

LOW INTENSITY ULTRASOUND

ENHANCING BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT

：低强度超声波

：强化污水生物处理

朱易春 王佳琪 杜茂安 著

中国建筑工程工业出版社

江西理工大学优秀博士论文文库

低强度超声波强化污水生物处理

朱易春 王佳琪 杜茂安 著

中国建筑工程出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

低强度超声波强化污水生物处理/朱易春等著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2018. 12
ISBN 978-7-112-22700-6

I. ①低… II. ①朱… III. ①超声波-应用-生物处理 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 214630 号

厌氧生物处理低浓度污水存在一些亟待解决的问题, 例如: 在低温下厌氧微生物生长慢, 对基质的降解速率低; 由于产气量小, 导致固液传质效率低; 产甲烷菌的生存条件苛刻, 反应器的启动周期长。低强度超声波辐照可提高微生物活性, 促进污水生物处理效率, 因而被认为是一项很有发展前景的新技术。本书以低浓度生活污水为研究对象, 研究了频率为 20kHz 的低强度超声波辐照作用下, 不同的超声参数对促进厌氧污泥活性的效果; 考察了周期性低强度超声波辐照对反应器内厌氧污泥生物活性的影响, 阐明了低强度超声波辐照污泥提高污水有机物降解效率的作用机制; 借助分子生物学手段, 揭示了低强度超声波辐照对污泥微生物群落结构的影响。

水体富营养化现象日趋严重使得污水脱氮除磷成为研究热点, 研究发现合适强度的超声波有利于促进 AOB 活性同时抑制 NOB 生长, 能有效实现短程硝化。本书以 SBR 作为载体, 研究超声波维持短程硝化稳定运行的关键技术, 探究超声波辐照技术维持短程硝化系统稳定性的机理与独特优势, 为超声波促进短程硝化稳定性提供理论支持。

本书适用于市政工程、环境工程研究生及相关人员。

责任编辑: 吕娜 王美玲

责任设计: 李志立

责任校对: 姜小莲

江西理工大学优秀博士论文文库 低强度超声波强化污水生物处理

朱易春 王佳琪 杜茂安 著

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京海淀三里河路 9 号)

各地新华书店、建筑书店经销

北京佳捷真科技发展有限公司制版

大厂回族自治县正兴印务有限公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 9½ 字数: 232 千字

2018 年 12 月第一版 2018 年 12 月第一次印刷

定价: 40.00 元

ISBN 978-7-112-22700-6

(32779)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

前 言

水环境污染和能源短缺成为目前可持续发展面临的最大问题，国内外学者们做了大量的工作，试图在改善水环境污染的前提下，尽可能采取一些新技术来节能降耗。

既可以处理污水又能回收资源的厌氧技术得到学者们的广泛关注。但是，厌氧工艺处理分散式污水仍然存在启动过程较慢、传质效率不高、污泥活性较差等问题需要解决。近年来，研究人员开始重视直接调控微生物这一途径，主要采用提高反应器内微生物浓度，增加微生物活性，投加高效菌剂等方法以强化废水生物处理效果。而反应器中微生物菌群结构的组成及微生物活性高低也是影响有机物降解与去除的关键因素，所以，以改变和优化微生物种群组成及以提高微生物代谢活性为目标的研究，显得尤为重要。

近十年来，作者在低强度超声波提高污水厌氧生物处理效果上，以及实现短程硝化脱氮方面的应用做了探索性研究。本书总结了作者多年来所做的研究工作，希望该书能对低强度超声波处理污水技术的理论研究及技术应用起到一定的推动作用。

全书共分为4章。第1章主要讲解了超声波及其在污水处理方面的应用；第2章详细分析了低强度超声波辐照对厌氧污泥活性的影响；第3章对低强度超声波辐照提高ABR处理效果进行了系统研究；第4章对低强度超声波对生物硝化反应的影响进行了探索性研究。

本书的研究内容先后得到了国家自然科学基金（51868025）、江西省自然科学基金（20181BAB206038）、江西省教育厅重点基金（GJJ150615）的项目经费资助。部分实验依托江西省环境岩土与工程灾害控制重点实验室开展。研究工作得到了哈尔滨工业大学李欣副教授、中国人民大学张光明教授、重庆大学赵志伟教授以及江西理工大学刘祖文教授的悉心指导和帮助，在此表示衷心的感谢。

在本书的撰写过程中，江西理工大学的罗辉、张超、章璋、黄书昌、任黎晔、田帅、魏婷等研究生也做了大量工作，为本书的出版付出了辛勤的劳动，在此一并表示诚挚的谢意。

最后要感谢江西理工大学对出版本书的资助。

由于著者水平有限，书中难免有疏忽或不妥之处，请各位读者指正。

目 录

第 1 章 超声波及其在污水处理方面的应用	1
1.1 超声波简介	1
1.2 超声波技术原理	1
1.2.1 机械效应	1
1.2.2 热效应	1
1.2.3 空化效应	2
1.3 超声波在水处理中的应用	3
1.3.1 超声波在饮用水处理中的应用	3
1.3.2 超声波在废水中的应用	4
1.3.3 超声波在污泥处理中的应用	4
1.4 低强度超声波强化污泥活性	5
1.4.1 低强度超声波强化污泥活性的作用机制	5
1.4.2 低强度超声波强化污泥活性应用	7
参考文献	8
第 2 章 低强度超声波辐照对厌氧污泥活性的影响	12
2.1 引言	12
2.2 实验方法	14
2.2.1 实验设备	14
2.2.2 实验材料	15
2.2.3 实验设备	15
2.2.4 实验测定指标与分析	16
2.3 超声波辐照厌氧污泥活性参数优化与效果分析	19
2.3.1 超声声能密度对污泥活性的影响	19
2.3.2 超声波辐照时间对污泥活性的影响	20
2.3.3 超声波辐照后厌氧污泥活性持续时间	22
2.4 污泥初始条件对超声波辐照效果的影响	24
2.4.1 污泥初始温度对超声波辐照效果的影响	24
2.4.2 污泥总固体浓度对超声波辐照效果的影响	25
2.4.3 初始有机物浓度对超声波辐照效果的影响	26
2.4.4 搅拌条件对超声波辐照效果的影响	27
2.4.5 超声波辐照污水的生物处理效果	27
2.5 超声波辐照对厌氧污泥特性的影响	28

2.5.1	超声波辐照对厌氧污泥温度和 pH 值的影响	28
2.5.2	超声波辐照对厌氧污泥絮体结构的影响	29
2.5.3	超声波辐照对厌氧污泥沉降性能的影响	29
2.5.4	超声波辐照对厌氧污泥 Zeta 电位的影响	30
2.5.5	超声波辐照对厌氧污泥颗粒粒径的影响	31
2.5.6	超声波辐照对厌氧污泥上清液溶出物的影响	33
2.5.7	超声波辐照对厌氧污泥初期吸附性能的影响	34
2.5.8	自由基对超声波影响污泥活性的作用	36
	参考文献	37
第 3 章	低强度超声波辐照提高 ABR 处理效果研究	39
3.1	引言	39
3.2	试验方法	42
3.2.1	试验设备	42
3.2.2	试验材料	43
3.2.3	试验方案	43
3.2.4	试验测定指标与分析	46
3.3	低强度超声波辐照污泥耦合 ABR 启动	49
3.3.1	启动期超声波辐照对 COD 去除的影响	50
3.3.2	超声波辐照耦合 ABR 启动对污泥活性的影响	56
3.3.3	超声波辐照耦合 ABR 启动对污泥 EPS 的影响	62
3.3.4	超声波辐照耦合 ABR 启动对污泥粒径及结构的影响	65
3.4	超声波辐照耦合 ABR 处理污水参数优化与效果分析	68
3.4.1	超声波辐照耦合 ABR 处理污水参数优化	68
3.4.2	超声波辐照耦合 ABR 处理污水效果分析	73
3.4.3	超声波辐照对 ABR 脱氮能力的影响	81
3.4.4	超声波辐照对 ABR 除磷能力的影响	82
3.4.5	超声波辐照对 ABR 污泥微生物群落演替的影响	83
3.4.6	超声波辐照耦合 ABR 处理污水能耗及适用性分析	87
3.5	超声波辐照对 ABR 工艺运行稳定性影响分析	88
3.5.1	水力冲击负荷对超声波强化 ABR 的影响	88
3.5.2	有机冲击负荷对超声波强化 ABR 的影响	91
3.5.3	低温条件对超声波强化 ABR 的影响	95
3.5.4	硝基苯对超声波强化 ABR 的影响	97
3.6	超声波辐照提高厌氧污泥活性作用机制	99
3.6.1	超声波辐照提高厌氧污泥活性机制	99
3.6.2	超声波参数对促进活性的影响机制	100
3.6.3	污泥浓度及初始有机物浓度的影响机制	101
3.6.4	超声波与 ABR 耦合作用机制	101

参考文献	102
第 4 章 低强度超声波对生物硝化反应的影响	105
4.1 引言	105
4.2 试验方法	106
4.2.1 低强度超声波强化全程硝化工艺的试验方法	106
4.2.2 低强度超声波对短程硝化工艺的影响试验方法	106
4.2.3 超声波维持 SBR 短程硝化稳定运行的试验方法	108
4.3 低强度超声波强化传统脱氮工艺	110
4.4 低强度超声波对短程硝化工艺的影响	114
4.4.1 短程硝化简介	114
4.4.2 超声参数对短程硝化的影响	117
4.4.3 超声波处理方式对短程硝化的影响	124
4.5 超声波维持 SBR 短程硝化稳定运行研究	128
4.5.1 SBR 运行方式对超声波维持短程硝化稳定性的影响	128
4.5.2 低强度超声波快速恢复 SBR 短程硝化及其稳定运行	133
参考文献	141

第 1 章 超声波及其在污水处理方面的应用

1.1 超声波简介

超声波是指频率高于人耳听阈上限的一种声波，其频率在 20kHz~10MHz 之间。超声波是一种机械振动模式，一般以纵波的形式在弹性介质中传播，其特点是频率高，波长短，在一定距离内沿直线传播，有良好的束射性与方向性。超声频率为振动周期的倒数，是声速与波长的比值，超声波的频率一般取决于声源振动频率，而超声波在介质中的传播速度则取决于介质的性质，通常其在水中的传播速度达 1500m/s。声能密度指的是单位体积内的平均声能量，单位为 J/cm^3 ，本研究中的超声声能密度采用单位体积混合液的超声输入功率来替代，单位为 W/mL 。超声波目前主要应用于医学诊断与治疗、物质结构检测、超声焊接、钻孔、粉碎、清洗以及化学和生物技术领域。

1.2 超声波技术原理

超声波在介质中传播会使传声介质产生一定的不可逆的影响，甚至发生根本性的转变，主要是通过机械效应、热效应和空化效应对介质产生作用。

1.2.1 机械效应

超声波在介质中传播的过程中，会引起介质各质点产生压缩和伸张的交替变化，从而对其向外表征出来的压力、速度、加速度、位移、切应力等物理量的变化所产生的效应，称为机械效应。强大的加速度能使介质进行激烈的机械振动，并产生强大的单向力作用。

超声波产生的高频振动作用在混合液中形成有效的搅动，从而加强生物与基质之间的混合、扩散和传输，这种超声波的细微按摩作用发生在细胞外界面层、细胞膜、细胞壁及细胞内部，使细胞质流动、细胞振荡、旋转、摩擦，从而改变细胞膜的通透性，刺激细胞膜的弥散过程，改变蛋白合成率及促进细胞新陈代谢，同时加大酶与底物的接触机会，增大其反应效率。

因为超声波在介质中传播具有良好的线性方向，辐照过程会产生液体媒质的单向流动，称为声流，所以，声流作用也能促进混合液的对流传质效果。当声强较低时，上述两种效应均可促进混合液中物质的传质，但如果声强过大，则会对生物体造成不可逆的损伤，甚至死亡。

1.2.2 热效应

超声波在辐照过程中，液体介质吸收其部分能量转化为热能，使介质温度升高。用 10W 的输入声功率辐照 50mL 水，在没有其他热交换的理论状态下，辐照 2min 能使水温

上升 5.7℃。这种单纯由于介质升温引起的某种效应，称为热效应，如热效应作用于混合液中会改善流体性能，加快生物新陈代谢，增强生物酶的活性。超声波引起的温度变化对污水生物处理生化反应的影响有限，所以热效应不是超声应用在生物技术上的主要机制。

1.2.3 空化效应

超声空化是超声波在液体介质中产生的一个复杂的非线性声学现象。当一定功率超声波辐照于液体介质时，由声波产生的正负压交替环境作用于液体分子上，引起液体分子在其平衡位置上的振动，正压相阶段分子被压缩而减小了分子间的距离，负压相阶段分子被拉伸而增加了分子间的距离。当施加的声压达到该介质的空化阈值时，产生的负压将会使分子间的距离超过其极限距离从而破坏液体结构的完整性，产生空化泡。空化泡在声波正负压交替的作用下在平衡位置保持稳定的周期振荡，则称为稳态空化，但是如果空化泡在经历超声正负相交替作用，体积收缩、生长、再收缩、再生长，多次周期性振荡，最后在气泡闭合时产生冲击，瞬间崩溃，则称为瞬态空化。图 1-1 为超声空化泡生长过程示意图^[1]。

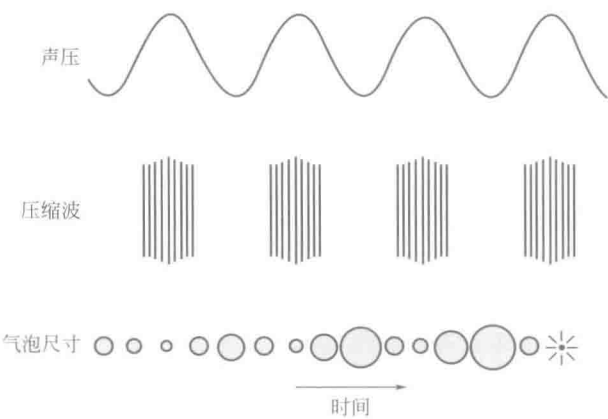


图 1-1 超声空化泡生长过程示意图

空化阈值是引起超声空化的最低值，其值除了跟超声波频率、波形、波形参数有关外，还与不同性质液体的表面特性有关。对于同一种液体介质，空化阈值也与其温度、含气量及压力等有密切关系。一般介质温度高，则空化阈值低，易于产生空化，但是过高的温度会导致空化泡中蒸气压升高，在气泡闭合期增强缓冲，减弱空化效果。液体介质含有杂质或气体，在超声作用下易形成空化核，会降低液体的空化阈值。超声频率越高，其空化阈值越高，声强高也易于空化，但是过高的声强反而不利于空化。

(1) 瞬态空化

瞬态空化效应指在高压作用下，气泡猛烈振荡，空化气泡突然爆炸式地膨胀，随后又迅速崩溃，并产生高温高压及强烈的冲击与射流现象。Suslick 和 Neis^[1] 曾经报道，空化状态温度及压力分别达 5200K 和 5.05×10^7 Pa，且这种高温高压的极端环境产生时间极短，温度增值率可高达 190K/s，且还会同时存在强烈冲击波和高速微射流（400km/h），可能发生极端条件下的化学反应。瞬态空化状态会使分子内部键裂解，产生游离基，在水溶液中水会被分解产生 $H \cdot$ 和 $\cdot OH$ 自由基，主要反应方程式如下：



自由基中含未配对电子,氧化能力很强,能进一步发生有机高分子断链、自由基转移与氧化还原反应。这些化学反应可以分解水中难降解的有机物,提高废水的可生化性。但是瞬态空化会造成细胞结构不可逆的损坏并使酶失活,所以从强化污泥活性提高污水处理效率方面考虑不希望发生瞬态空化现象,一般适合用在生物处理的预处理环节。

(2) 稳态空化

稳态空化效应指在较低声压作用下,产生的空化泡保持一定直径,在正负压交替作用下在空化泡平衡位置上下振荡,在振荡过程中空化泡周期性地膨胀和压缩,引起周围液体的剧烈搅动,产生微声流现象。空化泡附近生物介质受到微声流作用的影响,造成了细胞膜的击穿或可逆拉伸,增加了局部细胞膜的通透性,使得细胞膜内的生成物能够更快地流出,而能为细胞所利用的基质则更好地透过细胞膜进入到细胞内,这种强化传质作用可以增加细胞生物酶活性,提升细胞新陈代谢的功能。

1.3 超声波在水处理中的应用

因其独特的声学效应,超声波在水污染控制领域有广阔的应用前景。随着国内外学者的深入研究,目前超声波在饮用水处理方面主要用于湖泊藻类的抑制与去除,去除三卤甲烷前体有机物、消毒副产物、持久性有机物和内分泌干扰物为主的饮用水深度处理,同时还包括饮用水消毒处理。在污水处理方面超声波主要用于处理难降解有机物以及高浓度废水。超声波应用于污泥处理主要体现在污泥脱水及在减量化处理过程中促进厌氧消化的预处理工艺上。

1.3.1 超声波在饮用水处理中的应用

水体富营养化产生的大量藻类给饮用水处理带来了巨大的挑战,常规的饮用水处理无法有效除藻。由于超声波除藻技术具有清洁、高效,反应条件温和而又不会造成次生污染而受到广泛关注。研究表明^[2],超声空化作用能破坏藻细胞内部的关键部分,尤其是藻内气囊可以降低空化阈值,强化空化作用。Joyce等^[3]采用不同频率及功率的超声波去处理蓝藻,在相同功率条件下对藻类去除效果比较为 $20\text{kHz} < 1146\text{kHz} < 864\text{kHz} < 580\text{kHz}$ 。Zhang G等^[4]也得出抑藻效果 $200\text{kHz} > 1.7\text{MHz} > 20\text{kHz}$ 的结论。Ma B等^[5]研究了不同时间不同功率的辐照对微囊藻毒素的去除效果影响,他们认为辐照时间少于5min时基本没有去除效率,功率超过30W之后增加功率不能显著增加对微囊藻毒素的去除效率,频率对微囊藻毒素去除的效果是 $150\text{kHz} > 410\text{kHz} > 1.7\text{MHz} > 20\text{kHz}$;在频率150kHz下,输入功率为30W,辐照时间为20min时,超声波对微囊藻毒素去除率达到了70%。

由于水环境污染问题,使得很多水源水受到不同程度的污染,尤其是对于持久性有机物和内分泌干扰素等污染物,采用常规的给水处理工艺不能有效去除。超声波可以将有机

物无机化,具有无污染的优势,而且可以与其他技术联用成为一种很有潜力的饮用水深度处理技术。Villaroel 等^[6] 采用超声波降解饮用水源中的乙酰氨基酚,在输入功率为 20~60W 时,·OH 自由基的含量随功率的提高而增加,同时对乙酰氨基酚的降解率也随之增加,但只有 58% 的能量被利用,剩下的作为热能被损耗。张光明等^[7] 采用 28kHz、63kHz 和 83kHz 三种频率的超声波分别处理人工配置含氯仿的微污染水,结果显示氯仿的去除率与频率大小呈正相关,同时还发现投加少量 H₂O₂ 后能大大提高去除效果,可能是超声作用更有利于 H₂O₂ 的迅速水解产生自由基,加快反应进程。Yang 等^[8] 采用 20kHz 的超声波结合石英砂去除 12 种消毒副产物,结果显示,利用石英砂的吸附和超声空化作用对 12 种消毒副产物均能取得很好的去除效果。

消毒是饮用水处理中必不可少的一个环节,超声空化产生一系列的局部高温高压区与强烈的微射流现象,使水分子裂解为·OH 和 H· 及 H₂O₂,可利用·OH 和 H₂O₂ 的强氧化性杀菌消毒。尤其对于隐孢子虫这类常规氯消毒无法消灭的寄生虫,需要采用有效的消毒方法予以去除。Olvera 等^[9] 采用频率为 1MHz,声强为 2.3W/cm² 的超声波辐照 20 分钟,用以去除饮用水源中的隐孢子虫,最终取得了较好的试验结果。有研究表明,高频超声波的作用主要是在于菌胶团解散,对细菌的灭活效果不大,真正起消毒作用的是低频超声波。因为单独超声消毒成本较高,所以可以考虑将超声与氯、臭氧、紫外线等组合起来协同消毒。

1.3.2 超声波在废水中的应用

在过去的 30 多年间,利用超声波技术去除一些难降解的有毒有害物已经得到了广泛研究,并取得了一些进展,大多数研究都集中在对超声波频率、声强、辐照时间的优化及溶液性质等对超声波处理的影响方面。

鉴于单独使用超声波技术能耗较高,很多研究者尝试采用各种组合工艺处理污水。Patil 等^[10] 采用超声波和化学氧化剂组合的方式处理含吡虫啉的废水,他们发现在 pH 值为 5 时降解效果最好,单独采用超声波效果并不理想,投加 H₂O₂ 联合超声有很好的去除效果,并得出了最佳投加量为 40ppm,超声波降解污染物主要是由于空化过程产生的自由基氧化作用。Chen 和 Huang^[11] 研究了二硝基甲苯和三硝基甲苯废水的超声波降解效果,发现单独超声波辐照声强为 70~210W/cm² 时,TOC 的去除率均不超过 35%;但在投加 2g/L 的 TiO₂ 后 TOC 的去除率均达到了 65%,中间鼓入氧气量达到 200mL/min 时,TOC 基本可以完全得到去除。

有研究利用超声波的辅助絮凝或助沉等作用来净化废水。Davies 等^[12] 采用超声波强化废水硫酸盐沉淀,采用频率为 24kHz,声强约为 30W/cm²,辐照时间为 10 秒时沉淀效果较好,认为可能是超声波作用使 Ca(OH)₂ 颗粒解聚,使固-液界面增大,从而加快溶解及钙离子的传递,使沉淀反应迅速而有效。Li 等^[13] 尝试用超声波强化电絮凝工艺处理含高磷废水,研究表明单独的电絮凝对 TP(总磷)的去除率只有 81.3%,而在最优的超声条件下(频率为 20kHz,声强 4W/cm²,辐照时间 10 分钟),去除率达到了 99.6%。

1.3.3 超声波在污泥处理中的应用

活性污泥法作为目前应用最广泛的城市污水处理方法正面临着剩余污泥处置的问题。

研究表明,利用超声波预处理污泥已被证明高效可行。目前超声波对污泥预处理的作用主要表现在两个方面,改善污泥脱水性能及强化污泥后续厌氧消化处理。超声波改善污泥脱水性能的可能原因如下^[14]:①超声空化产生的极端环境能溶解细菌孢子,改变菌胶团结构,释放内部水分,提高脱水性能;②超声波促进混凝,大小不同的颗粒在超声波作用下拥有不同的振动速度,产生碰撞、黏合,增大到一定程度便会沉淀;③超声波产生海绵效应,使水分从波面通道通过,使污泥聚团、增大直至沉淀。超声波促进厌氧消化的主要原因如下^[15]:①超声空化作用破坏菌胶团结构,释放菌胶团内的有机物,从而被微生物利用;②超声空化作用溶解细胞壁,使得胞内物质释放到水中,降低了水解酸化的难度;③超声波辐照刺激微生物活性,促进微生物生长,加快其降解有机物的能力;④超声波辐照强化固液传质,加快基质进入细胞和生成物排出细胞的过程,提高了厌氧消化速率。

Kim等^[16]采用超声波加碱对剩余污泥进行预处理,采用响应曲面法将碱(pH值为8~13)和超声波(比能量3750~45000kJ/kgTS)进行组合处理剩余污泥,发现组合处理工艺比各自单独处理增溶裂解效果更好。最后他们还在pH值为9时,采用比能量为7500kJ/kgTS的超声波处理污泥后进行厌氧消化,甲烷产量从 $81.9 \pm 4.5 \text{ mLCH}_4/\text{gCOD}$ 显著增加到 $127.3 \pm 5.0 \text{ mLCH}_4/\text{gCOD}$ 。Yenenek等^[17]分别研究了单独采用微波、超声波以及超声波与微波联合处理污泥的效果,结果表明超声波与微波联合作用后进行厌氧消化17天,甲烷产量($147 \text{ mLCH}_4/\text{gCOD}$)远大于单独采用超声($30 \text{ mLCH}_4/\text{gCOD}$)或微波($16 \text{ mLCH}_4/\text{gCOD}$)的效果。联合处理使总固体含量减少了56.8%,挥发性固体减少了66.8%,同时也改善了污泥的脱水性能,污泥的毛细吸水时间减至92秒,而单独超声为285秒,单独微波为331秒。

1.4 低强度超声波强化污泥活性

低能量超声波在生物介质中发生与高能量超声波不同的效应,因此通常将声强小于 10 W/cm^2 的超声波称之为低强度超声波。将低强度超声技术应用于污水生物处理中,能有效促进水处理微生物的活性,提高污水处理效率。

1.4.1 低强度超声波强化污泥活性的作用机制

低强度超声波作用于生物体以强化生物活性的功能主要表现在以下几个方面。

(1) 提高酶活性

高强度超声波辐照可使酶变性失活,而低强度超声波却可以增加酶的活性。酶促反应速率主要依赖于传质速率、酶分子构象和酶与底物的相互作用。低强度超声波辐照产生的机械运动能增加底物与微生物的碰撞接触机会;超声波振动有利于有机底物进入及产物离开酶活性中心,提高酶促反应速率;超声过程产生的稳态空化作用使酶分子受到微射流剪切力作用,能疏通酶内外扩散的传质通道。低强度超声波可增加酶分子能量,改变酶分子构象,提高其活性。超声波处理会减少碱性蛋白酶的无规卷曲,使酶分子构象更规则,且经超声波辐照后酶促反应的热力学参数(ΔG 与 ΔS 等)会降低,使反应更易发生^[18],有利于提高酶活性。超声波处理脱脂小麦胚芽蛋白(酶的底物)后酶解反应速率常数提高且活化能降低^[19],可见超声波处理可通过改变底物特性促进酶的降解效率。此外,超声波

处理还可通过改变底物与水的相互作用来缓解高浓度底物对酶的抑制效应。

(2) 提高细胞壁与细胞膜的通透性

超声波产生的高频振动作用发生在细胞表层可以对细胞形成拉伸,减少细胞壁与细胞膜的传质阻碍,从而增强细胞的通透性,使 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等离子传递速率加快,同时也加快了有机底物进入细胞与代谢产物流出细胞的速度。超声波也可对细胞壁与细胞膜造成局部破坏。细胞膜中易受热分解的脂类在空化效应产生的高温下熔化,形成的小孔增强了细胞内外物质的传递。Dinno 等^[20] 研究认为超声使细胞内 Ca^{2+} 浓度增加,导致生长因子合成加速。Xie 等^[21] 发现污泥经超声波处理后,在聚磷菌的脱氢酶 (DHA) 含量提高的同时,发现核酸和蛋白质释出量增加,说明超声波辐照提高了聚磷菌的通透性。Chen 等^[22] 发现污泥胞外聚合物 (EPS) 分泌量随辐照时间的适当延长逐渐增加,主要是由超声波破坏细胞膜与细胞壁引起。

(3) 激发细胞防御机制

超声波可对微生物造成微创,激发细胞的防御机制,加快新陈代谢速度。Wu 和 Lin 采用超声波辐照人参细胞,发现胞内 3 种酶的活性均有加强,认为超声波促进酶活性是细胞受损产生自然防御引起。刘红等^[23] 通过研究超声波处理后污泥活性随时间的变化规律,发现污泥活性在超声波处理后 8h 达到最大值,且超声波的强化效果在 24h 之后消失,并认为这一现象主要是由超声波激发细胞防御机制引起。

(4) 加速细胞增殖

超声波处理会使污泥结构松散,比表面积增加,促进传质,可加速细胞生长。在生物发酵过程中,超声波辐照可促进传质,提高发酵物产量并缩短发酵时间。Wang 等^[24] 采用低强度超声波辐照铜绿色假单胞菌 10min,细菌生长速率明显增加,而且提高了其对苯的降解速率。谢倍珍等^[25] 认为微弱的空化会割伤细胞,促进可逆渗透,强化传质,减少次生产物的积累,强化细胞合成反应。Dai^[26] 等发现在最佳超声波辐照条件下酿酒酵母的细胞产量增加了 127.03%。

(5) 改变菌群结构

污泥经过超声波长期辐照后,对超声波刺激较敏感的菌种被淘汰,从而改变污泥菌群结构。Zheng^[27] 采用超声波实现短程硝化,发现合适参数的超声波对氨氧化细菌 (AOB) 与亚硝酸盐氧化细菌 (NOB) 具有筛选作用,经过 30d 的超声波处理,污泥中亚硝化单胞菌属的基因相对丰度基本不变,而硝化螺菌属的基因已无法检出。在 Yu 等^[28] 的研究中,超声组污泥菌群结构也发生了明显的改变。不同菌种对超声波刺激的反应不同,这与细胞形态结构及其代谢速率有关。革兰氏阴性菌 (*P. fluorescens*) 比革兰氏阳性菌 (*S. thermophiles*) 对超声波更敏感,但也有研究认为二者 (革兰氏阴性菌 *P. aeruginosa* 和革兰氏阳性菌 *E. coli*, *S. aureus* 和 *B. subtilis*) 对超声波的反应没有区别。相反的结论可能是由所采用菌种不同引起。也有研究发现超声波对世代周期较短、代谢较快的细菌强化效果更显著。关于超声波对不同种类细菌的作用机理还有待进一步探究。

(6) 改善基质环境

基质在超声波辐照过程中温度会升高,胞内物质的流出会使 pH 值略微升高。在 Zheng^[29] 等的研究中,超声波辐照时温度会升高 $0.63 \sim 4.63^\circ\text{C}$, pH 值也高于对照组。Lanchun^[30] 等发现超声波辐照过程中发酵液 pH 值会升高 $0.2 \sim 0.3$,促进了细胞的生长。

1.4.2 低强度超声波强化污泥活性应用

Schläfer, O 等^[31]于2002年采用频率为25kHz,输入声能密度为0.3W/L的超声波辐照于整个废水处理过程中,结果表明,低强度超声对污水生物处理存在促进与抑制的共同作用。合适的超声参数能使废水的COD去除率提高100%,但由于整个反应运行阶段及反应器内所有泥水混合物均需要超声而在经济上不合理。Sakakibara 等^[32]进行了蔗糖酶水解蔗糖的超声波强化试验,结果显示超声波处理的酶活性比对照组提高30%,蔗糖浓度不同,超声波对酶催化反应的促进程度也不同。刘红等^[33]利用超声波强化膜生物反应器净化微污染水源水,发现采用10W的输入功率时处理效果最好,此时COD去除效率提高50%以上,DHA相比对照组提高了48.78%。

随着研究的深入,研究者开始将超声波强化技术运用于活性污泥法中。刘红等^[23]以好氧呼吸速率为指标,采用频率为35kHz的槽式超声波清洗机辐照污泥浓度约为10g/L的好氧污泥,确定最佳参数为0.3W/cm²和10min。杨金美等^[33]以好氧速率OUR为指标,采用超声波频率为25kHz的探头式超声波辐照60s,声能密度为0.2W/mL,污泥活性比初始提高了30.49%。曾晓岚等^[34]以污泥的OUR、蛋白酶活性和DHA为指标,采用频率为28kHz的探头式超声波辐照浓度为4.22g/L的好氧污泥,超声波辐照10min后的污泥OUR值较作用前提高了129%,蛋白酶活性提高了23.7%,DHA提高了24.6%。阎怡新等^[35,36]通过超声波强化小型SBR反应器,以好氧呼吸速率和DHA为指标,研究了低强度超声波强化污水生物处理中超声参数的优化选择。研究结果表明,合适的声强与辐照时间分别为0.3W/cm²与10min,辐照间隔周期为8h,辐照污泥比例为10%时生物处理效果最好,同时还发现超声波处理能够降低污泥增长率,减少剩余污泥量。Zhang 等^[37]采用SBR反应器研究了低强度超声波促进污水好氧生物处理,研究结果表明高能量超声波辐照比低能量超声波对促进作用更明显,低频率比高频率超声波更能刺激污泥活性,在25kHz频率下,声能密度为0.2W/mL,辐照30s污泥活性得到最大强化,此时污泥OUR增加28%,在COD负荷为1.3kg/(kgMLSS·d)的条件下COD去除率增加了5%~6%,当COD负荷增加到3.25kg/(kgMLSS·d)时,COD去除率相比对照组增加了12%。胡嘉东^[38]等研究了频率为35kHz和61kHz两种低频率超声波先后对污泥进行强化处理,结果表明总辐照时间不变,超声顺序及时间分配不影响污泥活性的提高程度及活性的延续性;采用2g/L好氧污泥超声10min,输入声能密度为0.09W/mL时的促进作用最明显,约为初始值的2倍;在相同超声条件下,污泥浓度从2g/L提高到15g/L时,污泥SOUR值随着悬浮固体浓度(Mixed Liquid Suspended Solids, MLSS)的增加仅略呈下降趋势。因此,采用较高的MLSS可以提高超声波处理经济效益。

厌氧处理具有运行成本低、节能、剩余污泥量少、可回收沼气能源等优点,近些年生活污水的厌氧生物处理虽得到了足够的重视,但是厌氧生物处理也有其劣势,例如厌氧处理出水COD浓度高于好氧处理,较难实现直接达标排放以及厌氧微生物对环境要求较高,反应器启动较慢等问题导致厌氧生物处理分散式排放污水的技术发展并不迅速,因此,有必要对厌氧生物处理过程进行强化,提高其处理效率,抗冲击负荷能力及稳定性。而采用低强度超声波处理就是行之有效的强化手段之一。Tiehm 等^[39]采用超声波对污泥进行预处理。结果发现超声组VSS去除率比对照组提高4.5%,同时超声组CH₄产量也更高。

他们也验证了经超声波预处理可提高污泥厌氧消化稳定性。Chu 等^[40] 采用低强度超声波辐照来强化厌氧消化工艺。结果发现, 输入声能密度 0.33W/mL , 辐照时间 20min 使 CH_4 显著提高, 而且絮凝体结构不会破坏, 但超声使污泥絮凝体结构松散。谢倍珍等通过 DHA 及厌氧污泥辅酶 F_{420} 为指标, 采用烧杯试验确定了声强为 0.2W/cm^2 , 辐照时间为 10min 时, 污泥活性达到最大, 其 COD 去除率得到显著提高, 并推断低强度超声波强化持续作用的原因主要是机械损伤效应。

随着城市污水排放标准对氮、磷的要求提高, 越来越多的学者将超声波技术应用于脱氮除磷工艺中。Xie 等^[41~43] 研究了低强度超声波对生物除磷脱氮效果的促进作用, 结果显示, 在声强为 0.2W/cm^2 的低强度超声波辐照持续 10min 能够使 A/O 反应器除磷效果相比对照组提高 $35\%\sim 50\%$, 超声波对反硝化的强化幅度在超声后 5h 达到最大, 对除磷的强化幅度在 4h 达到最大, 且两者强化作用均在 16h 后消失。Duan 等^[44] 研究了频率为 25kHz , 声强为 0.3W/cm^2 的低强度超声波辐照持续 4min 能够使得厌氧氨氧化 (Anammox) 工艺的总氮去除率提高约 25.5% , 并发现超声波处理后 Anammox 菌细胞壁变薄使得污泥胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances, EPS) 分泌量增加。Zhang 等^[45] 研究了低强度超声对 SBR 反应器脱氮性能的影响, 确定最佳的参数为 35kHz , 0.15W/cm^2 , 辐照时间为 10min , 有机负荷、氨氮 (NH_4^+-N)、亚硝酸盐氮 (NO_2^--N) 及硝酸盐氮 (NO_3^--N) 负荷分别提高了 16.5% 、 35.0% 、 41.7% 及 61.9% 。近年来发现适当能量的超声波可促进 AOB 生长并抑制 NOB 增殖, 可快速启动并稳定维持短程硝化, 长期辐照可形成稳定的菌群结构^[27], 为短程硝化的实现与维护提供了新思路。唐欣等^[46] 采用序批式试验研究超声参数对短程硝化污泥活性的影响, 发现能量为 43.2kJ/g VSS 的超声波可最大限度地提高 NO_2^--N 的生成量。可见低强度超声波在新型脱氮工艺中有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Suslick K S, Neis U. The Chemical Effects of Ultrasound [J]. Scientific American. 1989, 43 (2): 80-86.
- [2] Lee T J, Nakano K, Matsumura M. Ultrasonic Irradiation for Blue-Green Algae Bloom Control [J]. Environmental Technology. 2001, 22 (4): 383-390.
- [3] Joyce E M, Wu X, Mason T J. Effect of ultrasonic frequency and power on algae suspensions [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2010, 45 (7): 863-866.
- [4] Zhang G, Wang B, Hao H, et al. Ultrasonic removal of cyanobacteria [J]. International Journal of Environmental Technology and Management. 2004, 4 (3): 266-272.
- [5] Ma B, Chen Y, Hao H, et al. Influence of ultrasonic field on microcystins produced by bloom-forming algae [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2005, 41 (2): 197-201.
- [6] Villaroel E, Silva-Agreto J, Petrier C, et al. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix [J]. Ultrasonics sonochemistry. 2014, 21 (5): 1763-1769.
- [7] 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: 5-6, 69-70.

146-147.

- [8] Yang W, Dong L, Luo Z, et al. Application of ultrasound and quartz sand for the removal of disinfection byproducts from drinking water [J]. *Chemosphere*. 2014, 101: 34-40.
- [9] Olvera M, Eguía A, Rodríguez O, et al. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts in water using ultrasonic treatment [J]. *Bioresource Technology*. 2008, 99 (6): 2046-2049.
- [10] Patil A L, Patil P N, Gogate P R. Degradation of imidacloprid containing wastewaters using ultrasound based treatment strategies [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014, 21 (5): 1778-1786.
- [11] Chen W, Huang Y. Removal of dinitrotoluenes and trinitrotoluene from industrial wastewater by ultrasound enhanced with titanium dioxide [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011, 18 (5): 1232-1240.
- [12] Davies L A, Dargue A, Dean J R, et al. Use of 24kHz ultrasound to improve sulfate precipitation from wastewater [J]. *Ultrasonics sonochemistry*. 2015, 23: 424-431.
- [13] Li J, Song C, Su Y, et al. A study on influential factors of high-phosphorus wastewater treated by electrocoagulation-ultrasound [J]. *Environmental science and pollution research international*. 2013, 20 (8): 5397-5404.
- [14] Yin X, Han P, Lu X, et al. A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004, 11 (6): 337-348.
- [15] Pilli S, Bhunia P, Yan S, et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011, 18 (1): 1-18.
- [16] Kim D H, Jeong E, Oh S E, et al. Combined (alkaline + ultrasonic) pretreatment effect on sewage sludge disintegration [J]. *Water Research*. 2010, 44 (10): 3093-3100.
- [17] Yeneneh A M, Chong S, Sen T K, et al. Effect of Ultrasonic, Microwave and Combined Microwave-Ultrasonic Pretreatment of Municipal Sludge on Anaerobic Digester Performance [J]. *WaterAir& Soil Pollution*. 2013, 224 (5): 1-9.
- [18] Ma H, Huang L, Jia J, et al. Effect of energy-gathered ultrasound on Alcalase [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011, 18 (1): 419-424.
- [19] Qu W, Ma H, Liu B, et al. Enzymolysis reaction kinetics and thermodynamics of defatted wheat germ protein with ultrasonic pretreatment [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013, 20 (6): 1408-1413.
- [20] Dinno M A, Dyson M, Young S R, et al. The significance of membrane changes in the safe and effective use of therapeutic and diagnostic ultrasound [J]. *Physics in Medicine and Biology*. 1989, 34 (11): 1543-1552.
- [21] Xie B, Liu H. Optimization of the Proportion of the Activated Sludge Irradiated with Low-Intensity Ultrasound for Improving the Quality of Wastewater Treatment [J]. *Water Air & Soil Pollution*. 2011, 215 (1): 621-629.
- [22] Chen W, Gao X, Xu H, et al. Influence of extracellular polymeric substances (EPS) treated by combined ultrasound pretreatment and chemical re-flocculation on water treatment sludge settling performance [J]. *Chemosphere*. 2017, 170: 196-206.
- [23] 刘红, 闫怡新, 王文燕等. 低强度超声波改善污泥活性 [J]. *环境科学*, 2005, 26 (4): 124-128.
- [24] Wang Q, Wang B, Zhu L, et al. Degrade naphthalene using cells immobilized combining with low-intensity ultrasonic technique [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2007, 57 (1): 17-21.
- [25] 谢倍珍, 刘红, 闫怡新等. 低强度超声波强化污水生物处理理论和技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2013: 2, 6-8, 25, 38-42, 78-79.
- [26] Dai C, Xiong F, He R, et al. Effects of low-intensity ultrasound on the growth, cell membrane per-

- meability and ethanol tolerance of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 36: 191-197.
- [27] Zheng M, Liu Y C, Xin J, et al. Ultrasonic Treatment Enhanced Ammonia-oxidizing Bacterial (AOB) Activity for Nitrification Process. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 50 (2): 864-871.
- [28] Yu Z, Wen X, Xu M, et al. Characteristics of extracellular polymeric substances and bacterial communities in an anaerobic membrane bioreactor coupled with online ultrasound equipment [J]. *Biore-source Technology*, 2012, 117 (10): 333-340.
- [29] Zheng M, Liu Y C, Xu K N, et al. Use of low frequency and density ultrasound to stimulate partial nitrification and simultaneous nitrification and denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146 (146): 537-542.
- [30] Lanchun S, Bochu W, Zhiming L, et al. The research into the influence of low-intensity ultrasonic on the growth of *S. cerevisiae* [J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2003, 30 (1): 43-49.
- [31] Schläfer O, Onyeche T, Bormann H, et al. Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation [J]. *Ultrasonics*, 2002, 40 (1): 25-29.
- [32] Sakakibara M, Wang D, Takahashi R, et al. Influence of ultrasound radiation on hydrolysis of sucrose catalyzed by invertase [J]. *Enzyme Microbial Technology*, 1996, 18 (6): 444-448.
- [33] 杨金美, 张光明, 王伟. 超声波强化活性污泥活性的试验研究 [J]. *给水排水*, 2006, 32 (1): 37-40.
- [34] 曾晓岚, 龙腾锐, 丁文川等. 低能量超声波辐照提高好氧污泥活性研究 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22 (5): 88-91.
- [35] 闫怡新, 刘红. 低强度超声波强化污水生物处理中超声波辐照污泥比例的优化选择 [J]. *环境科学*, 2006, 27 (5): 903-908.
- [36] 闫怡新, 刘红. 低强度超声波强化污水生物处理中超声波辐照周期的优化选择 [J]. *环境科学*, 2006, 27 (5): 898-902.
- [37] Zhang G, Zhang P, Gao J, et al. Using acoustic cavitation to improve the bio-activity of activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (5): 1497-1502.
- [38] 胡嘉东, 王宏杰, 董文艺等. 低强度超声提高污泥活性的运行条件优化 [J]. *给水排水*, 2008, 34 (1): 20-23.
- [39] 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.
- [40] Chu C P, Lee D J, Chang Bea-Ven, et al. "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids [J]. *Water Research*, 2002, 36 (11): 2681-2688.
- [41] Xie B, Liu H. Optimization of the Proportion of the Activated Sludge Irradiated with Low-Intensity Ultrasound for Improving the Quality of Wastewater Treatment [J]. *WaterAir& Soil Pollution*, 2011, 215 (1): 621-629.
- [42] Xie B, Liu H. Enhancement of Biological Nitrogen Removal from Wastewater by Low-Intensity Ultrasound [J]. *WaterAir& Soil Pollution*, 2010, 211 (1): 157-163.
- [43] Xie B, Wang L, Liu H. Using low intensity ultrasound to improve the efficiency of biological phosphorus removal [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15 (5): 775-781.
- [44] Duan X, Zhou J, Qiao S, et al. Application of low intensity ultrasound to enhance the activity of anammox microbial consortium for nitrogen removal [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (5): 4290-4293.