

汪鲁, 强志民, 董慧峪, 等. 2014. 城市污水处理厂污泥臭氧减量技术研究[J]. 环境科学学报, 34(2): 363-369

Wang L, Qiang Z M, Dong H Y, et al. 2014. Sludge reduction by ozone in municipal wastewater treatment plants[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(2): 363-369

## 城市污水处理厂污泥臭氧减量技术研究

汪鲁<sup>1</sup>, 强志民<sup>1,\*</sup>, 董慧峪<sup>1</sup>, 吕燕飞<sup>1,2</sup>, 聂亚峰<sup>3</sup>

1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

3. 中国人民解放军防化指挥工程学院, 北京 102205

收稿日期: 2013-06-25

修回日期: 2013-09-03

录用日期: 2013-09-03

**摘要:** 通过半连续式实验考察了臭氧投加量和初始 pH 对剩余污泥臭氧处理的影响。结果表明, 随着臭氧投加量的增加, 污泥溶解率增加, 有机质、氮、磷等物质释放到污泥液相中; 最佳臭氧投加量控制在约  $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (以 SS 计), 污泥溶解率可达约 26%; 污泥臭氧减量应在初始 pH 中性或偏碱性条件下进行, 此时污泥溶解率较高, 有利于有机质和氮的溶出。臭氧处理后污泥回流至生物处理系统对微生物的生物活性、COD 和 TN 的去除效果无显著影响, 但由于系统中无剩余污泥排放, 导致 TP 的去除效果明显下降。臭氧处理后污泥上清液的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  除磷实验发现, 较高的钙磷摩尔比对上清液除磷有利; 当其值控制在 10.0 左右时, TP 的去除率大于 80%。

**关键词:** 污泥减量; 臭氧; 除磷; 污水处理厂

文章编号: 0253-2468(2014)02-363-07

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Sludge reduction by ozone in municipal wastewater treatment plants

WANG Lu<sup>1</sup>, QIANG Zhimin<sup>1,\*</sup>, DONG Huiyu<sup>1</sup>, LÜ Yanfei<sup>1,2</sup>, NIE Yafeng<sup>3</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083

3. Institute of Chemical Defense, PLA, Beijing 102205

Received 25 June 2013;

received in revised form 3 September 2013;

accepted 3 September 2013

**Abstract:** Semi-continuous mode experiments were adopted to examine the effects of ozone dose and initial pH on the sludge reduction by ozone. The results indicated that, as the ozone dose increased, the sludge solubilization ratio increased and the organic compounds, nitrogen and phosphorus were gradually released into the water phase of sludge. The optimal ozone dose was around  $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (in SS), at which the sludge solubilization ratio could reach about 26%. An initial neutral or alkaline pH value favored the sludge reduction, under which a high sludge solubilization ratio was obtained and the release of organic compounds and nitrogen was enhanced. The recycling of ozonated sludge to biological treatment system had no obvious impact on the microbial activity and the removal efficiencies of COD and TN, while the removal efficiency of phosphorus declined obviously because of the zero discharge of excess sludge from the biological treatment system. The experimental results of phosphorus removal from ozonated sludge supernatant by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  indicated that a high Ca/P molar ratio was beneficial for phosphorus removal; when this ratio was controlled at about 10.0, the removal efficiency of TP could reach more than 80%.

**Keywords:** sludge reduction; ozone; phosphorus removal; wastewater treatment plant

### 1 引言( Introduction )

大量剩余污泥的产生是活性污泥工艺面临的

一个重要问题。自 2003 年开始, 我国的剩余污泥产量就超过了 1000 万 t (国家统计局等, 2010); 随着城市污水处理厂在“十一五”期间的大规模建设,

基金项目: 西门子(中国)有限公司资助项目(污泥源头减量工艺研究); 国家自然科学基金项目(No. 21277160, 51138009)

Supported by the Project from Siemens Ltd., China (Technical Study on Sludge Source Reduction) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21277160, 51138009)

作者简介: 汪鲁(1986—), 男, 博士研究生, E-mail: wangluling123@163.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: qiangz@cees.ac.cn

Biography: WANG Lu (1986—), male, Ph. D. candidate, E-mail: wangluling123@163.com; \* Corresponding author, E-mail: qiangz@cees.ac.cn

2011年我国污泥产量约2188万t,预估到2015年我国污泥产量将超过3000万t(傅涛等,2012). 剩余污泥若不经有效处理处置将会产生二次污染,直接或间接威胁环境安全和公众健康,同时使污水处理设施的环境效益大大降低. 剩余污泥减量技术受到了国内外研究者的广泛关注,目前主要包括物理方法(如机械作用、热处理、微波、超声波、辐射等)、化学方法(如酸碱处理、臭氧氧化、Fenton试剂氧化、超临界水氧化、化学制剂解偶联等)和生物方法(如生物捕食、生物酶、多功能微生物制剂等). 单一污泥减量技术的减量效果往往有限. 叶芬霞等(2004)以3,3',4',5-四氯水杨酰苯胺(TCS)作为解偶联剂,投加量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以VSS计)时,污泥减量约30%;诸一殊等(2008)将超声波用于污泥的好氧消化中,使得污泥TSS减量40%左右. 污泥减量技术与活性污泥处理系统相结合可以实现剩余污泥进一步减量甚至零排放,其主要减量机制有溶解-隐性生长、解偶联代谢、维持代谢等(Wei *et al.*, 2003).

污泥臭氧减量技术是通过臭氧处理使活性污泥溶胞,然后将其回流至生物处理系统,系统内微生物利用这部分物质进行隐性生长,从而达到减量的目的(Chu *et al.*, 2009). Yasui等(1996)在日本某小型城市污水处理厂中对该技术进行了为期9个月的研究,运行期间无剩余污泥排放. 同时,研究人员围绕着臭氧处理对活性污泥的影响和臭氧处理后污泥回流对生物处理系统的影响等方面开展了一系列研究. 研究发现,经过臭氧处理后,污泥浓度降低,溶解性COD增加(Yang *et al.*, 2011);VSS/TSS、pH和结合水含量有所降低,Zeta电位有所增加(Bougrier *et al.*, 2006),较高的臭氧投加量使得污泥颗粒尺寸减小(Zhang *et al.*, 2009);污泥的可生物降解性有所提高(Yeom *et al.*, 2002),较低的臭氧投加量对污泥微生物种类无明显影响,而较高的臭氧投加量导致微生物种类逐渐减少甚至对污泥活性造成严重破坏(Yan *et al.*, 2009). 经过臭氧处理的污泥回流至生物处理系统后,COD和氮仍然具有较高的去除率,但出水中COD和氨氮浓度略有上升(寇青青等,2012),亚硝氮浓度保持很低的水平,硝氮浓度有所降低(孙德栋等,2006),污泥回流对于生物处理系统的反硝化作用无明显影响(Dytczak *et al.*, 2006),而且臭氧处理过程中产生的溶解性和难沉降颗粒有机物可以作为反硝化的碳源(Ahn

*et al.*, 2002),SS保持较低水平(Lee *et al.*, 2005). 有研究表明(Saktaywin *et al.*, 2005),污泥臭氧处理与活性污泥工艺结合后,磷的去除效果下降,这是由于生物除磷是通过剩余污泥的排放实现的,污泥减量甚至零排放使得磷在生物处理系统内逐步积累,导致出水中磷浓度升高,因此,污泥臭氧减量应与除磷工艺相结合.

基于此,本研究考察了污泥臭氧减量效果、工艺控制参数及臭氧处理后回流污泥对生物处理系统的影响,同时探索了臭氧处理后污泥上清液化学除磷的优化条件,以期污泥臭氧减量技术的规模化应用提供技术支持.

## 2 材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 污泥臭氧处理实验

实验所用污泥取自北京清河污水处理厂A/A/O工艺二沉池的回流污泥,MLSS和MLVSS分别为8603和6185 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 每次实验前取1400 mL污泥原样,曝气24 h,然后用去离子水稀释至3500 mL. 污泥臭氧处理实验采用半连续式反应模式,即污泥序批式加入反应器中,臭氧连续通入反应器,共完成了2个批次的臭氧处理实验. 污泥样品的体积均为500 mL,臭氧气体的流速为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,采用砂芯曝气. 第一批次实验中,初始pH为6.8,氧化时间为10 min,臭氧投加量分别为0、26、63、154、227、268 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以SS计);第二批次实验中,臭氧气体浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氧化时间为9 min,初始pH调节为3.0、5.0、7.0、9.0、11.0.

臭氧气体浓度用碘量法测定. 反应结束后,用氮气将系统中残留的臭氧吹出,并用1% KI溶液收集. 实际消耗的臭氧由公式(1)计算.

$$M_{\text{O}_3, \text{cons}} = C_{\text{O}_3, \text{gas}, \text{in}} \times Q_{\text{O}_3, \text{gas}, \text{in}} \times T - M_{\text{O}_3, \text{gas}, \text{out}} \quad (1)$$

式中, $M_{\text{O}_3, \text{cons}}$ 为臭氧消耗量(mg); $C_{\text{O}_3, \text{gas}, \text{in}}$ 为反应器入口的臭氧浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); $Q_{\text{O}_3, \text{gas}, \text{in}}$ 为臭氧气体流速( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ),由气体流量计测得; $T$ 为活性污泥臭氧氧化时间(min); $M_{\text{O}_3, \text{gas}, \text{out}}$ 为未参与反应的臭氧量(mg).

采用污泥溶解率 $R$ 表征其溶胞程度,计算公式如下:

$$R = \frac{[\text{MLSS}]_0 - [\text{MLSS}]_t}{[\text{MLSS}]_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $[\text{MLSS}]_0$ 和 $[\text{MLSS}]_t$ 表示未经臭氧处理及经

臭氧处理  $t$  时后污泥的 MLSS ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

## 2.2 臭氧处理后污泥回流对生物处理系统的影响实验

本实验采用两套活性污泥法小试装置,一套作为对照系统,采用传统活性污泥法运行;另一套增加了污泥臭氧处理单元,作为污泥减量系统.每套装置由一个曝气池(5.2 L)和一个二沉池(2.6 L)构成,放置在温控 20 °C 的水浴中.对照系统和减量系统的水力停留时间(HRT)15 h,溶解氧(DO)3 ~ 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5 ~ 7, MLSS 分别为 ( $1690 \pm 50$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 ( $1756 \pm 90$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对照系统的污泥龄(SRT)20 d.污泥臭氧处理单元的臭氧投加量为 100  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

反应装置连续运行 60 d,分为两个阶段.第一阶段历时 15 d,两套反应器均采用传统活性污泥法运行;第二阶段历时 45 d,减量系统中的污泥臭氧处理单元启动,对照系统仍按照传统活性污泥法运行.第二阶段中,对照系统每日排泥量为 0.25 L,减量系统每日取 0.4 L 污泥进行臭氧处理,之后将处理后的污泥注入曝气池,污泥减量系统运行期间没有剩余污泥排放.实验采用人工合成废水,由蛋白胨、牛肉膏、硫酸铵、磷酸钾、乙酸钠、硫酸镁、氯化钙、氯化铁和微量元素配制而成,主要水质指标为:COD 363  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , TN 68.73  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  21.2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , TP 9.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 6.2. 在系统正式运行前,接种污泥用人工合成废水培养驯化 30 d.对两套系统的处理效果与活性污泥比耗氧速率(SOUR)进行了监测.

## 2.3 臭氧处理后污泥上清液除磷实验

选用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为除磷剂,分别考察了不同钙磷摩尔比(1.7、3.3、6.7、10.0、13.3)和对臭氧处理后污泥上清液的除磷效果以及 SCOD、氮、pH 的影响.

## 2.4 分析方法

污泥样品混合均匀后测定其总 COD(TCOD),经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后测定污泥液相中的溶解性 COD(SCOD)、总氮(TN)、氨氮( $\text{NH}_3\text{-N}$ )、硝酸盐氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )、亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ )、总磷(TP)和活性磷( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ),上述各指标所采用的 Hach 水质分析法序号分别为:8000、10072、10031、8039、8507、8114 及 10127.活性污泥的比耗氧速率(SOUR)的测定参考文献步骤进行(王建龙等,1999).

## 3 结果与讨论(Results and discussion)

### 3.1 污泥臭氧处理

在污泥臭氧处理过程中,臭氧投加量和活性污泥的初始 pH 会影响污泥的溶解率及有机质、氮、磷等物质的溶出,从而影响污泥臭氧减量的效果.故合理的臭氧投加量和污泥初始 pH 不仅对污泥臭氧减量有利,而且可以提高工艺的经济性.

3.1.1 臭氧投加量对污泥溶解率的影响 首先考察了不同臭氧投加量对污泥溶解率的影响.如图 1 所示,随着臭氧投加量的增加,污泥的 MLSS 和 MLVSS 逐渐减小,污泥溶解率逐渐增大.当臭氧投加量在 0 ~ 154  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时,溶解率增加较快,由 0 增加到 26%;当臭氧投加量在 154 ~ 268  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时,污泥溶解率增加较慢,由 26% 增加到 33%.为了在获得较好污泥减量效果的同时尽可能降低污泥臭氧处理的成本,建议合理的臭氧投加量为 150  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  左右.

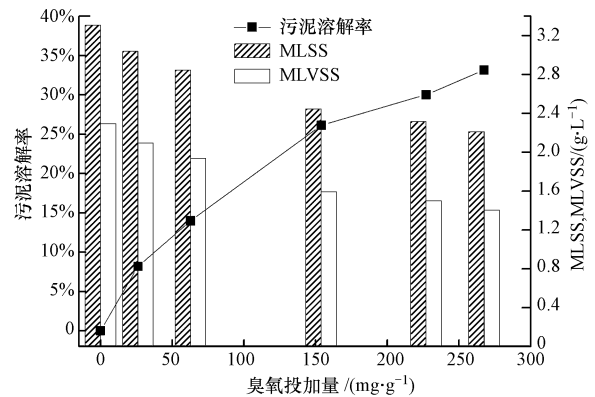


图 1 臭氧投加量对污泥溶解率的影响

Fig. 1 The effect of ozone dose on sludge solubilization ratio

3.1.2 臭氧投加量对污泥中 COD、氮、磷溶出的影响 图 2 考察了臭氧投加量对污泥中 COD、氮、磷溶出的影响.随着臭氧投加量的增加,污泥 TCOD 有一定程度的降低,液相中 SCOD、TN、TP 和  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  大幅增加, $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  有所增加, $\text{NO}_2^-\text{-N}$  维持在低浓度范围内(小于 1.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).这与 Yang 等(2011)报道的规律较吻合.当臭氧投加量达到 227  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时,污泥 TCOD 减少了 7.2%,SCOD 增加了 50.5 倍,TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$  和  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  分别增加了 3.7、12.2 和 1.4 倍,TP 和  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  分别增加了 11.1 和 10.4 倍.这说明污泥经过臭氧处理后,微生物细胞破裂,胞内物质释放到污泥液相中,使得污泥



SCOD、TN、TP 大幅增加;随着臭氧投加量的增加,部分有机物被臭氧矿化或吹脱,使得污泥的 TCOD 有所降低,部分有机氮转化为  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,进而被氧化为  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ,部分有机磷转化为  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 。

在该批次实验中,SCOD、TN 在臭氧投加量为  $227 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时达到最高值 ( $1081$  和  $104 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),TP 在臭氧投加量为  $268 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时达到最高值 ( $25.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),污泥液相中增加的 TN 以有机氮为主(约占 68%),增加的 TP 以  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$  为主(约占 86%)。活性污泥脱氮系统(如 A/A/O 工艺)中往往存在碳源不足的问题,如果将臭氧处理后的污泥回流至生物处理系统中,或许可达到改善脱氮效果和实现污泥零排放的双重目的。但是,在污泥减量甚至零排放的情况下,臭氧处理后的污泥回流至生物处理系统会增加系统的磷负荷,导致磷在系统中的逐步累积,最终使出水磷浓度超标,因此需要考虑增加额外的除磷措施。

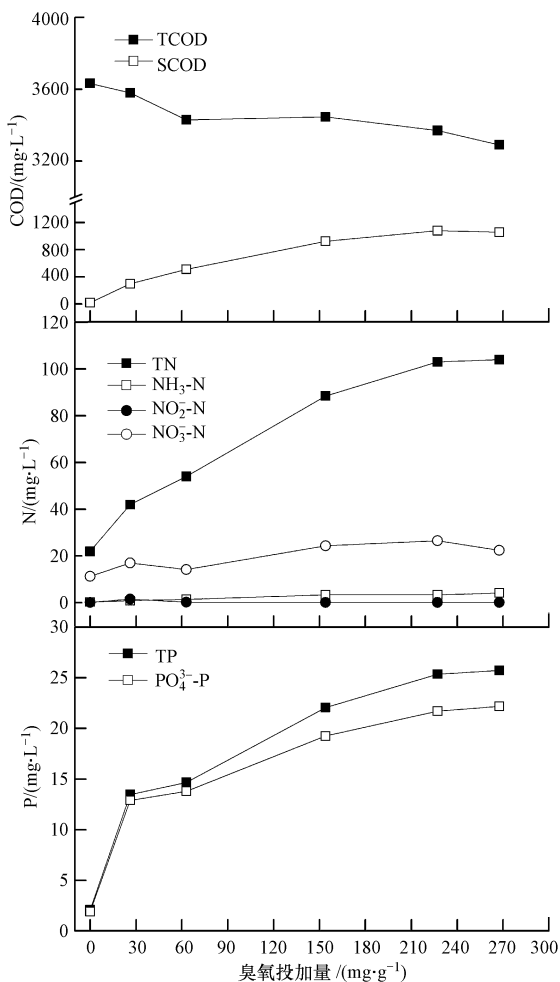


图2 臭氧投加量对污泥中 COD、N 和 P 溶出的影响

Fig. 2 The effect of ozone dose on the release of COD, N and P from sludge

3.1.3 初始 pH 对污泥溶解率的影响 图 3 考察了不同初始 pH 对污泥溶解率的影响。随着初始 pH 的升高,污泥溶解率呈现先增加(pH = 3 ~ 9)后降低(pH = 9 ~ 11)的趋势。这可能是因为碱可以破坏微生物细胞,导致胞内物质溶出,与臭氧产生协同作用,而且偏碱性条件有利于臭氧反应过程中具有强氧化能力的  $\cdot\text{OH}$  的形成,从而提高臭氧的氧化效率。但是,过高的初始 pH 不利于污泥臭氧氧化反应,因为过多的氢氧根离子会使污泥发生褐变反应(氨基化合物与羰基化合物之间的反应,反应产物具有一定的抗氧化性(Abraham *et al.*, 2009))。

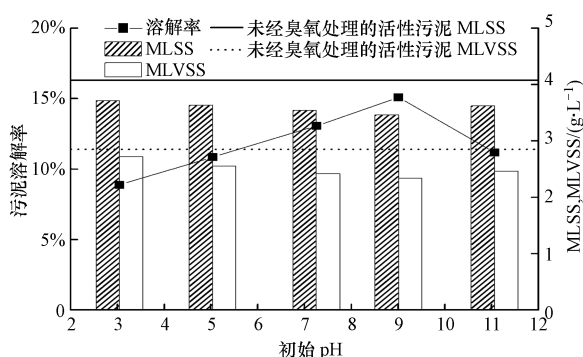


图3 初始 pH 对污泥溶解率的影响

Fig. 3 The effect of initial pH on sludge solubilization ratio

3.1.4 初始 pH 对臭氧处理后污泥中 COD、氮和磷溶出的影响 图 4 显示了初始 pH 对臭氧处理后污泥中 COD、氮和磷溶出的影响。臭氧处理前,污泥的 TCOD 和 SCOD 分别为  $4245$  和  $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$  和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  分别为  $12.00$ 、 $0.25$ 、 $0.05$ 、 $5.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TP 和  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$  分别为  $0.68$  和  $0.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

随着初始 pH 的升高,臭氧处理后污泥 TCOD 基本不变,SCOD 和 TN 先快速增加(pH = 3 ~ 7)而后缓慢增加(pH = 7 ~ 9)最后有所降低(pH = 9 ~ 11), $\text{NO}_3^- \text{-N}$  逐渐增加, $\text{NH}_3\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  在 TN 中所占比例很小(分别为 0.4% ~ 3.1% 和 0.1% ~ 0.7%),没有明显变化。因此,偏碱性条件更有利于污泥臭氧减量。这可能是由于偏碱性条件下臭氧的氧化效率较高,对污泥的溶胞作用增强,有利于胞内物质的溶出,部分有机氮被进一步氧化成  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 。但如前所述,由于过高的初始 pH 使污泥发生褐变反应,反而不利于污泥的臭氧处理。随着初始 pH 的升高,TP 和  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$  先逐渐降低(pH = 3 ~ 9)然后有所升高或维持稳定(pH = 9 ~ 11),表明酸性条件更有利于污泥细胞内的含磷物质释放到污泥液相

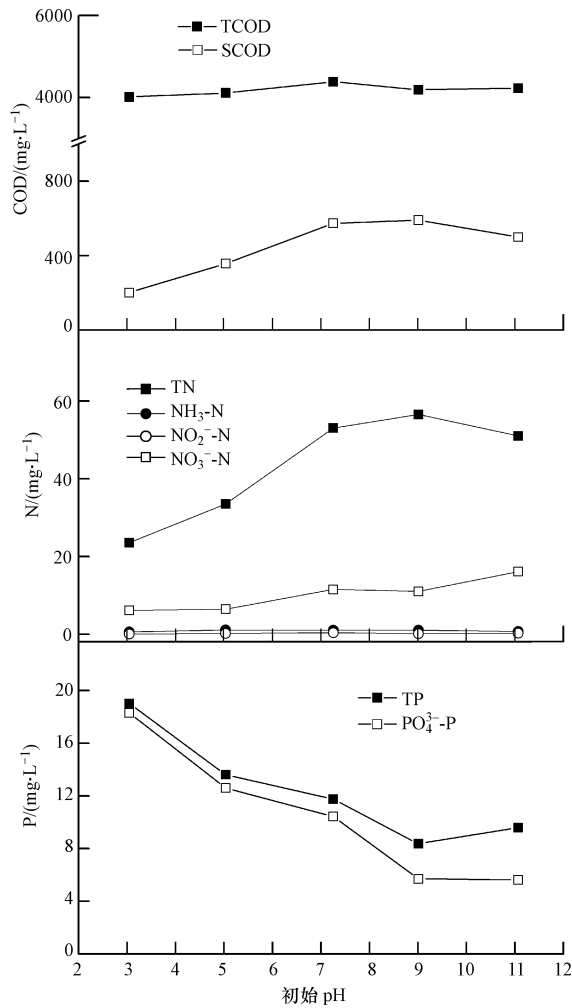


图4 初始 pH 对臭氧处理后污泥中 COD、N、P 溶出的影响

Fig. 4 The effect of initial pH on the release of COD, N and P from ozonated sludge

中. 因此, 初始 pH 中性或弱碱性条件有利于污泥的臭氧处理.

3.1.5 臭氧处理后污泥 pH 的变化 表 1 为不同初始 pH 条件下臭氧处理后污泥的 pH. 当初始 pH 偏酸性时, 处理后污泥的 pH 略有上升; 当初始 pH 中性或者偏碱性时, 处理后污泥的 pH 有较大幅度的降低. 有机物在臭氧作用下会分解成多种小分子

表 1 臭氧处理后污泥 pH 的变化

Table 1 The change of sludge pH after ozonation

初始 pH	反应后的 pH	pH 变化值
3.05	3.53	0.48
5.04	5.11	0.07
7.26	6.22	-1.04
9.01	6.78	-2.23
11.07	9.32	-1.75

有机酸, 碱性条件有利于  $\cdot\text{OH}$  的形成, 增强了臭氧氧化作用, 产生的有机酸较多, 导致反应后 pH 有较大幅度的降低; 酸性条件下, 反应产生的有机酸对 pH 的贡献不大, 而且部分有机碳矿化后以  $\text{CO}_2$  的形式逸出, 故反应后 pH 没有明显降低反而有所增加.

### 3.2 臭氧处理后污泥回流对生物处理系统的影响

以上实验结果表明, 污泥经臭氧处理后, 有机质、氮、磷等物质会释放到污泥液相中, 实现一定程度的污泥减量. 如果将臭氧处理后的污泥回流至生物处理系统中, 利用微生物的隐性生长可以实现进一步污泥减量, 甚至达到污泥零排放的目的. 下述实验综合评估了臭氧处理后的污泥回流对生物处理系统产生的影响.

3.2.1 臭氧处理后污泥回流对生物处理系统中 COD、氮、磷和 SS 去除效果的影响 图 5 显示了污泥减量系统和对照系统中 COD、TN 和 TP 的去除率. 第一阶段(前 15 d), 污泥减量系统和对照系统采用相同的运行方式, 因此两系统的 COD、TN 和 TP 去除率很接近. 第二阶段(后 45 d), 污泥减量系统启动臭氧处理工艺, 其 COD、TN 去除率与对照系统基本保持一致, 而 TP 去除率明显下降, 其他学者的研究结果也证明了这一点 (Lee *et al.*, 2005; 寇青青等, 2012). 在整个运行期间, 两系统出水 COD 在  $15 \sim 35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 去除率在 90% 以上; 出水 TN 在  $50 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 去除率约为 20%. 第二阶段, 污泥减量系统出水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  略有升高,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  约为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  小于  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

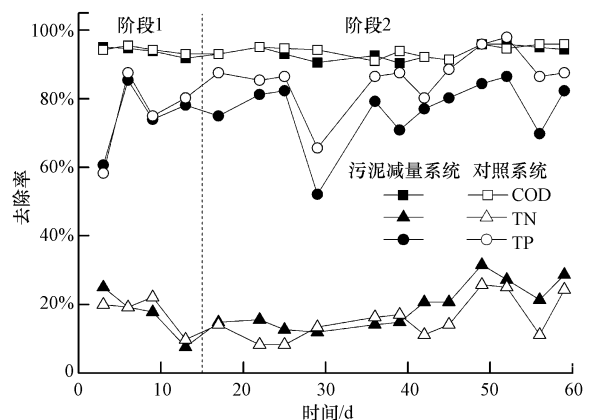


图 5 污泥减量系统与对照系统中 COD、TN 和 TP 的去除率

Fig. 5 The removal efficiencies of COD, TN and TP in the sludge reduction and control systems

本研究采用传统活性污泥法, 生物反应器内不能进行反硝化过程, 但由于二沉池的水力停留时间

较长(约 7.5 h),可以进行部分反硝化反应,因此具有一定的脱氮功能. 在两个运行阶段及两个处理系统之间,出水中各种形态氮的浓度基本保持一致,说明臭氧处理后污泥回流对硝化过程影响并不明显. 两个系统出水中各种形态无机氮浓度之和约等于 TN 浓度,表明经过生物处理系统后绝大部分有机氮转化成无机氮; $\text{NH}_3\text{-N}$  仍然保持一定的浓度水平,表明系统内的硝化过程不完全. 污泥减量系统和对照系统出水的 SS 分别为  $7.5$  和  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,表明臭氧处理后污泥回流对于活性污泥系统出水 SS 具有一定的改善作用. 这是由于臭氧处理后污泥回流至生物系统后,可以改变生物反应器内污泥粒径分布平衡(Bohler *et al.*, 2004),增加生物反应器中微生物的有机负荷(即 F/M 比率升高),有利于微生物产生更多的胞外聚合物(EPS)(Dytczak *et al.*, 2006),从而改善污泥沉降性能. 污泥减量系统的除磷能力下降,说明需要将污泥减量工艺与除磷工艺相结合,才能实现污泥减量系统的长期稳定运行.

3.2.2 臭氧处理后污泥回流对于生物处理系统中微生物活性的影响 图 6 为活性污泥的耗氧速率曲线,根据耗氧速率和 MLSS 得到活性污泥的比耗氧速率 SOUR. 臭氧污泥减量系统的 SOUR 约为  $0.19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  (以 SS 计),对照系统的 SOUR 约为  $0.23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ,二者相差不大,表明臭氧处理后的污泥回流对生物系统的生物活性影响并不显著. 两系统活性污泥 SVI 很接近,大约为  $82 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表明两系统中活性污泥的沉降性能良好.

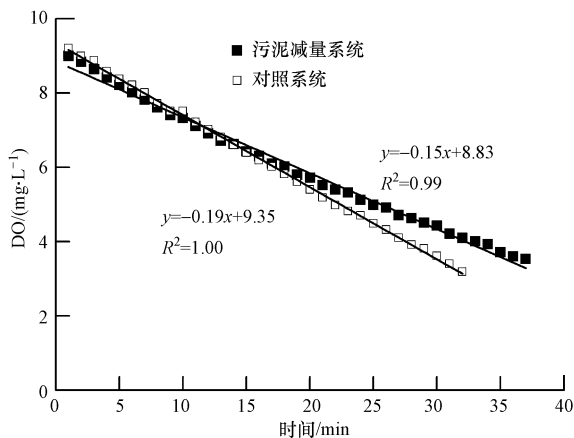


图 6 减量系统与对照系统中活性污泥耗氧速率曲线

Fig. 6 The oxygen uptake curves of activated sludge in the sludge reduction and control systems

### 3.3 臭氧处理后污泥上清液除磷初步研究

如前所述,当生物处理系统剩余污泥零排放

时,出水中磷浓度将逐步升高,因此,需要增加除磷工艺,使出水 TP 达标. 图 7 初步考察了钙磷摩尔比对除磷效果的影响. 由图可知,随着钙磷摩尔比的增大,上清液中的 TP 和  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  逐渐降低,钙磷摩尔比在  $3.3 \sim 10.0$  时,磷去除率增加较快,在  $0 \sim 3.3$  和  $10.0 \sim 13.3$  时,去除率增加较缓. 钙磷摩尔比在  $10.0$  以上时,TP 和  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的去除率均超过  $80\%$ .

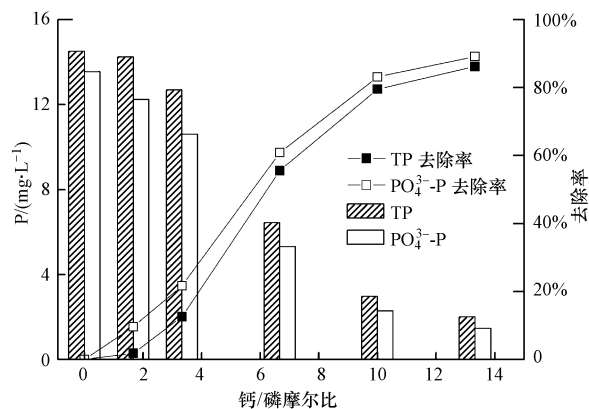


图 7 钙磷摩尔比对除磷效果的影响

Fig. 7 The effect of Ca/P molar ratio on phosphorus removal

图 8 考察了钙磷摩尔比对除磷后污泥上清液中 SCOD、氮和 pH 的影响. 由图可知,随着钙磷摩尔比的增大,SCOD、TN 和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  有所降低, $\text{NH}_3\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  保持在低浓度范围内(分别小于  $1.7$  和  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 钙磷摩尔比为  $10.0$  时,SCOD、TN 和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  分别减少了  $20.2\%$ 、 $11.2\%$  和  $48.6\%$ . 除磷后污泥上清液回流至生物处理系统可为微生物提供脱氮所需的碳源. 随着钙磷摩尔比的增大,污泥上清液的 pH 先快速上升而后缓慢上升,逐渐稳定在  $12 \sim 13$  之间,这是因为钙磷摩尔比较大时,磷大

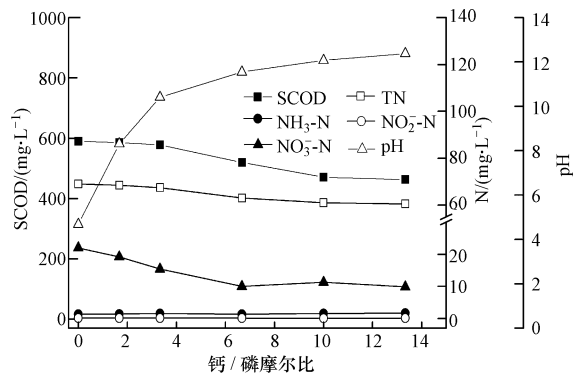


图 8 钙磷比对除磷后污泥上清液 SCOD、N 和 pH 的影响

Fig. 8 The effect of Ca/P molar ratio on the SCOD, N and pH of ozonated sludge supernatant after phosphorus removal

部分已沉淀,上清液中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过量. 这种碱性的污泥上清液可能需要回调 pH 后,才能回流到生物处理系统中. 除磷后污泥上清液的 pH 值对生物处理系统的影响,有待后续研究.

#### 4 结论(Conclusions)

1) 污泥经臭氧处理后,减量效果较为显著. 随着臭氧投加量的增加,污泥的 MLSS 和 MLVSS 逐渐降低,污泥溶解率逐渐增加,微生物细胞中的有机质、氮、磷等物质释放到污泥液相中. 建议合理的臭氧投加量为  $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  左右,污泥溶解率可达约 26%. 初始 pH 偏碱性条件下,污泥溶解率较高,而且有利于有机质和氮的溶出,而偏酸性条件有利于磷的溶出. 综合考虑初始 pH 的影响,应在初始 pH 中性或者弱碱性条件下进行污泥臭氧处理.

2) 臭氧处理后的污泥回流到生物处理系统后,对微生物活性、COD 和氮的去除效果无显著影响;由于系统没有剩余污泥排出,使得磷在系统中逐步累积,导致磷的去除效果下降,需要增加除磷工艺.

3) 采用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为臭氧处理后污泥上清液的除磷剂,高钙磷摩尔比有利于上清液除磷,建议将其值控制在 10.0 左右,此时 TP 和  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  的去除率均在 80% 以上;随着钙磷摩尔比的增大,上清液中的 SCOD 和 TN 有所降低,pH 逐步上升.

**责任作者简介:** 强志民(1970—),男,中国科学院“百人计划”入选者,中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室研究员,博士生导师,ASCE-Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste 副主编,美国注册专业工程师(P. E.). 主要研究领域为水中微量有毒污染物的识别、转化与控制技术原理,已发表包括 ES&T, Water Res, J Chromatogr A 等 SCI 期刊论文 60 余篇,中文核心期刊论文 30 余篇.

#### 参考文献(References):

Abraham F J, Md Abul H S. 2007. Formation of pyrazines in hydroxyacetaldehyde and glycine nonenzymatic browning Maillard reaction: A computational study [J]. Food Chemistry, 103(4): 1208-1216

Ahn K H, Park K Y, Maeng S K, et al. 2002. Ozonation of wastewater sludge for reduction and recycling [J]. Water Science and Technology, 46(10): 71-77

Bohler M, Siegrist H. 2004. Partial ozonation of activated sludge to reduce excess sludge, improve denitrification and control scumming and bulking [J]. Water Science and Technology, 49(10): 41-49

Bougrier C, Albasi C, Delgenès J P, et al. 2006. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilization and anaerobic biodegradability [J]. Chemical Engineering and Processing, 45(8): 711-718

Chu L B, Yan S T, Xing X H, et al. 2009. Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production [J]. Water Research, 43(7): 1811-1822

Dytczak M A, Londry K, Siegrist H, et al. 2006. Extracellular polymers in partly ozonated return activated sludge: impact on flocculation and dewaterability [J]. Water Science and Technology, 54(9): 155-164

傅涛,肖琼,成杨. 2010. 污泥处理处置市场的困惑与徘徊 [EB/OL]. 2013-06-25. 中国固废网:[http://news.solidwaste.com.cn/view/id\\_43551](http://news.solidwaste.com.cn/view/id_43551)

寇青青,朱世云,覃宇,等. 2012. 臭氧氧化联合 A/A/O 工艺污泥减量的可行性[J]. 净水技术, 31(4): 102-104

Lee J W, Cha H Y, Park K Y, et al. 2005. Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season [J]. Water Research, 39(7): 1199-1204

国家统计局,环境保护部. 2010. 中国环境统计年鉴 [M]. 北京:中国统计出版社

Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, et al. 2005. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery [J]. Water Research, 39(5): 902-910

孙德栋,王琳,黄海萍. 2006. 污泥减量过程中臭氧氧化对硝化和反硝化影响的试验研究[J]. 环境污染与防治, 28(3): 187-190

王建龙,吴立波,齐星,等. 1999. 用氧吸收速率(OUR)表征活性污泥硝化活性的研究[J]. 环境科学学报, 19(3): 225-229

Wei Y S, VanHouten R T, Borger A R, et al. 2003. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment [J]. Water Research, 37(18): 4453-4467

Yan S T, Chu L B, Xing X H, et al. 2009. Analysis of the mechanism of sludge ozonation by a combination of biological and chemical approaches [J]. Water Research, 43(1): 195-203

Yang S, Wang Q H, Zhang T, et al. 2011. Biological nitrogen removal using the supernatant of ozonized sludge as extra carbon source [J]. Ozone: Science and Engineering, 33(5): 410-416

Yasui H, Nakamura K, Sakuma S, et al. 1996. A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production [J]. Water Science and Technology, 34(3/4): 395-404

叶芬霞,陈英旭,冯孝善. 2004. 化学解耦剂对活性污泥工艺中剩余污泥的减量作用[J]. 环境科学学报, 24(3): 394-399

Yeom I T, Lee K R, Lee Y H, et al. 2002. Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants [J]. Water Science and Technology, 46(4/5): 421-425

Zhang G M, Yang J, Liu H Z, et al. 2009. Sludge ozonation: Disintegration, supernatant changes and mechanisms [J]. Bioresource Technology, 100(3): 1505-1509

诸一殊,余光辉,何晶晶,等. 2008. 超声波预处理提高污泥好氧消化性能研究[J]. 环境工程学报, 2(5): 690-693