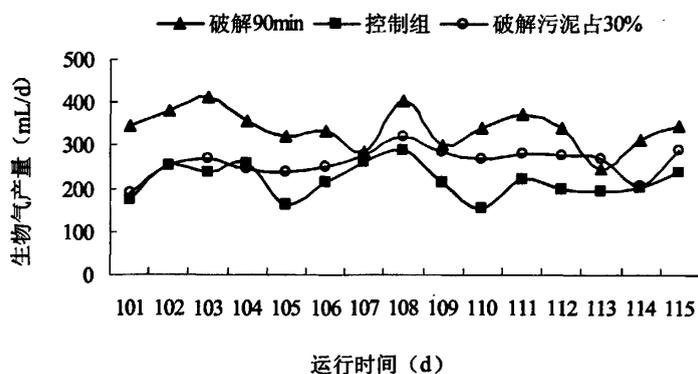


图 5-1 5%投配率下, 破解污泥所占比例不同时厌氧消化产气量的逐日变化

图 5-1 为 5%投配率下,向反应器中投加的污泥中破解污泥所占比例不同时厌氧消化日产气量的变化情况。由图可知,与控制组相比,污泥经超声破解后可显著提高厌氧消化反应的生物气产量。并且,污泥经 90min 破解后厌氧消化反应生物气产量明显高于混合污泥(破解部分占 30%)。分析原因是因为污泥经超声破解后,胞内物质大量溶出,不必经历水解阶段,产甲烷菌可以直接利用。

将破解后污泥经厌氧消化的生物气产量与控制组生物气产量的差值占控制组生物气产量的百分比值定义为产气增加率。经计算，控制组的平均产气量为 218.3mL/d，破解 90min 和混合污泥的平均产气量分别为 340.3mL/d、261.4mL/d，与控制组相比，产气增加率分别为 55.89%和 19.74%。

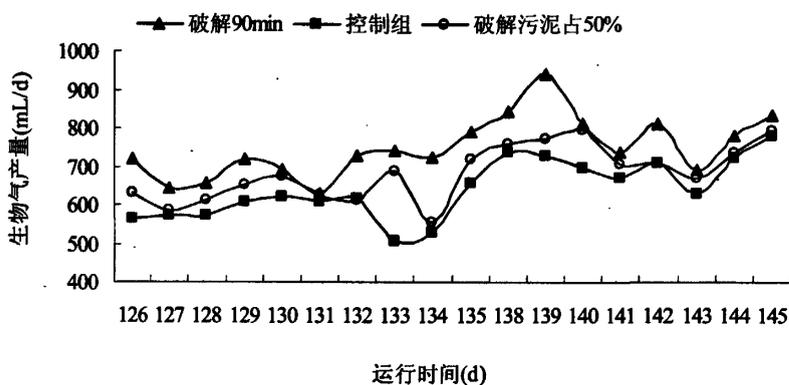


图 5-2 10%投配率下，破解污泥所占比例不同时厌氧消化产气量的逐日变化

图 5-2 为 10%投配率下，第三个反应器投加的污泥中破解部分占 50%时，各厌氧消化反应日产气量的变化情况。控制组的平均产气量为 641.4mL/d，破解 90min 和混合污泥的平均产气量分别为 750.5mL/d、684.1mL/d，与控制组相比，产气增加率分别为 17.01%和 6.66%。

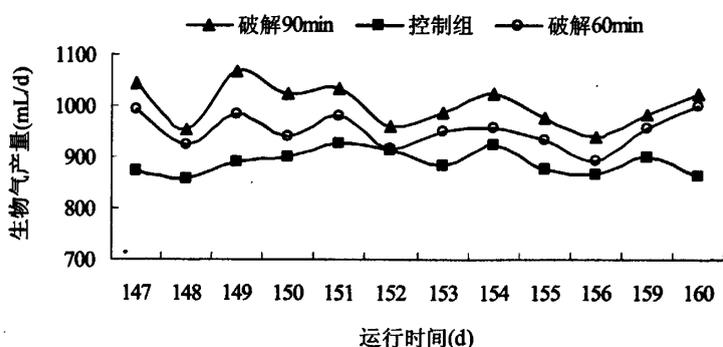


图 5-3 12.5%投配率下，不同破解时间下厌氧消化产气量的逐日变化

图 5-3 为 12.5%投配率下，破解时间对厌氧消化日产气量的影响。随着破解时间的延长，厌氧消化日产气量显著增加。控制组厌氧消化平均产气量为 890mL/d，污泥经 60min、90min 破解后厌氧消化反应的平均产气量分别为

951.9mL/d、1001.3mL/d，与控制组相比，产气增加率分别为 6.96%和 12.51%。

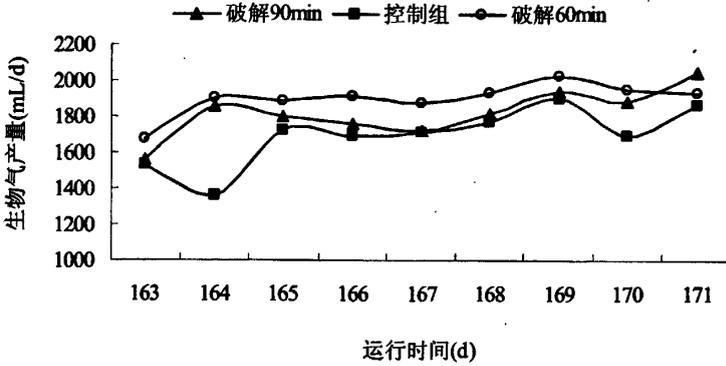


图 5-4 25%投配率下，不同破解时间下厌氧消化产气量的逐日变化

图 5-4 为 25%投配率下，厌氧消化日产气量随污泥破解时间的变化情况。由图可知，虽然污泥经超声破解后厌氧消化反应的生物气产量仍然都高于控制组，但与前面 12.5%投配率不同的是，污泥经 60min 破解后厌氧消化反应的产气量要高于破解 90min 的污泥。控制组厌氧消化平均产气量为 1698mL/d，污泥经 60min、90min 破解后厌氧消化反应的平均产气量分别为 1900.8mL/d、1822.7mL/d，与控制组相比，产气增加率分别为 11.94%和 7.34%。可能是因为投配率大，进入反应器的溶解性有机物变多，产酸阶段进行较快，其产物来不及完全进行甲烷化，使得有机物质积累，有可能抑制产甲烷菌的活性。

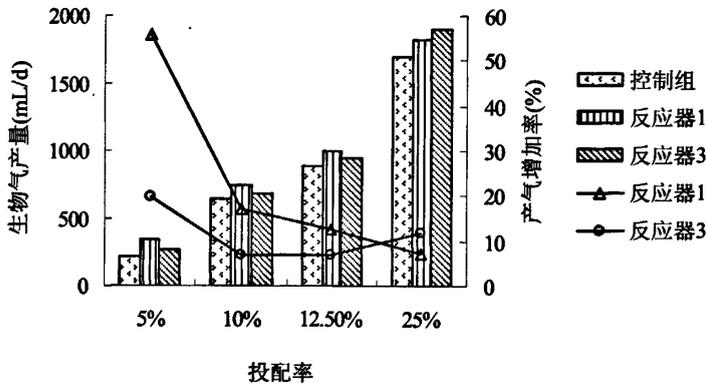


图 5-5 不同投配率下各反应器的产气情况

在不同的投配率下，与控制组相比，污泥经超声预处理均可以显著提高后续高温厌氧消化反应的生物气产量。分析原因为：污泥主要由一些细胞物质组成，细胞壁对胞外降解和水解酶会产生物理和化学屏蔽作用，影响有机物的溶出^[63]。

超声作用的施加使得污泥固体有效破解，污泥絮体结构及细胞屏蔽作用消除，胞内物质得以进入液相并形成溶解性有机物，进一步降解以产生生物气。

图 5-5 为各反应器在不同的投配率下，日平均产气量和日平均产气增加率的变化情况。已有关于剩余污泥超声破解对中温厌氧消化的影响的研究^[35]，结果表明，在一定的声能密度下，随着破解时间的延长和投配率的增加，产气增加率也增加。本试验高温厌氧消化的研究结果与此不同，产气增加率并不随着投配率的增加而增加。分析其原因可能是，在高温厌氧消化过程中，产甲烷菌不仅生长速率很慢，而且对环境条件的要求比产酸细菌要苛刻得多^[64]，高温下有机物的降解速率很快，但产甲烷菌的生长速率和降解有机物速率有可能都不及产酸细菌的快。随着投配率的增加，原污泥中能够生化降解的有机物越来越充分，产气也增多，相比之下超声破解污泥所溶出的有机物在厌氧消化中的作用不是很明显^[65]。并且，当原污泥中能够生化降解的有机物被降解之后，由于较快的产酸过程，又会及时为产甲烷菌提供食源，高温厌氧消化系统中各微生物都有相对充足的代谢基质，超声破解对其促进作用就不显著。特别是当投配率达到一定程度时，反应器中太多的溶解性有机物质有可能抑制产甲烷菌的活性。

5.1.2 超声破解对产气率（L 气/g VS）的影响

污泥厌氧消化的生物气产量与污泥中有机物的含量直接相关，单纯的日产气量还不足以说明超声破解对厌氧消化产气情况的影响，需要考虑降解单位基质（以 VS 计）的产气量。将去除单位基质（VS）的产气量称为产气率。

城市污水处理厂的污泥主要由碳水化合物、脂肪和蛋白质三类有机物组成，不同的污泥产生的沼气体积及其中的甲烷含量大不相同。一般气体产生量是由污泥的组成所决定，德国用污泥中脂肪含量的多少作为气体发生量的指标。表 5-1 表示污泥成分与气体发生量的关系^[66]。

表 5-1 中、日、德三国的污泥成分及沼气产量的比较^[66]

国别	污泥种类	成分 (%)			分解 1kg 有机物 (VS) 的沼气产量 (L/kg)
		碳水化合物	脂肪	蛋白质	
	含有大量脂肪的污泥	12	50	38	1020
德国	含有中等数量脂肪的污泥	15	44	41	980
	含有少量脂肪的污泥	24	26	50	880
日本	污泥	35.2	19.9	44.9	/
中国	天津纪庄子污水厂初沉污泥	52.3~7.1	1.3~20	27.7~9.7	805~1092
	天津纪庄子污水厂剩余污泥	34.3~1.3	0.9~9.4	37.8~6.4	

由表 5-1 可知,与发达国家相比,我国污泥的碳水化合物含量高,脂肪的含量低,致使污泥进行厌氧消化产气量不高。

不同投配率下各反应器的产气率情况如表 5-2 所示,污泥未经任何处理直接进行厌氧消化,增加污泥的投配率,产气率先变大后减小。在 5%投配率时,产气率很小,可能是由于虽然污泥停留时间足够长,有机物降解比较充分,但污泥中可以供反应器内微生物利用的有机物很少,产生的气体量有限,所以太长的停留时间对高温厌氧消化是没有意义的。随着投配率的增加,可供产甲烷菌利用的基质越来越多,产气率变大。

表 5-2 不同投配率下各反应器的产气率 (L 气/g VS)

投配率	控制组	反应器 1	反应器 3
5%	0.359	0.754	0.664
10%	0.733	0.828	0.781
12.5%	0.712	0.812	0.792
25%	0.629	0.661	0.659

与控制组不同的是,除 25%投配率外,污泥经超声破解后进行厌氧消化,增大污泥的投配率,产气率一直是上升的。这说明污泥经超声破解后再进行厌氧消化,可以缩短污泥的停留时间而不影响产气率。

当投配率为 25%时,各反应器的产气率都有所下降。由 5.4.1 节中的表 5-5 中可以看出,在 25%投配率下厌氧消化系统的 VFAs 含量明显增多。这说明反应器内有机物充沛,产甲烷菌来不及利用产酸阶段的产物或者受到抑制,影响了厌氧消化的产气率。

5.1.3 超声破解对气体比产率 (L 气/g COD) 的影响

将去除单位基质 (COD) 的产气量称为气体比产率。从理论上讲^[67, 68],分解每 kg COD 的甲烷产率为 $0.35\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgCOD}$ 。在本试验中,所用污泥的有机物含量低,其中碳水化合物含量高,而大量产生甲烷的脂肪含量低,所以以 COD 去除所表示的气体比产率要低于理论值。不同投配率下,各反应器的气体比产率情况如表 5-3 所示,并无明显的变化规则。整体来看,污泥经超声破解后进行厌氧消化,气体比产率要高于控制组;增大污泥的投配率,气体比产率并没有减少。这说明污泥经超声破解后再进行厌氧消化,可以缩短污泥的停留时间而不影响产气率。

表 5-3 不同投配率下各反应器的气体比产率 (L 气/g COD)

投配率	控制组	反应器 1	反应器 3
5%	0.225	0.439	0.358
10%	0.468	0.578	0.550
12.5%	0.451	0.517	0.414
25%	0.379	0.399	0.404

5.2 超声破解对有机物去除率的影响

中国许多地区包括许多亚洲国家(泰国等)污泥中的有机物均偏低,污泥中的有机物比例在 50%以下,而德国污水处理厂剩余污泥一般在 65%~70%。低的有机物比例将影响厌氧消化的有机物降解效果(见表 5-4),影响厌氧消化的沼气产量及系统的经济效益^[69]。在本试验中,污泥有机物的含量低,其 VS/TS 在 45.6%~48.7%之间,因此其去除率比较低。

表 5-4 有机物厌氧去除率和生污泥有机物含量

生污泥有机物含量 (%)	80	75	70	65	60	55	50
有机物厌氧去除率 (%)	85	75	65	55	45	35	25

将污泥破解前 TCOD 与厌氧消化出泥 TCOD 的差值占破解前 TCOD 的百分比定义为 TCOD 去除率。

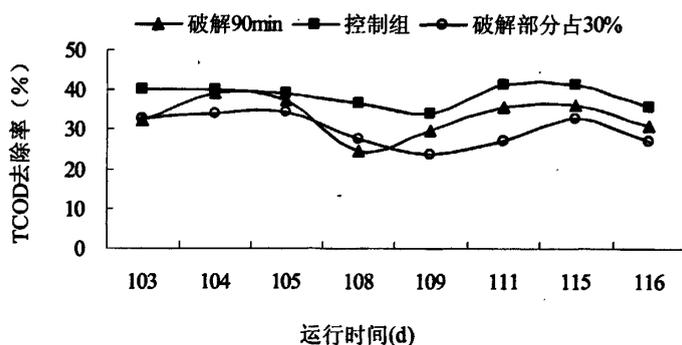


图 5-6 5%投配率下, 破解污泥所占比例对厌氧消化 TCOD 去除率的影响

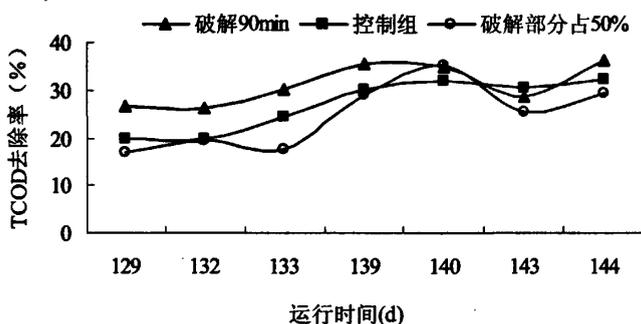


图 5-7 10%投配率下, 破解污泥所占比例对厌氧消化 TCOD 去除率的影响

图 5-6 和图 5-7 分别为 5%、10%投配率下, 破解污泥所占比例不同时厌氧消化反应的 TCOD 去除情况。由图可知, 当投配率为 5%时, 控制组的 TCOD 去除率要略高于另外两个反应器, 与控制组相比, 超声破解对提高 TCOD 去除率的优越性没有得到体现。分析原因可能是, 反应器内的微生物对破解污泥还不适应, 并且投加到反应器中的污泥破解所占的比例很小, 污泥的停留时间足够长, 反应器内的微生物有足够的时间对有机物进行降解。当投配率为 10%时, 污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 TCOD 去除率已经明显高于控制组, 但是混合污泥 (破解污泥所占比例为 50%) 厌氧消化反应的 TCOD 去除情况仍然很不稳定, 去除率低于控制组。考虑到 5%投配率时, 混合污泥 (破解污泥所占比例为 30%) 的厌氧消化反应的有机物去除情况也不好, 可能是由于破解污泥与原污泥混合再投加到反应器中对厌氧消化并不利, 所以在之后的试验中第三个反应器投加经超声破解 60min 的污泥。

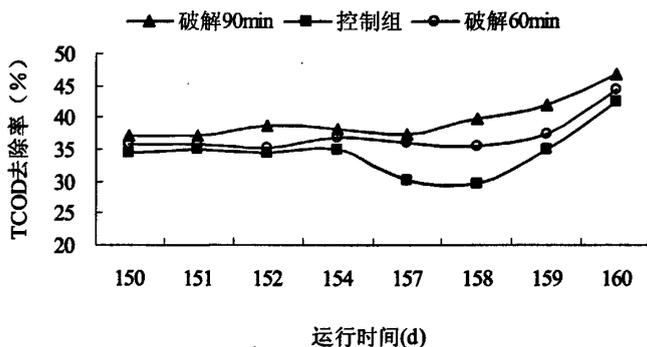


图 5-8 12.5%投配率下, 破解时间对厌氧消化 TCOD 去除率的影响

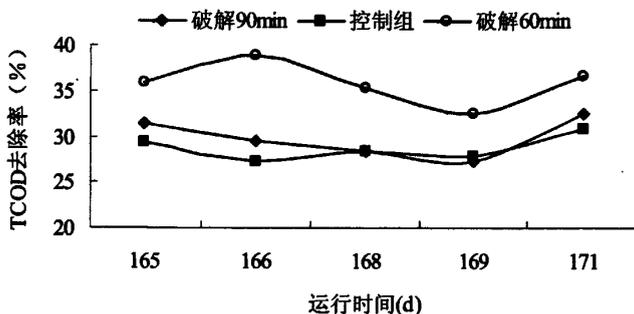


图 5-9 25%投配率下, 破解时间对厌氧消化 TCOD 去除率的影响

图 5-8、5-9 分别为 12.5%、25%投配率下, 破解时间不同时厌氧消化反应的 TCOD 去除情况。由图可知, 当投配率为 12.5%时, 与控制组相比, 超声破解可以提高后续污泥高温厌氧消化反应的 TCOD 去除率, 并且污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 TCOD 去除率大于 60min 破解的污泥。分析原因是, 随着破解时间延长, 污泥中的固体物质溶解部分、难降解聚合物解体比例和混合液中可利用的溶解性有机物增多, 这些有机物是容易去除的。当投配率为 25%时, 污泥经超声破解后对 TCOD 的去除仍然优于控制组, 但是污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 TCOD 去除率小于 60min 破解的污泥。分析原因是, 投配率太大, 90min 的破解时间又长, 使得进入到反应器中可供利用的溶解性有机物质丰富, 水解步骤进行很快, 其产物产甲烷菌来不及利用, 造成了有机物的积累, 对产甲烷菌的活性产生抑制作用, 影响厌氧消化的效果。

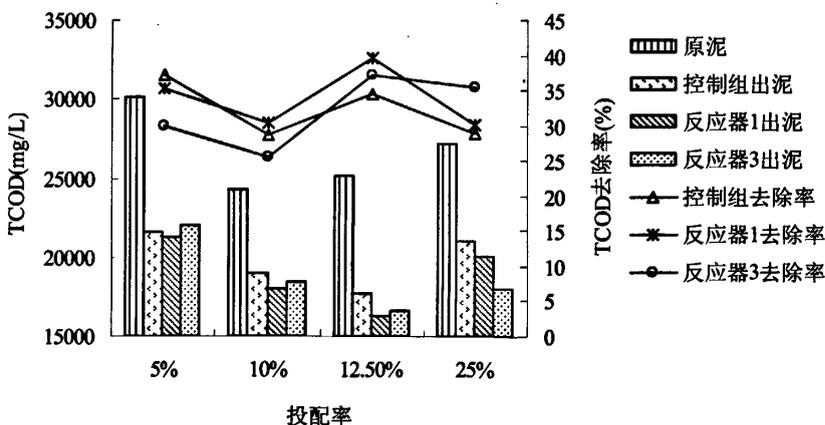


图 5-10 不同投配率下各反应器的 TCOD 情况

图 5-10 为不同投配率下, 原污泥及各反应器出泥的 TCOD 变化情况。由图可知, 在整个试验过程中, 各反应器出泥 TCOD 值在很大程度上取决于进流污泥 TCOD 的大小, 这与文献中的结论一致^[42]。各反应器去除率的变化没有明显的规律, 大小关系在前文已有一定论述。当投配率小于 12.5% 时, 与控制组相比, 超声破解对 TCOD 去除效果的促进作用体现不出来。当投配率为 12.5% 和 25% 时, 污泥经超声破解再厌氧消化, 反应器出泥的 TCOD 值低于控制组, 去除率较控制组有显著提高。当投配率为 12.5% 时, 控制组出泥的 TCOD 值为 17708.5mg/L, 去除率为 34.50%; 污泥经 90min、60min 破解后厌氧消化反应的 TCOD 值分别比控制组降低了 1104.8 mg/L 和 1105.6mg/L, 去除率分别为 39.60%、37.17%, 较控制组提高了 14.78% 和 7.74%。当投配率为 25% 时, 污泥经 90min、60min 破解后厌氧消化反应的 TCOD 去除率分别为 30.16%、35.63%, 较控制组提高了 4.58%、23.54%。说明在较高的投配率下, 延长超声破解时间并不一定有利于改善后续高温厌氧消化的性能, 短时间的超声破解反而可达到显著优于控制组的 TCOD 去除效果。

5.3 超声破解对污泥中固体含量的影响

污泥厌氧消化的目的之一是有效降解有机物质, 从而使处理的污泥达到稳定状态。污泥中的固体含量又可分为总固体 (TS)、挥发性固体 (VS)、总悬浮固体 (TSS) 和总挥发性悬浮固体 (VSS), 这些是厌氧消化过程中的重要指标。

5.3.1 超声破解对厌氧消化中 VS 去除的影响

将破解前污泥的 VS 与厌氧消化出泥的 VS 的差值占破解前污泥 VS 的百分比值定义为 VS 的去除率。

图 5-11、5-12 分别为 5%、10% 投配率下, 破解污泥所占比例不同时厌氧消化 VS 的去除情况。由图可知, 当投配率为 5% 时, 控制组的 VS 去除率要略高于另外两个反应器, 与控制组相比, 超声破解对提高 VS 去除率的优越性没有体现出来。分析原因是, 污泥的停留时间足够长, 反应器内的微生物有足够的时间对有机物进行降解; 也可能是由于反应器内微生物对超声破解后的污泥不适应。当投配率为 10% 时, 污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 VS 去除率已经明显高于控制组, 但是混合污泥 (破解污泥所占比例为 50%) 厌氧消化反应的 VS 去除率仍然低于控制组。这与各厌氧反应对 TCOD 的去除情况是一致的。

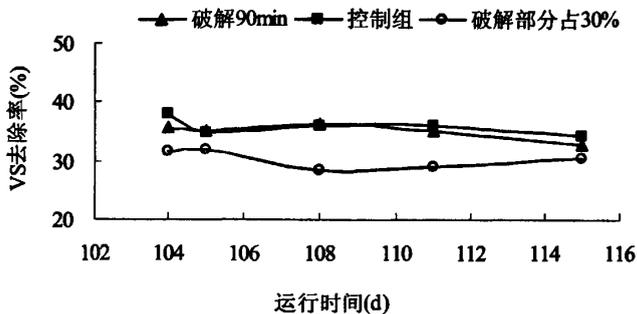


图 5-11 5%投配率下, 破解污泥所占比例对厌氧消化出泥 VS 的影响

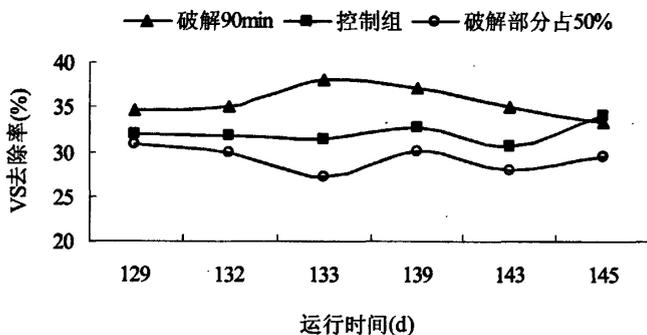


图 5-12 10%投配率下, 破解污泥所占比例对厌氧消化出泥 VS 的影响

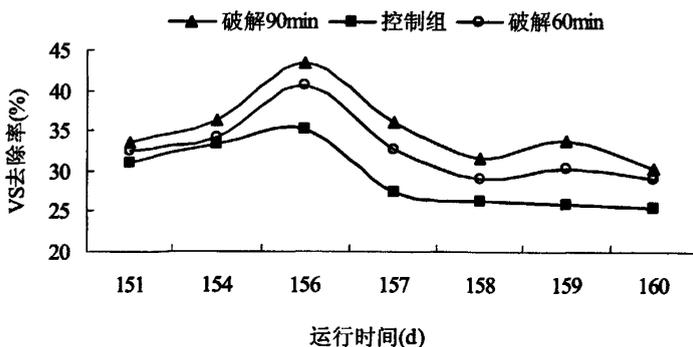


图 5-13 12.5%投配率下, 破解时间对厌氧消化出泥 VS 的影响

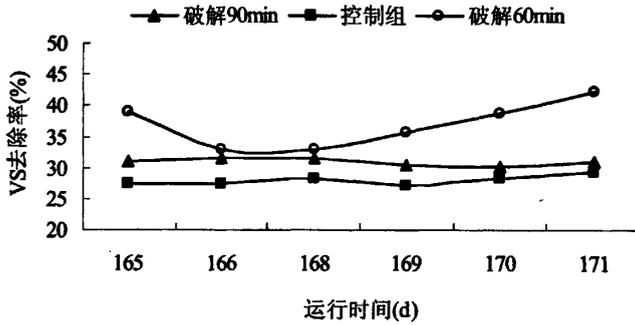


图 5-14 25%投配率下, 破解时间对厌氧消化出泥 VS 的影响

图 5-13、5-14 分别为 12.5%、25%投配率下, VS 去除率随破解时间的变化情况。由图可知, 污泥超声破解后可以提高厌氧消化系统对 VS 的去除率。当投配率为 12.5%时, 污泥超声破解后厌氧消化反应的 VS 去除率显著高于控制组, 并且污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 VS 去除率大于 60min 破解的污泥。当投配率为 25%时, 污泥经超声破解后对 VS 的去除仍然优于控制组, 但是污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 VS 去除率小于 60min 破解的污泥。这和不同条件下厌氧消化反应对 TCOD 的去除情况是一致的。

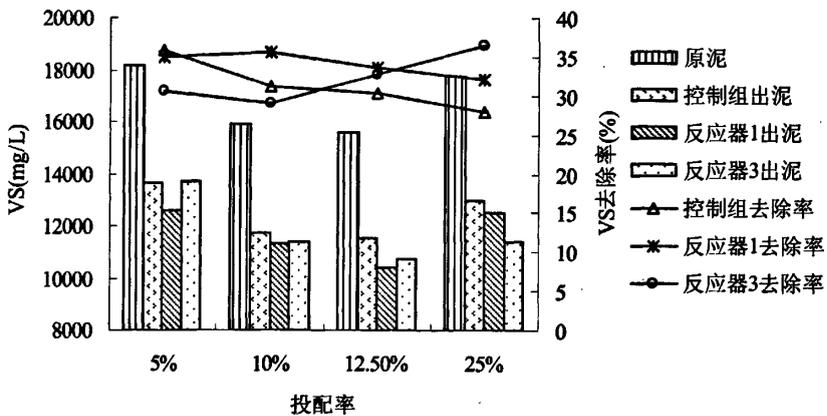


图 5-15 不同投配率下各反应器厌氧消化 VS 去除情况

图 5-15 为不同投配率下, 原污泥及各反应器出泥的 VS 变化情况, 变化趋势基本与 TCOD 相同。在整个试验过程中, 各反应器出泥 VS 值在很大程度上取决于进流污泥 VS 的大小, 这与文献中的结论一致^[42]。污泥未经任何处理直接进行厌氧消化, 随着投配率的增加 VS 去除率呈下降的趋势, 说明随着投配率的增加,

反应器内污泥停留时间缩短,污泥中有一部分 VS 还没有来得及被降解就被排出反应器,影响了 VS 的去除率。当投配率小于 12.5%时,与控制组相比,超声破解对 VS 去除效果的促进作用体现不出来。当投配率为 12.5%和 25%时,与控制组相比,超声破解可显著提高后续高温厌氧消化反应中 VS 的去除率。在这两个投配率下,污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 VS 去除率分别为 30.42%、28.00%,较控制组提高了 10.75%、14.5%; 60min 破解的污泥分别为 33.69%、32.06%,较控制组提高了 8.02%、30.71%。说明在较高的投配率下,延长超声破解时间并不一定有利于改善后续高温厌氧消化的性能,短时间的超声破解反而可达到显著优于控制组的 VS 去除效果。

5.3.2 超声破解对厌氧消化中 VSS 去除的影响

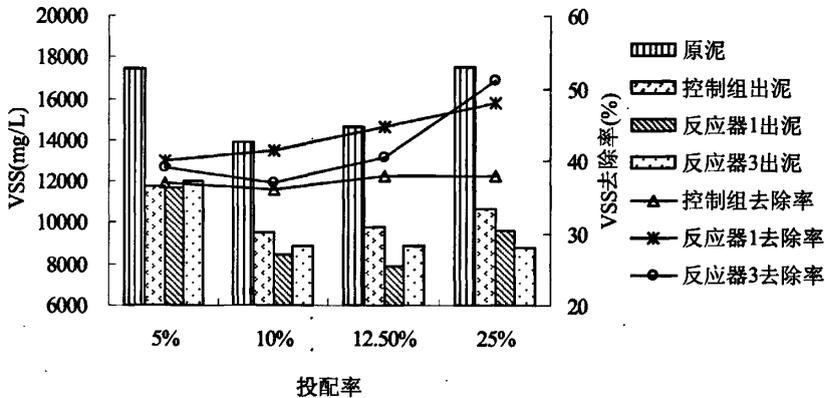


图 5-16 不同投配率下各反应器厌氧消化 VSS 去除情况

图 5-16 为不同投配率下,原污泥及各反应器出泥的 VSS 变化情况。以 VSS 表示污泥量,控制组中 VSS 去除率随着投配率的增加没有发生显著的变化,在 35.96%~37.92%之间波动。与控制组相比,污泥经超声破解后 VSS 去除率均有很程度的提高,说明超声破解可减少高温厌氧消化的污泥产量。当破解时间为 90min 时,随着投配率的增加,高温厌氧消化反应中 VSS 去除率在不断提高。当投配率为 10%、25%,破解时间为 90min 时,高温消化反应对 VSS 的去除率分别可达 41.48%、48.03%,较控制组分别提高了 15.35%和 26.66%。

在 25%的高投配率下,VSS 去除率很高,但是 VS 去除率却比较低,主要是因为:对于污泥中的固体物质,厌氧消化过程中首先降解的是悬浮性的固体,将其转化为溶解性的或胶体物质,因此 VSS 去除率很高。挥发性固体 VS,即污泥中悬浮性、胶体和溶解性物质中有机物质的去除主要是被水解菌利用,受投配

率的限制。

5.4 超声破解对厌氧消化系统中酸碱性的影响

厌氧消化体系内部存在着复杂的微生物过程和化学过程,其混合液含有多种物质,特别是一些弱酸弱碱盐类物质,进而使反应器成为一个酸碱缓冲器。消化过程中连续产酸,因此有使 pH 值降低的趋势。然而,甲烷化过程产生碱度,主要是二氧化碳和氨形成的碱度。这些物质通过与氢离子结合,缓冲 pH 值的变化,使反应器内 pH 值不会出现急剧增加的现象,减少了 pH 值不稳定带来的风险。厌氧消化过程中产酸是重要的反应,对 pH 值的稳定性应该受到重视。

5.4.1 厌氧消化过程中挥发性脂肪酸 (VFAs) 的变化

根据厌氧消化的原理,污泥中所含碳水化合物、脂肪和蛋白质等有机物在厌氧消化过程中先被增值快、对 pH 值不敏感的产酸菌水解发酵为挥发性脂肪酸 (VFAs)^[70]。生长缓慢的产乙酸将 VFAs 氧化为乙酸 (HAC)、氢气和二氧化碳,这些物质再被产甲烷菌利用产生甲烷^[71, 72]。

由于酸产生的连续性,有可能导致 pH 值的降低,抑制甲烷的形成和碱度的形成,最终导致消化系统的崩溃。因此, VFAs 是厌氧消化中一种重要的中间产物。

有资料表明^[73],运行良好的厌氧消化反应器, VFAs 浓度应小于 500mgHAC/L,最好是低于 300mgHAC/L。表 5-5 为不同投配率下,各反应器出泥中 VFAs 的浓度变化情况。由表可知,在 25%投配率之下,无论是控制组还是投加超声破解污泥的反应器,其 VFAs 的含量都比较低,在 103.406~171.220mg/L 之间,并且以乙酸为主,厌氧消化反应器运行良好。在 25%投配率时,控制组的 VFAs 的含量也不高,为 209.046 mg/L,丙酸的浓度超过了乙酸。投加超声破解污泥的反应器中 VFAs 浓度比较高,污泥经 90min 破解后厌氧消化反应的 VFAs 浓度可达 321.204 mg/L,破解 60min 的为 393.160mg/L,乙酸和丙酸的浓度都在 100 mg/L 之上。这是因为污泥停留时间短,水解和产氢产乙酸阶段的产物还没有来得及经历产甲烷阶段就被排出反应器。在这个投配率下,污泥经 60min 破解后厌氧消化系统的 VFAs 浓度要高于破解 90min 的污泥,但是破解 90min 污泥的厌氧消化效果下降,破解 60min 污泥的消化效果良好,说明消化系统的下降并不是由于 VFAs 的积累,其原因有待于进一步探索。

表 5-5 不同投配率下各反应器出泥中 VFAs 浓度(mg/L)

投配率		5%	10%	12.5%	25%
控制组	乙酸	81.008	106.482	120.528	89.798
	丙酸	8.452	17.950	16.844	113.721
	丁酸	5.375	9.697	3.880	4.980
	戊酸	8.571	8.915	1.537	0.546
	总	103.406	143.044	142.789	209.046
反应器 1	乙酸	91.367	108.167	105.554	125.873
	丙酸	11.720	19.762	14.757	187.929
	丁酸	8.627	14.813	3.507	4.663
	戊酸	12.809	9.104	4.597	2.739
	总	124.736	151.877	171.220	321.204
反应器 3	乙酸	77.606	100.091	87.605	122.993
	丙酸	23.668	13.990	10.338	155.745
	丁酸	3.602	10.526	5.940	4.850
	戊酸	7.908	7.277	0.778	1.603
	总	112.785	131.884	104.662	393.16

5.4.2 厌氧消化过程中碱度的变化

消化池的运行经验表明,最佳的 pH 值为 7.0~7.3。为了保证厌氧消化的稳定运行,提高系统的缓冲能力和 pH 值的稳定性,要求消化液的碱度保持在 2000mg/L 以上(以 CaCO_3 计)。

表 5-6 不同投配率下各反应器出泥的碱度 (mgCaCO_3/L)

投配率	控制组	反应器 1	反应器 3
5%	2076.7	2197.0	1972.8
10%	2369.1	2340.4	2254.0
12.5%	2589.3	2564.0	2471.1
25%	2812.0	2871.2	2649.2

表 5-6 列出了在不同投配率下,各反应器出泥的碱度变化情况。可以看出,除了 5%投配率下反应器 3 的碱度小于 2000mg/L (以 CaCO_3 计)外,其余运行条

件下各反应器的碱度都在厌氧系统最佳的碱度范围内。说明污泥经超声破解后，对厌氧系统碱度并没有什么影响，能保证厌氧系统的稳定运行。

5.4.3 厌氧消化过程中 pH 值的变化

pH 值是影响厌氧消化微生物生命活动的最重要因素之一，许多研究结果表明^[64]，厌氧消化需要一个相对稳定的 pH 值。一般来讲，对于以产甲烷为主要目的的厌氧过程要求 pH 值在 6.5~7.5 之间。如果生长环境的 pH 值过高 (>8.00) 或过低 (<6.0)，产甲烷菌的生长繁殖就会受到抑制，进而对整个厌氧消化过程产生严重的不利影响。产酸菌自身对环境 pH 值的变化也有一定影响，而产酸菌对环境 pH 值的适应范围相对较宽，一些产酸菌可以在 pH 值 5.0~8.5 范围内生长良好，有时甚至可以在 pH 值 5.0 以下的环境中生长，这样可以减轻产酸作用对自身生长的抑制程度。

大量试验及实践经验表明^[74]，中温厌氧生物系统应维持的 pH 值比中温细菌要求的最适合值略高，即 pH 值 7.0~7.6，以 7.2~7.3 为最佳。有人认为这种结果与系统中各种细菌的代谢平衡有关。据报道，厌氧消化液的 pH 值若介于 6.8~7.0 之间，就很难维持稳定的 pH 值。若控制 pH 值在 7.2~7.3 之间时，产酸菌较弱的代谢能力和产甲烷菌较强的代谢能力之间易形成代谢平衡，从而促使厌氧消化过程稳定地进行下去。

高温厌氧消化所需要的 pH 值基本上与高温产甲烷菌需求的相同，因为在 50~55℃ 的高温范围内，产酸菌较弱的代谢能力与产甲烷菌较强的代谢能力正好相匹配，没有形成有机酸的积累，从而形成稳定的 pH 值环境。

一般认为产甲烷菌所能适应的 pH 值范围较窄，当 pH 值在 6.5~7.5 之间，产甲烷菌均有较强的活性。但实践表明，各种产甲烷菌在不同环境中所需最适 pH 值各不相同。也有资料表明，产甲烷菌对 pH 值的适应能力随温度的升高而提高，如嗜热自养甲烷杆菌、嗜热碱甲烷杆菌和热甲酸甲烷杆菌，它们的适应范围逐渐扩大。其实一般说来产酸化阶段相对保持略偏酸性，产甲烷阶段需要略偏碱性，但没有一个绝对合适的量，只需系统能够保持稳定高效便是最佳状态。

对于连续运行的厌氧消化系统来说，经常测定其 pH 值并掌握其变化趋势是十分重要的。图 5-17-图 5-19 为三组反应器在 4 个投配率下出泥 pH 值的变化情况。开始 100 天是高温厌氧污泥的驯化阶段，从试验运行的第 101 天到 116 天，投配率为 5%，反应器 1、控制组、反应器 3 的 pH 值分别在 7.25~7.58、7.32~7.62、7.21~7.50 之间变化；从运行的第 117 天到 145 天，投配率为 10%，三个反应器的 pH 值分别在 7.30~7.65、7.17~7.63、7.16~7.65 之间变化；从运行的第 118 天到 162 天，投配率为 12.5%，三个反应器的 pH 值分别在 7.36~7.62、7.28~7.59、

7.32~7.60 之间变化；从运行的第 163 天到试验结束的第 171 天，投配率为 25%，三个反应器的 pH 值分别在 7.35~7.54、7.31~7.50、7.31~7.47 之间变化。可见，当投配率为 25% 时，各厌氧消化系统的 pH 值都有所降低，从 5.4.1 节中表 5-5 也看出 VFAs 浓度的增大。

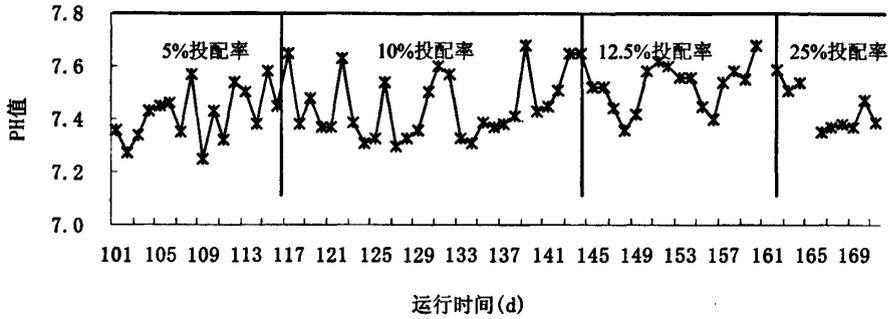


图 5-17 控制组在各投配率下 pH 值变化情况

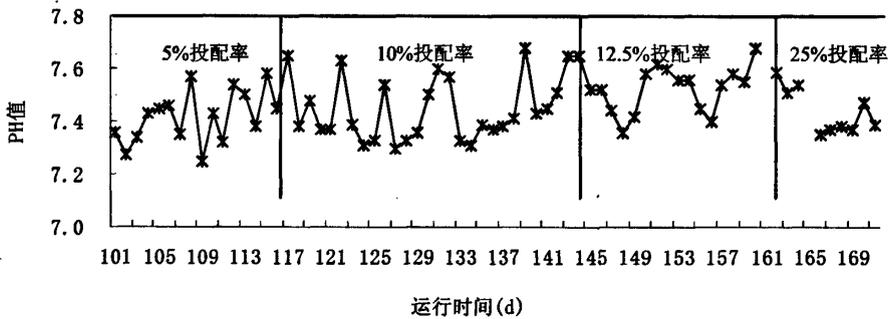


图 5-18 反应器 1 在各投配率下 pH 值变化情况

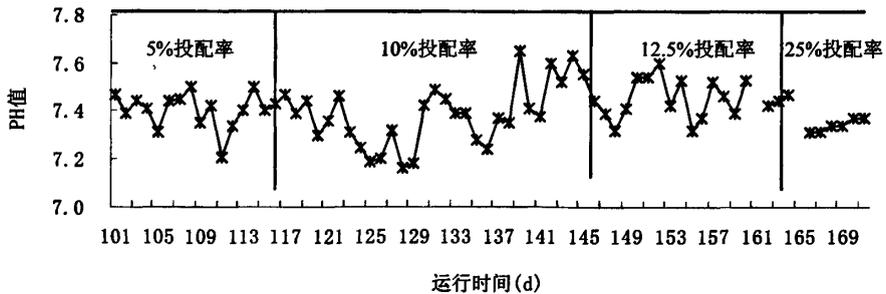


图 5-19 反应器 3 在各投配率下 pH 值变化情况

一般中温厌氧消化控制在 6.5~7.4 认为正常运行^[64]，就本试验整个运行阶段

而言,系统的 pH 值浓度普遍偏高,各反应器的 pH 值在很多情况都大于 7.4。在各阶段厌氧消化系统运行良好,说明要保持高温厌氧消化系统高效稳定运行的 pH 值比中温消化要高,一般都在 7.20 之上。

5.5 本章小结

1. 污泥经超声波预处理后再进行厌氧消化,生物气产量和产气率都较控制组有显著提高。当破解时间为 90min 时,生物气的产量随投配率的增加而增加;在 12.5%投配率下,污泥经 90min 破解后的生物气产量大于 60min,但是当投配率增大到 25%时,污泥经 90min 破解后的生物气产量小于 60min。

2. 当污泥投配率小于 12.5%时,与控制组相比,超声破解对 TCOD、VS 去除效果的促进作用不显著。当投配率为 12.5%和 25%时,与控制组相比,超声破解可显著提高后续高温厌氧消化反应中 TCOD 和 VS 去除率。当投配率为 12.5%时,破解时间为 90min 时,高温消化反应对 TCOD、VS 的去除率可达 39.60%、33.69%,较控制组分别提高了 14.78%、10.75%。

3. 以 VSS 表示污泥量,控制组中 VSS 去除率随着投配率的增加没有发生显著的变化。与控制组相比,污泥超声破解可减少高温厌氧消化的污泥产量。当破解时间为 90min 时,随着投配率的增加,高温厌氧消化反应中 VSS 去除率在不断提高。当投配率为 25%,破解时间为 90min 时,高温消化反应对 VSS 的去除率可达 48.03%,较控制组提高了 26.66%。

4. 在 25%的高投配率下,污泥经 90min 破解后进行高温厌氧消化,产气量、有机物去除率和污泥量均低于破解 60min 的污泥。说明在污泥破解过程中,一味追求高破解率不一定有利于改善后续高温厌氧消化的性能。当投配率为 25%,破解时间为 60min 时,TCOD、VS、VSS 去除率分别为 35.63%、36.60%、50.99%。

5. 污泥超声破解可缩短高温厌氧消化的污泥停留时间,可由一般的 10~12 天缩短到 4 天,而不影响厌氧消化反应的正常运行,并且实现了污泥减量化。由于试验时间等的限制,没有进行更大投配率的试验,超声预处理有可能会进一步缩短污泥高温厌氧消化的停留时间。

第六章 结论

1. 超声波能有效的破解污泥，破坏污泥絮体及微生物细胞，使胞内物质由固相进入液相。污泥经超声破解后，温度会升高，pH 值变化无明显规律。在污泥破解效果相同时，槽式超声波反应器的比能耗小于探头式，而且每次破解污泥体积大。

2. 试验以中温厌氧消化污泥作为种泥培养高温污泥，采取逐步升温的方式。在 45℃ 之前，升高温度对厌氧消化系统造成的影响不大。当温度升高到 48~52℃ 之间时，厌氧消化能力明显下降。温度升高到 55℃ 后，产气量和有机物去除率又迅速恢复，其值优于中温状态。

3. 污泥经超声波预处理后再进行厌氧消化，生物气产量和产气率都较控制组有显著提高。投配经 90min 破解的污泥，生物气产量随投配率的增加而增加；在 12.5% 投配率下，污泥经 90min 破解后的生物气产量大于 60min，但是当投配率增大到 25% 时，污泥经 90min 破解后的生物气产量小于 60min。

4. 当投配率小于 12.5% 时，与控制组相比，超声破解对 TCOD、VS 去除效果的促进作用不显著。当投配率为 12.5% 和 25% 时，与控制组相比，超声破解可显著提高后续高温厌氧消化反应中 TCOD 和 VS 去除率。

5. 控制组中 VSS 去除率随着投配率的增加没有发生显著的变化。与控制组相比，污泥超声破解可减少高温厌氧消化的污泥产量(以 VSS 计)。污泥经 90min 破解后，随着投配率的增加，高温厌氧消化反应中 VSS 去除率不断提高。

6. 在 25% 的高投配率下，污泥经 90min 破解后进行高温厌氧消化，产气量、有机物去除率和污泥量均低于破解 60min 的污泥。说明在污泥破解过程中，一味追求高破解率不一定有利于改善后续高温厌氧消化的性能。

7. 污泥超声破解可缩短高温厌氧消化的污泥停留时间，可由一般的 10~12 天缩短到 4 天，而不影响厌氧消化反应的正常运行，并且实现了污泥减量化。由于试验时间等的限制，没有进行更大投配率的试验，超声预处理有可能会进一步缩短污泥高温厌氧消化的停留时间。

参考文献

- [1]Low E.W., Chase H.A. Reducing production of excess biomass during wastewater treatment[J].Water Research, 1999, 33(5):1119~1132
- [2]张光明,常爱敏,张盼月.超声波水处理技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2006, 145
- [3]扬子江.城市污泥的综合利用研究[J].再生资源研究,2004,1:32~36
- [4]张自杰.排水工程下册[M].北京:中国建筑工业出版社,2002,353~372
- [5]周群英.环境工程微生物学[M].北京:高等教育出版社,2002,240~245
- [6]Eastman J.A.,Ferguson J.F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion[J].Journal of Water Pollution and Control Facility,1981,53(3):352~366
- [7]Shimizu T.,Kudo K.,Nasu Y. Anaerobic waste activated sludge digestion-a bioconversion and kinetic model biotechnol[J].Bioengineering,1993,41:1082~1091
- [8]王世和,远藤郁夫.常温厌氧污泥消化的停留时间分析[J].中国环境科学,1998,18 (3) :218~222
- [9]王治军,王伟,夏州,等.热水解污泥的厌氧消化试验研究[J].中国给水排水,2003,19 (9) :1~4
- [10]谭铁鹏.污水污泥的高、中、低温厌氧发酵介绍[J].云南化工,1995,3:51~55
- [11]邱怀忠.高温厌氧消化处理养禽场废弃物的新进展[J].甘肃畜牧兽医,1995,25 (1) :28~30
- [12]Muller J.A. Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge [J].Water Science and Technology, 2000, 42(9):167~174
- [13]Camacho P., Deleris S., Gesugey V., et al. A comparative study between mechanical, thermal and oxidative disintegration techniques of waste activated sludge[J]. Water Science and Technology, 2002, 46(10):79~87
- [14]Kepp U.,Machenbach L.,Welsz N., et al. Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis-three years of experience with full scale plant[J].Water Science and Technology,2000,42(9):89~96
- [15]Hiraoka M. Advanced sludge thermal processes in Japan[J].Water Science and Technology,1994,30(8):139~148
- [16]Graja S.,Chauzy J.,Fernandes P.,et al. Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation [J]. Water Science and Technology, 2005, 52(1-2):267~273

- [17]Lin J G., Chang C N., Chang S C. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization[J]. *Bioresource Technology*, 1997, 62:85~90
- [18]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
- [19]In Wook Nah, Yun Whan Kang, Kyung-Yub Hwang, et al. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process[J]. *Water Research*, 2000, 34(8):2362~2368
- [20]Choi H.B., Hwang K.Y. Effect of anaerobic digestion of sewage sludge pretreatment[J].*Water Science and Technology*,1997,35(10):207~211
- [21]Scheminski A., Krull R., Hempel D. C. Oxidative treatment of digested sewage sludge with ozone[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 42(9): 10~15
- [22]Weemaes M., Grootaerd H., Simoens F., et al. Anaerobic digestion of ozonized biosolids[J]. *Water Research*, 2000, 34(8):2330~2336
- [23]Deleris S., Rouston J.M. Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization[J].*Ozone Science and Engineering*,2002(22):473~486
- [24]包伯荣,吴明红,罗文芸,等.辐射技术在废水及污泥处理中的应用[J].*核技术*,1996,12 (19) :759~764
- [25]周群英,高廷耀.环境工程微生物学[M].第二版.北京:高等教育出版社,2000: 134~135
- [26]牟艳艳,袁守军等. r-射线预处理对改善污泥厌氧消化特性的影响研究[J].*核技术*,2005,28(10):751~754
- [27]应崇福.超声学[M].北京:科技出版社,1990: 8
- [28]Jean-jacques Ammann, Belfor Galaz. Sound velocity determination in gel-based emulsions[J].*Ultrasonics*,2003,41(7):569~579
- [29]贾宝凤,赵晋梅,史登跃.超声波技术在工业测量中的应用[J].*中国仪器仪表*,2003,7:31~33
- [30]Subha Maruvada, Kirk Shung K., Shyh-Hau Wang. High-frequency backscatter and attenuation measurements of selected bovine tissues between 10 and 30 MHz[J]. *Ultrasound in Medicine&Biology*, 2000, 26(6):1043~1049
- [31]冯若,黄金兰.超声清洗及其物理机制[J].*应用声学*,1993,13 (1) :42~47
- [32]郭孝武.超声技术在中草药成分提取中的应用[J].*中草药*,1993,24(10):548~549
- [33]薛玉伟.污泥超声破解反应器工况优化与破解污泥中温厌氧消化能耗分析[D].天津:天津大学博士论文,2007
- [34]李廷盛,尹其光.超声化学[M].北京:科学出版社,1995 :132~156
- [35]Bruus J.H., Nielsen P., Kieding K. On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering[J]. *Water Research*,1992,26:1597~1602

- [36]January Bien, Lidia Wolny. Changes of some sewage sludge parameters prepared with an ultrasonic field[J].Water Science and Technology,1997,36(11):101~106
- [37]杨虹.超声破解促进污泥厌氧水解酸化速率的研究[D].天津:天津大学硕士论文,2006
- [38]Schlafer O., Sievers M.,Klotzbucher H.,et al. Improvement of biological activity by low energy ultrasound assisted bioreactors[J].Ultrasonics,2000,38(1-8):711~716
- [39]夏之宁,郭宝元,桑雪梅,等.超声波对染料膜渗透的影响[L].化学研究与应用,1999,11(3):272~275
- [40]Neis U.,Nickel K.,Teihm A. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration[A].IAWQ Specialized Conference on sludge treatment[C]. Athens, Greece, 1999.129~136
- [41]Chu C.P., Bea-ven Chang, Liao G.S., et al. Observation on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge[J].Water Research ,2001.35(4):1038~1046
- [42]Tiehm A., Nickel K., Neis U. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge [J].Water Science and Technology, 1997, 36(11):121~128
- [43]Tiehm A.,Nickle K., Neis U. Ultrasonic waste activated sludge digestion for improving anaerobic stabilization[J].Water Research ,2001,35(8):2003~2009
- [44]Chu C.P., Lee D.J., Bea-Ven Chang, et al. "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids [J] .Water Research, 2002, 36(11):2681~2688
- [45]Onyeche T.I.,Schlafer O.,Bormann H., et al.Ultrasonic cell disruption of stabilized sludge with subsequent anaerobic digestion[J].Ultrasonics,2002,40(1-8): 31~35
- [46]Bougrier C.,Carrere H.,Delgenes J.P. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment[J].Chemical Engineering Journal,2005,106(2):163~169
- [47]杨洁.剩余污泥超声破解对厌氧消化反应的促进作用研究[D].天津:天津大学硕士论文,2005
- [48]王芬.超声破解对污泥特性的影响机制与零剩余污泥排放工艺研究[D],天津:天津大学博士论文,2007
- [49]Shirgaonkar I.Z., Pandit A.B. Degradation of aqueous solution of potassium iodide and sodium cyanide in the presence of carbon tetrachloride[J].Ultrasonics Sonochemistry,1997,4(3):245~253
- [50]《水和废水监测分析方法指南》编委会.水和废水监测分析方法指南(上册)[M].北京:环境科学出版社,1990:230~235
- [51]刘艳玲,任南琪,刘敏,等.气相色谱法分析厌氧反应器中的挥发性脂肪酸(VFA)[J].哈尔滨建筑大学学报,2000,33(6):31~34

- [52]陈庆今,刘焕彬,胡勇有.气相色谱测厌氧消化液挥发性脂肪酸的快速法研究[J].中国沼气,2003,21(4):3~5
- [53]李宪昌,田瑞华.用气相色谱法测定挥发性脂肪酸的研究[J].内蒙古农牧学院学报,1994,15(2):94~96
- [54]贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998:514~535
- [55]吴耀生.新编生物化学实验[M].北京:人民卫生出版社,2002:37~38
- [56]田凯勋,戴友芝,唐受印,等.有机废水厌氧水解酸化工艺研究与工业应用现状[J].工业水处理,2003,23(3):20~23
- [57]王治军,王伟.热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能[J].环境科学,2005,26(1):68~71
- [58]周秀贞,何立望,等.生物化学.1993年4月第1版SS号:10034644
- [59]Lendormi T.,Prevot C.,Doppenberg F.,et al. Wet oxidation of domestic sludge and process integration: the mineralis process [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(10), 163~169
- [60]John Barlindhaug, Hallvard. Thermal hydrolysate as a carbon source for denitrification[J]. Water Science and Technology, 1996, 33(12):99~108
- [61]Flemming H.C., Wingender J. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs). Water Science and Technology, 2001, 43(6):1~8
- [62]Kugelman I.J., Guida V.G. Comparative Evaluation of Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion. Project Summary. EPA/600/S2-89/001. Cincinnati, USA.1989
- [63]Urs Baier, Peter Schmidheiny. Enhanced anaerobic digestion of mechanically disintegrated sludge[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(11):137~143
- [64]马溪平等编.厌氧微生物学与污水处理[M].北京:化学工业出版社,2005:5~6, 46~47
- [65]王治军,王伟等.热水解污泥的厌氧消化试验研究[J].中国给水排水,2002,19(9):1~4
- [66]赵庆祥.污泥资源化技术[M].北京:化学工业出版社.2002:137~139
- [67]Mecarty P.L.Anaerobic Process. Presented at the Birmingham Short Course on Design Aspects of Biological Treatment, Internation of Water Pollution Research, Birminham, England, 1974(18)
- [68]秦麟源.废水生物处理.上海:同济大学出版社,1989
- [69]戴晓虎.污水处理厂污泥处理方案分析及应用.污泥处理与处置论文精选:GFA, 2006
- [70]Siegrist H., Renggli D., Gujer W. Mathematical modeling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment[J]. Water Science and Technology, 1993, 27:25~36
- [71]Denac M., Miguel A., Dunn I.J. Modeling dynamic experiments on the anaerobic

- degradation of molasses wastewater[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1988, 31(1):1~10
- [72]Andrea Valentine, Gilberto Garuti, Alberto Rozzi, et al. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: A new approach[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(6-7): 239~246
- [73]顾夏声. 废水生物处理数学模型[M]. 北京:清华大学出版社, 1982
- [74]王洪臣. 城市污水处理厂运行控制与维护管理[M]. 北京:科学出版社, 1997

发表论文和参加科研情况说明

发表的论文:

- [1] 季民,韩育宏,王维斌.“修正技术政策导向,促进污泥厌氧消化工艺发展与应用”.《全国排水委员会 2006 年年会论文集》,2006

参与的科研项目:

废水与微污染水处理创新技术研究,教育部天南大合作项目,2005~2007

致 谢

本论文的工作是在我的导师季民教授的悉心指导下完成的,季老师渊博的知识、严谨的治学态度给了我极大的帮助和影响,您对学生孜孜不倦的教诲、平易近人的人格魅力,严以律己宽以待人的处事原则为我们营造的轻松和谐的氛围,使在异地求学的我不会感到孤单,以乐观的心态面对一切困难和挫折。无论是科研学业,还是为人处事,与您的接触都使我受益匪浅。论文完成之际,在此衷心感谢两年来季老师对我的关心和指导,向您致以最崇高的敬意和衷心的感谢。

感谢杨洁师姐的耐心指导和多方帮助,让我很快熟悉科研试验的每一个步骤;感谢金姐的细心帮助和无微不至的关怀,您像一个大姐姐,让我感到亲切和温暖,并且保持乐观的心态。感谢董慧裕师弟、赵静师妹在试验中付出的大量时间和精力;感谢王芬师姐、薛玉伟师姐、张楠师姐、王景峰师兄对我的指导;感谢潘留明师兄、陆彬师兄、王启童、杨拓、魏燕杰、董慧裕师弟、隋鸿志师弟等在恶劣的环境下帮我们去纪庄子水厂取泥。感谢试验室一起工作过的所用兄弟姐妹,卢珊师姐、张亮师兄、牛育辉师姐、王苗苗师姐、张昕、李超师弟、王萌萌师妹等,大家在一起总是那么快乐,实验室里也不显孤单。

感谢徐正老师,一次次不厌其烦的为我解决各种各样的小问题;感谢王涛、熊芳、董林林、吴万秀等,曾经给与的帮助总是让人想起来就感到温暖。

感谢室友杨真、常素云、李盈利,一起打闹欢笑的日子不会忘记,一起倾心长谈的晚上记忆犹新,相互的鼓励与支持永远珍藏于心。感谢张姐,从你那里我感受到坦然与开阔,能轻松面对压力与烦恼。

感谢好友小红、英子,感谢关心帮助过的每一个人。总是那么幼稚、总是那么善感,从大家身上我学会很多,感动太多,怎一个“谢”字了得?

感谢家人,你们的鼓励和支持使我能够在学校专心完成我的学业,这份爱难以表达,在你们的爱中我永远不孤单,永远感到幸福。

该论文是教育部天南大合作项目“废水与微污染水处理创新技术研究”中部分内容,感谢该项目的支持。

污泥超声破解对高温厌氧消化的促进作用研究

作者: 韩育宏
学位授予单位: 天津大学
被引用次数: 1次

本文读者也读过(7条)

1. 杨洁 剩余污泥超声破解对厌氧消化反应的促进作用研究[学位论文]2005
2. 韩育宏, 季民, 李庆, 张子生, 刘志强, 何寿杰. HAN Yu-hong, JI Min, LI Qing, ZHANG Zi-sheng, LIU Zhi-qiang, HE Shou-jie 超声破解促进污泥高温厌氧消化研究[期刊论文]-中国给水排水2010, 26(3)
3. 张翔, 刘金盾, 张浩勤, 万亚珍. ZHANG Xiang, LIU Jin-dun, ZHANG Hao-qin, WAN Ya-zhen 废水高温厌氧消化动力学研究[期刊论文]-南京理工大学学报(自然科学版) 2008, 32(4)
4. 宋吟玲, 沈耀良 高温厌氧污泥的耐热性研究[期刊论文]-苏州城建环保学院学报2000, 13(4)
5. 陈路全 加碱和超声破解预处理对剩余污泥厌氧消化的影响[学位论文]2008
6. 吕火焰 碱和超声波促进污泥厌氧水解酸化-好氧减量研究[学位论文]2009
7. 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. 韩育宏, 季民, 柴建荣, 白谏平, 李庆 高温厌氧消化污泥的培养试验研究[期刊论文]-环境工程 2009(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1358560.aspx