

活性污泥中臭氧传质效率的理论分析与实验研究

王正¹, 王琳², 王宝贞¹, 蒋铁锋³, 刘硕¹, 朱葛夫⁴

(1. 哈尔滨工业大学水污染控制研究中心, 哈尔滨 150090; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266003; 3. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032; 4. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361003)

摘要:在理论分析的基础上, 首先建立了臭氧传质效率与系统参数间的数学模型, 给出了臭氧传质效率 U 的影响因素, 即污泥浓度、进气浓度、混合液的高度 h 、表观气速 u_{obs} 和气泡直径 d 。通过试验设计, 进而考察了这些因素对臭氧传质效率的贡献。结果表明, 混合液的高度 h 和气泡直径 d 对臭氧传质效率的影响最为显著, 而污泥浓度和进气浓度、表观气速 u_{obs} 的影响很小。当混合液高度 h 为 0.2 m 时, 臭氧的利用率仅为 0.45; h 为 0.8 m 时臭氧的利用率为 0.883; h 为 1.4 m 时臭氧的利用率几乎为 1, 臭氧的利用率和高度呈现较好的指数关系。在 h 为 0.8 m 的混合液中, d 由 0.007 5 m 减小到 0.005 m 时, U 值从 0.89 增大到 0.96; h 为 0.6 m 的混合液中也出现类似情况, d 由 0.007 5 m 减小到 0.005 m 时, U 值从 0.80 增大到 0.93。最后得到臭氧传质效率 U 、混合液高度 h 和平均气泡直径 d 间的定量关系表达式, 其相关系数 R^2 为 0.861 6, 可为工程设计提供一定的参考依据。

关键词:污泥减量; 臭氧; 传质效率; 影响因素; 活性污泥

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2007)08-1703-07

Theoretical Analysis and Experimental Research of Ozone Gas Mass Transfer Efficiency in Activated Sludge

WANG Zheng¹, WANG Lin², WANG Bao-zhen¹, JIANG Yi-feng³, LIU Shuo¹, ZHU Ge-fu⁴

(1. Water Pollution Control Research Centre, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Environmental Science & Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 3. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 4. Institute of Urban Environmental, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361003, China)

Abstract: Based on theoretical analysis, a mathematic model was primarily set up to describe the relationship between the ozone mass transfer efficiency (U) and the systematic factors, including sludge concentration, input gas concentration, mixed liquor height h , observed gas velocity u_{obs} and the bubble diameter d . By different experimental design, furthermore, the contribution of these factors for transfer efficiency was investigated respectively. The results show that the mixed liquor height h and bubble diameter d impacted the mass transfer efficiency of ozone more significantly, as compared to the other factors of sludge concentration, input gas concentration and observed gas velocity u_{obs} . When mixed liquor height h was 0.2 m, the ozone gas utilization U was only 0.45; when h was 0.8 m, U increased to 0.883; when h was 1.4, U was almost up to 1. The U and h show strong index relationship. For mixed liquor with h 0.8 m, when bubble diameter d decreased from 0.007 5 to 0.005, U increased from 0.89 to 0.96, and, for mixed liquor with h 0.6 m, similar increase from 0.8 to 0.93 was observed. According to the acquired experimental data, a quantitative expression among mass transfer efficiency U , mixed liquor height h and mean bubble diameter d , with R^2 equal to 0.861 6, was finally obtained, as a reference tool for project design.

Key words: sludge reduction; ozone gas; mass transfer efficiency; affecting factors; activated sludge

近年来,随着城市污水处理规模的不断扩大,剩余污泥的数量也逐渐增加,而其处理处置费用占整个污水处理费用的 25% ~ 60% 甚至更高^[1,2],因此污泥最终处置问题已经成为国际上亟待解决的难题之一^[3,4]。臭氧因其氧化能力强、产物中无有毒有害的副产物、溶胞效率高、可有效改善活性污泥沉降性能^[5,6]等特点在污泥减量工艺中有广泛的应用。但同时臭氧化技术仍存在设备投资较大、能耗较高等缺点^[7]。因此,臭氧技术应用于污泥减量的一个关键因素就是通过装置的合理设计和运行参数的优化来提高臭氧的传质效率。

在臭氧污泥接触反应器中,传质效率直接影响

进入混合液中的臭氧数量,进而对臭氧气体的有效利用率有很重要的影响。为了考察反应器系统参数对臭氧传质效率的影响,本研究在试验的基础上,通过理论模型推导,建立了臭氧传质效率 U 与其影响因素间的相互关系。

1 材料与方法

1.1 试验污泥的来源与培养

为了获得性质相对稳定的活性污泥进行臭氧化

收稿日期: 2007-01-30; 修订日期: 2007-03-15

作者简介: 王正(1978~),男,博士研究生,主要研究方向为臭氧污泥减量技术, E-mail: mezwang@163.com

试验,污泥取自水污染控制研究中心一稳定运行 SBR 反应器.原水为哈尔滨工业大学二校区居民区的生活污水,并适当的添加淀粉、乙酸钠、氯化铵、尿素、磷酸二氢钾等营养物质控制进水水质, COD 稳定在 $800 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, COD : N : P 为 100:6:1.5. SBR 采用进水-曝气反应-沉淀-排水-闲置的方式运行,曝气时间和污泥龄分别控制在 7 h 和 20 d. 系统温度用加热装置稳定在 $22 \sim 25^\circ\text{C}$.

1.2 试验污泥的性质

臭氧化所采用的活性污泥在经过连续 30 d 的培养,使其具有较好的生物活性,用以模拟真实污水处理工艺所产生的污泥.其性质如表 1 所示.

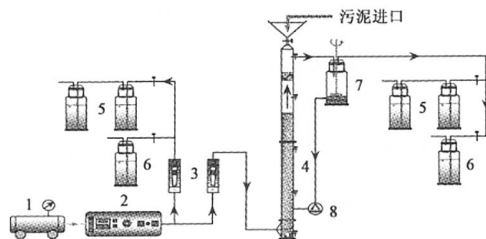
表 1 污泥的性质

Table 1 Characteristic of sludge sample

指标	数值	指标	数值
污泥浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4 500 ~ 4 800	有机负荷 $F/M/\text{d}^{-1}$	0.27
MLVSS/MLSS	0.85 ~ 0.87	污泥产率 $Y_{\text{ds}}/\text{d}^{-1}$	0.2
SV_{30}	42.8	耗氧速率 OUR/h^{-1}	0.02
$SVI/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	90 ~ 95	COD 的去除率/%	87.5

1.3 试验的装置

如图 1 所示,本试验的装置由 3 部分组成,即臭氧发生装置、污泥接触臭氧化装置和气体吸收、检测装置.臭氧发生装置为哈尔滨久久电化学公司生产的 DHX-SS-1G 型臭氧发生器,采用空气气源;臭氧接触反应器为一圆柱形反应器,反应器的内径为 35 mm,总高度为 1 700 mm;系统内温度控制在 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.



1. 空压机 2. 臭氧发生器 3. 气体流量计
4. 臭氧化污泥接触反应器 5. 臭氧化量吸收瓶
6. 臭氧化尾气吸收瓶 7. 缓冲瓶 8. 回流泵

图 1 臭氧化污泥减量的试验装置

Fig. 1 Experimental equipments for sludge reduction by ozonation

1.4 混合液中臭氧传质理论模型的建立

为了简化研究,笔者对臭氧传质过程作如下几点假设:①臭氧气泡的大小均匀,可以近似看作球状;②臭氧气泡在上升过程中,可近似认为体积不发生变化,气泡内的气压恒定;③由于实验采用序批式

运行方式,加上系统的流态为完全混合式,故混合液中的臭氧浓度可以认为是均一的;④进气中臭氧浓度的波动可以忽略不计.

根据假设①臭氧由气相进入液相参加反应的基本规律符合扩散原理^[8],可用菲克定律描述:

$$v_d = -D_L \cdot \frac{dc}{dX} \quad (1)$$

式中, v_d 为物质的扩散速度,在单位时间内单位断面上通过的物质的数量, $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$; D_L 为臭氧分子在液膜中的扩散系数,表示物质在某种介质中的扩散能力,主要决定于扩散物质和介质的特性及温度,本实验中 D_L 与混合液的性质有关, $\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$; c 为液膜中臭氧的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; X 为扩散过程的长度, m; dc/dX 为浓度梯度,即单位长度内的浓度变化值.式(1)表明臭氧的扩散与浓度梯度成正比.

如图 2 所示,根据双膜理论:以 m 表示在单位时间 t 内通过界面扩散的物质质量;以 A 表示界面面积,则下式成立:

$$v_d = (dm/dt)/A \quad (2)$$

代入(1)式得:

$$(dm/dt)/A = -D_L \cdot \frac{dc}{dX} \Rightarrow \frac{dm}{dt} = -D_L \cdot A \cdot \frac{dc}{dX} \quad (3)$$

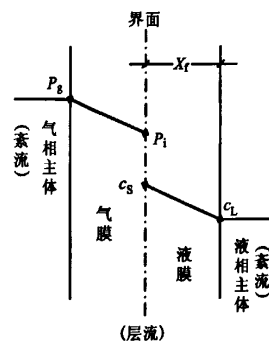


图 2 双膜理论模型

Fig. 2 Model of dualfilm theory

由于臭氧难溶于水,且臭氧由气相向液相传质的决定性阻力又集中在液膜上,因此,臭氧分子通过液膜是臭氧转移过程的控制步骤,通过液膜的转移速率是臭氧转移过程的控制速度.在气膜中,臭氧分子的传递动力很小,气相主体与界面间的臭氧分压差值 $P_g - P_i$ 很低,一般可以认为 $P_g \approx P_i$. 这样界面处溶解臭氧的浓度值 c_s 是在臭氧分压为 P_g 条件下臭氧的饱和浓度值.设液膜厚度为 X_l (此值极低),

则在液膜中溶解的臭氧的浓度梯度为:

$$-dc/dX = (c_s - c_L)/X_f \quad (4)$$

代入式(3),得:

$$dm/dt = D_L \cdot A \cdot (c_s - c_L)/X_f \quad (5)$$

式中, dm/dt 为臭氧质量传递速率, $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$; A 为气、液两相接触界面面积, 对于 1 个气泡来说 A 是气泡的表面积, m^2 ; c_s 为相界面处臭氧的浓度值, 是在臭氧分压为 P_g 条件下的臭氧浓度的饱和值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_L 为液相主体中臭氧的浓度值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $(c_s - c_L)/X_f$ 为液膜内臭氧的浓度梯度, $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{m})^{-1}$; X_f 为液膜厚度, m .

对于单个气泡来说, 臭氧的传质导致气泡内臭氧浓度降低, 因此前面应该加一个负号, 假设气泡的体积为 V , 则气泡中臭氧的浓度传递速率, 即浓度变化速率为:

$$-\frac{dm/dt}{V} = -\frac{dc_g}{dt} = \frac{D_L}{X_f} \cdot \frac{A}{V} \cdot (c_s - c_L) \quad (6)$$

设气泡的平均直径为 d , 则:

$$-\frac{dc_g}{dt} = K_L \cdot \frac{6}{d} \cdot (c_s - c_L) \quad (7)$$

式中, c_g 为气相主体中的臭氧浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_L 为液膜中臭氧分子的传质系数, $K_L = D_L/X_f$, $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$; V 为气泡的体积, m^3 ; A/V 为气体的比传质表面积, 即单位体积气体具有的表面积, 对于 1 个气泡来说 $A/V = \pi \cdot d^2/(\pi \cdot d^3/6) = 6/d$, m^{-1} ; d 为平均气泡直径, m .

由亨利定律^[9]得:

$$c_s = k_H \cdot P_g$$

式中, k_H 为亨利常数, 文献^[10]给出的结果为 $6.77 \times 10^{-3} \text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$, 则:

$$-\frac{dc_g}{dt} = K_L \cdot \frac{6}{d} \cdot (k_H \cdot P_g - c_L) \quad (8)$$

由气体分压定律可以知道 20°C 气相主体中臭氧的质量浓度和气相中臭氧分压存在下面关系:

$$c_g = \frac{P_g \times 48 \times 1\,000}{8.314 \times 293.15 \times 1\,000} = 0.0197 \cdot P_g$$

即: $P_g = 50.78 \cdot c_g$

式中, P_0 为气泡内总压, Pa . 代入上式得:

$$-\frac{dc_g}{dt} = K_L \cdot \frac{6}{d} \cdot (50.78 \cdot k_H \cdot c_g - c_L) \quad (9)$$

当臭氧氧化污泥细胞过程处于稳态状态时, 液相主体中的臭氧浓度 c_L 很低, 基本保持不变, 因此氧化过程可以认为 c_L 是个常数, 对式(9)进行积分, 得:

$$\int_{c_{g,\text{in}}}^{c_{g,\text{out}}} \frac{dc_g}{50.78 \cdot k_H \cdot c_g - c_L} = -K_L \cdot \frac{6}{d} \cdot \int_0^t dt$$

积分整理得:

$$c_{g,\text{out}} = \left(c_{g,\text{in}} - \frac{c_L}{50.78 \cdot k_H} \right) \cdot e^{-304.7 \cdot \frac{k_H \cdot K_L}{d} \cdot t} + \frac{c_L}{50.78 \cdot k_H} \quad (10)$$

臭氧传质效率 U 可以表示为:

$$U = 1 - \frac{c_{g,\text{out}}}{c_{g,\text{in}}} = \left(1 - \frac{c_L}{50.78 \cdot k_H \cdot c_{g,\text{in}}} \right) \cdot (1 - e^{-304.7 \cdot \frac{k_H \cdot K_L}{d} \cdot t}) \quad (11)$$

研究表明, 气泡以一定初动能离开曝气装置后, 在重力、浮力和阻力共同作用下做加速运动, 随着速度的增加, 阻力迅速增大^[11]. 由假设①和②, 当浮力与阻力和重力之和相等时, 气泡速度达到最大, 并作匀速上升运动, 如图 3 所示. 由于加速时间十分短暂, 因此可以将整个上升过程近似看作匀速运动, 则气泡在液相中的停留时间 t 可以表示为 (符号说明见图 4):

$$t = H/u_{\text{true}}$$

式中, u_{true} 为气泡在混合液内的上升气速, $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

那么 t 时间内, 停留在液相中的气体体积 V_g 可以表示为: $V_g = Q \cdot \frac{H}{u_{\text{true}}} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot (H - h)$, 则:

$$\frac{Q/(\pi D^2/4)}{u_{\text{true}}} = \frac{H - h}{H} = \frac{u_{\text{obs}}}{u_{\text{true}}}$$

式中, u_{obs} 为臭氧气体在反应器内的表观气速, $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

因此气体在液相中的停留时间 t 可以表示为:

$$t = \frac{H}{u_{\text{true}}} = \frac{H - h}{u_{\text{obs}}} = \frac{h}{u_{\text{true}} - u_{\text{obs}}} \quad (12)$$

将式(12)代入式(11)中得:

$$U = \left(1 - \frac{c_L}{50.78 \cdot k_H \cdot c_{g,\text{in}}} \right) \cdot (1 - e^{-304.7 \cdot \frac{k_H \cdot K_L}{d} \cdot \frac{h}{u_{\text{true}} - u_{\text{obs}}}}) \quad (13)$$

由于氧化反应处于稳态时, 液相主体的臭氧浓度很低, 且远远低于相界面处该臭氧分压下的饱和浓度, 因此 c_L 可以近似为 0^[12], 则式(13)可以近似地表示为:

$$U = 1 - e^{-304.7 \cdot \frac{k_H \cdot K_L}{d} \cdot \frac{h}{u_{\text{true}} - u_{\text{obs}}}} \quad (14)$$

由式(13)和(14)可以看出, 可能影响臭氧传质效率的因素有: 污泥浓度 (对 k_H 和 K_L 产生影响)、进气浓度 $c_{g,\text{in}}$ 、混合液的高度 h 、表观气速 u_{obs} 和

均气泡直径 d (同时对 u_{true} 产生影响), 因此本研究主要从这 5 方面对影响臭氧传质效率的因素进行分析.

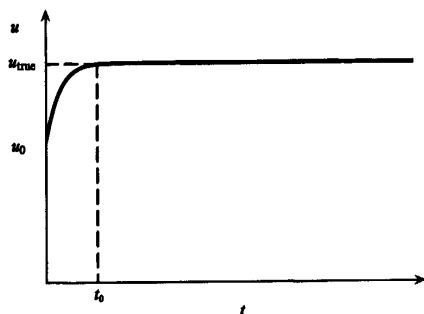


图 3 气体上升流速与停留时间关系

Fig.3 Relationship between gas upflow rate and retention time

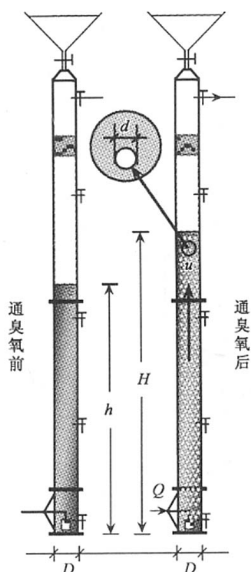


图 4 通臭氧前后反应器示意

Fig.4 Reactor schematic before and after ozonation

1.5 试验方法

由影响因素分析可以得到与之对应 4 种不同试验方法: ①混合液高度、表观气速和曝气装置一定的情况下, 考察不同污泥浓度和臭氧浓度对臭氧传质效率的影响; ②污泥浓度、臭氧浓度、表观气速和曝气装置一定的情况下, 考察不同混合液高度对臭氧传质效率的影响; ③在污泥浓度、臭氧浓度、混合液高度和曝气装置一定的情况下, 考察不同表观气速对臭氧传质效率的影响; ④在污泥浓度、臭氧浓度、

混合液高度一定的情况下, 选择不同尺寸的曝气装置, 以考察不同直径气泡对臭氧传质效率的影响. 气体浓度定量的采样时间为 1 min. 臭氧的总发生气量为 $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

1.6 分析方法

试验过程中定时对反应器进、出气中臭氧浓度进行监测, 臭氧气体的分析方法采用碘量滴定法; 污泥浓度采用重量法测定^[13]; 气泡直径采用统计的方法获得, 即在反应器内置一标尺, 采用 Sony DSC2F717 相机以内标尺为聚焦对象进行拍照. 根据照片中标尺的刻度, 可对标尺附近拍摄清晰的气泡群统计分析. 由于标尺和被统计的气泡处于反应器内同一位置, 因此照片中的标尺刻度真实反映了气泡的尺寸, 避免了由于反应器呈圆筒形、光线折射所造成的拍摄气泡的尺寸变形问题^[14,15], 对于不规则的椭球形气泡, 参照前人的处理方法^[14,16], 取气泡长短轴的算术平均值作为气泡的定性尺寸; 气泡的上升气速 u_{true} 通过 H 和式(12)获得.

2 结果与讨论

2.1 污泥浓度和进气浓度对臭氧传质效率的影响

本试验在设定污泥混合液高度 h 为 1.05 m, 表观气速 u_{obs} 为 $1.73 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, 曝气装置产生气泡的平均直径为 0.007 5 m 不变的情况下, 采用 3 种污泥浓度 4 000、7 000 和 11 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 及对应的平均进气浓度 $c_{g,in}$ 分别为 1.112、1.055、1.137 和 1.622 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以考察 SS 和 $c_{g,in}$ 对臭氧传质效率的影响. 结果表明: 随着臭氧化的进行, 臭氧出气浓度均呈现先减小后增大的趋势^[17]; 随着污泥浓度的升高 (如图 5~7), 臭氧传质效率的平均值分别为 0.92、0.93 和 0.93, 基本无较大变化; 而臭氧浓度的变化对臭氧传质效率的影响也不明显, 图 7 和图 8 臭氧浓度由 1.137 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 1.622 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 臭氧平均利用率由 0.93 增加至 0.95. 由此可以看出污泥浓度和臭氧浓度对臭氧传质效率均无较大影响. 这些说明, 由同源污泥配置出来的不同污泥浓度的混合液, 其 k_H 和 K_L 均没有较大变化, 可近似看作不变; 而当混合液中臭氧浓度相对于进气臭氧浓度可以忽略不计的情况下, 臭氧的进气浓度对臭氧传质效率也没有明显的影响, 这与式(14)的结论吻合较好.

2.2 混合液高度 h 对臭氧传质效率的影响

本试验中, 设定污泥浓度为 11 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧平均进气浓度为 1.622 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表观气速恒定为

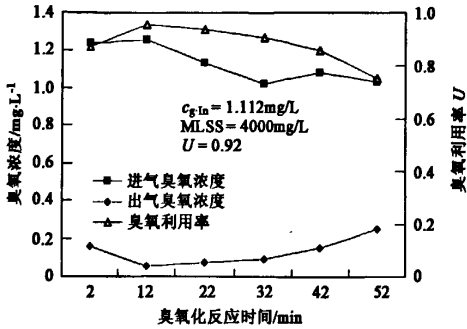


图 5 污泥浓度为 4 000 mg/L 时臭氧传质效率曲线
Fig. 5 Ozone transfer efficiency curve with the sludge concentration of 4 000 mg/L

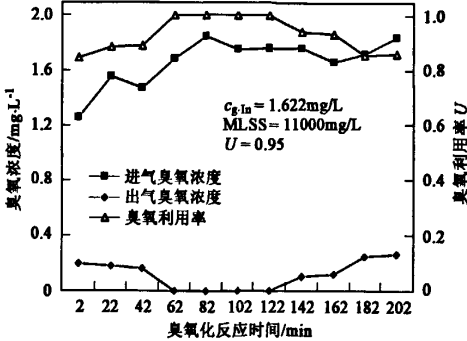


图 8 污泥浓度为 11 000 mg/L 时臭氧传质效率曲线
Fig. 8 Ozone transfer efficiency curve with the sludge concentration of 11 000 mg/L

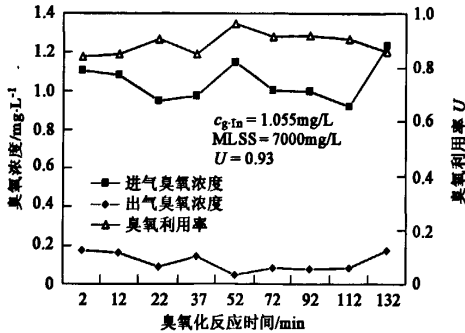


图 6 污泥浓度为 7 000 mg/L 时臭氧传质效率曲线
Fig. 6 Ozone transfer efficiency curve with the sludge concentration of 7 000 mg/L

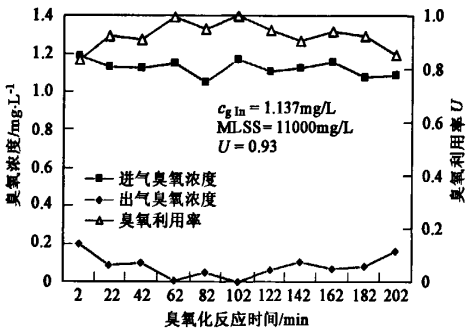


图 7 污泥浓度为 11 000 mg/L 时臭氧传质效率曲线
Fig. 7 Ozone transfer efficiency curve with the sludge concentration of 11 000 mg/L

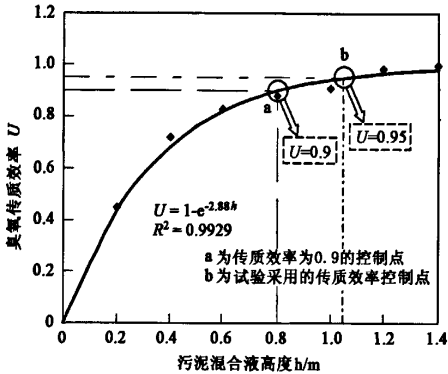


图 9 混合液高度 h 对臭氧传质效率 U 的影响

Fig. 9 Effects of mixed liquor height h on ozone transfer efficiency U

高度呈现较好的指数关系,利用式(14)可以得到 U 和 h 间的回归方程(15):

$$U = 1 - e^{-2.88 \cdot h} \quad (15)$$

相关系数 $R^2 = 0.9929$.

从式(15)可以看出,要达到较高的臭氧传质效率,混合液的高度 h 就要增大,同时可知, h 增大反应器的总高就要增加,设备的投资成本就会增加,因此笔者建议对于高进气臭氧浓度的系统来说,臭氧传质效率达到 0.9 即可认为达到较好的臭氧利用效果^[18,19],此时的 h 称之为优化高度,而对于高进气臭氧浓度的系统来说,不仅仅要考虑臭氧的利用率,同时还要考虑臭氧的出气浓度,保证较高的臭氧传质效率和较低的出气浓度,是 h 选择的关键.由于反应器的顶部要留足够的空间用于消泡系统的安装,因此反应器的总高建议取值为 1.5~2.0 h .本试验为了获得更好的臭氧利用效果,优化高度取利用率为 0.95 的控制点所对应的高度 1.05 m.

2.3 表观气速 u_{av} 对臭氧传质效率的影响

$1.73 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,分别选取不同的混合液高度 h ,考察混合液高度 h 对臭氧传质效率的影响.结果表明: h 对臭氧的平均利用率有较大的影响,这种影响随着 h 的增加逐渐减小(如图 9 所示).当混合液高度为 0.2 m 时,臭氧的利用率仅为 0.45;当混合液的高度为 0.8 m 时臭氧的利用率为 0.883;而当混合液高度为 1.4 m 时臭氧的利用率几乎为 1.臭氧的利用率和

本研究设定污泥浓度为 $11\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧进气浓度为 $1.622\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 混合液高度为 $0.8\ \text{m}$, 分别选取不同的表观气速 u_{obs} , 如表 2 所示. 结果表明: 在 u_{obs} 低于 $1.73\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, u_{obs} 的增加对平均臭氧传质效率 U 影响不大, 仅从 0.87 增加到 0.89 , 而当 u_{obs} 大于 $1.73\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 利用率 U 为 0.77 , 出现较大幅度的降低, 而当 u_{obs} 为 2.43 时, 反应器内混合液出现弹状流态, U 值降低为 0.74 . 这一点可从式 (14) 和数据结果中得出结论, 从数据中可以看出, 气泡上升气速远大于表观气速, 因而 u_{obs} 的变化对 $u_{\text{true}} - u_{\text{obs}}$ 值的影响很小, 在 $u_{\text{obs}} \leq 1.73\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, u_{obs} 的增加对 d 的影响不大, 由式 (14) 可以看出 u_{obs} 并没有对 U 产生较大的影响; 而当 $u_{\text{obs}} > 1.73\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 此时平均气泡直径 d 变大, 这种直径变大对 U 的影响较大, 随着 u_{obs} 的继续增加, 反应器内气体呈弹状流态, 此时传质比表面积变小, 因而臭氧的利用率降低.

表 2 表观气速 u_{obs} 对臭氧传质效率 U 的影响Table 2 Effects of observed gas velocity u_{obs} on ozone transfer efficiency U

Q $/\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	u_{obs} $/\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	H $/\text{m}$	u_{true} $/\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	d $/\text{m}$	U
0.14	2.43	—	弹状流	—	0.74
0.12	2.08	1.10	7.540	0.012 0	0.77
0.10	1.73	1.03	7.785	0.007 5	0.89
0.08	1.39	0.97	7.764	0.007 5	0.87
0.06	1.04	0.92	7.728	0.007 0	0.87

由以上结果可以看出, 臭氧在混合液中的传质效率受表观气速的影响较小.

2.4 平均气泡直径 d 对臭氧传质效率的影响

本研究设定污泥浓度为 $11\ 000\ \text{m}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧进气浓度为 $1.622\ \text{m}\cdot\text{L}^{-1}$, 混合液高度为 $0.8\ \text{m}$ 和 $0.6\ \text{m}$, u_{obs} 为 $1.73\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, 曝气装置分别采用平均孔径为 $0.1\ \text{mm}$ 普通曝气头和平均孔径为 $0.02\ \text{mm}$ 的微孔曝气器, 考察平均气泡直径 d 和臭氧传质效率间的关系. 结果发现并没有出现预期设想的较小直径的气泡, 微孔曝气器仅产生了比普通曝气头直径略小的气泡 (如表 3 所示). 虽然如此, 此时的传质效率 U 却发生了较大的变化. 在高度为 $0.8\ \text{m}$ 的混合液中, d 由 $0.007\ 5\ \text{m}$ 减小到 $0.005\ \text{m}$ 时, U 值从 0.89 增大到 0.96 ; 高度为 $0.6\ \text{m}$ 的混合液中也出现类似情况, d 由 $0.007\ 5\ \text{m}$ 减小到 $0.005\ \text{m}$ 时, U 值从 0.80 增

大到 0.93 .

表 3 平均气泡直径 d 对臭氧传质效率 U 的影响Table 3 Effects of mean bubble diameter d on ozone transfer efficiency U

h $/\text{m}$	d $/\text{m}$	H $/\text{m}$	u_{true} $/\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	U
0.8	0.007 5	1.03	7.78 5	0.89
0.8	0.005 0	1.03	7.68 0	0.96
0.6	0.007 5	0.77	7.785	0.80
0.6	0.005 0	0.77	7.680	0.93

研究表明, 曝气装置对气液传质有很大影响^[20]. 要得到较大的传质比表面积, 希望曝气装置产生的气泡尽量集中在直径较小的范围内. 但是, 聚并/破碎是气泡在液相中的主要行为, 聚并使气泡粒径增大, 而破碎使气泡粒径减小, 反应器中气泡的尺寸决定于气泡的聚并/破碎平衡. Kyriakides 等^[21]认为气泡聚并形成大气泡主要发生在曝气微孔处, 同时破碎作用使得气泡直径在很短的上升空间趋于稳定. 对于污泥混合液来说, 这种聚并/破碎作用更为明显. 这使得采用微孔曝气也无法产生比常规曝气装置小很多的气泡, 因此才会出现表中气泡平均直径 d 仅从 $0.007\ 5\ \text{mm}$ 降低到 $0.005\ \text{mm}$ 的结果. 但这一点也说明了降低气泡直径 d 对提高传质利用率 U 的作用十分明显, 因此必须研究什么情况下改进曝气装置和如何改进曝气装置才能得到更高的气泡传质效率.

2.5 臭氧传质效率模型的确立

由以上研究表明, 影响臭氧传质效率的主要因素是混合液的高度 h 和平均气泡直径 d . 将式 (14) 两边取对数, 并整理得:

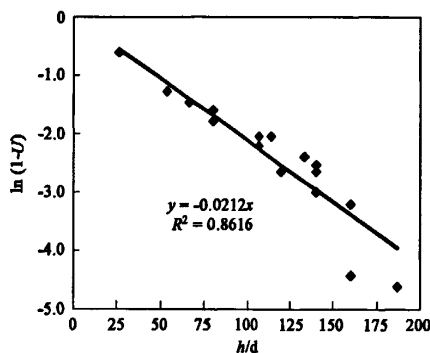
$$\ln(1 - U) = -304.7 \cdot \frac{k_H \cdot K_L}{u_{\text{true}} - u_{\text{obs}}} \cdot \frac{h}{d}$$

由于污泥浓度、臭氧浓度、 u_{true} 和 u_{obs} 对 U 的影响较小, 则 $-304.7 \cdot (k_H \cdot K_L) / (u_{\text{true}} - u_{\text{obs}})$ 可近似认为是常数, 因此 $\ln(1 - U)$ 与 h/d 值成正比例函数关系. 将以上所得数据的 $\ln(1 - U)$ 值和 h/d 值作图, 即可得到描述臭氧传质效率 U 、混合液高度 h 和平均气泡直径 d 间关系的拟合方程 (如图 10 所示).

由图 10 给出相关直线的斜率可以建立起臭氧传质效率 U 与 h/d 的关系模型:

$$U = 1 - e^{-0.0212 \frac{h}{d}}; R^2 = 0.8616 \quad (16)$$

式 (16) 可以为反应器设计提供参考依据.

图 10 $\ln(1-U)$ 与 h/d 的关系曲线Fig. 10 Relationship curve between $\ln(1-U)$ and h/d

3 结论

(1)在混合液中臭氧浓度相对进气浓度可以被忽略的情况下,污泥浓度(对 k_H 和 K_L 产生影响)和进气浓度 $c_{g, \text{in}}$ 、混合液的高度 h 、表观气速 u_{obs} 和平均气泡直径 d (同时对 u_{me} 产生影响)对臭氧传质效率均有影响。

(2)以上影响因素与臭氧传质效率的关系可以用式(14)进行描述,在这些影响因素中,混合液的高度 h 和平均气泡直径 d 对臭氧传质效率的影响最为显著;而其他因素的影响均不大。

(3)在给定传质效率的前提下,合理地选择曝气装置可以有效降低混合液高度,从而降低反应器的尺寸,降低反应器的设计成本。

(4)推导出的臭氧传质效率、混合液高度及平均气泡直径的定量关系式可供设计参考。

参考文献:

- [1] Gray N F. Biology of Wastewater Treatment [M]. UK: Oxford, Oxford University Press, 1989. 828.
- [2] Davis R D, Hall J E. Production, treatment and disposal of wastewater sludge in Europe from a UK perspective [J]. Eur Water Pollut Control, 1997, 7(2): 9 ~ 17.
- [3] Bill M. Sludge: a Global Concern [J]. Water 21, 2002, December 19 ~ 21.
- [4] 陈荣柱,任琳. 日本污泥处理技术现状与动态[J]. 给排水

水, 1999, 25(10): 20 ~ 21.

- [5] Ysui H, Shibata M. An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process [J]. Water Sci Tech, 1994, 30(9): 11 ~ 20.
- [6] Wei Y S, Van Houten R T, Borger A R, et al. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment [J]. Wat Res, 2003, 37: 4453 ~ 67.
- [7] 王宝贞主编. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991. 421 ~ 428.
- [8] 张自杰主编. 排水工程[M]. (第四版). 北京: 中国建筑工业出版社, 2004. 143 ~ 145.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 247 ~ 249.
- [10] Egemen E. Evaluation of ozonation for decreased biosolids production [D]. New Mexico State: New Mexico State University, 2001. 36.
- [11] Lin T J, Tsuchiya K, Fan L S. Bubble flow characteristics in bubble columns at elevated pressure and temperature [J]. A I Ch E J, 1998, 44(3): 545 ~ 560.
- [12] 沈吉敏, 陈忠林, 李学艳, 等. O_3/H_2O_2 去除水中硝基苯的效果与机理[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1791 ~ 1797.
- [13] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [14] Akita K, Yoshida F. Bubble size, interfacial area, and liquid-phase mean transfer coefficient in bubble columns [J]. Ind Eng Chem Process Des Develop, 1974, 13(1): 84 ~ 91.
- [15] Shah Y T, Kelkar B G, Godbole S P, et al. Design parameters estimations for bubble column reactors [J]. A I Ch E J, 1992, 38(3): 353 ~ 379.
- [16] Bhavaraju S M, Russell T W F, Blanch H W. The design of gas sparged devices for viscous liquid systems [J]. A I Ch E J, 1978, 24(3): 454 ~ 466.
- [17] Wang Z, Wang L, Wang B Z, et al. The pattern of some important parameters in excess activated sludge reduction by ozonation [A]. In: Proceedings of IWA water congress, 2006. 594212.
- [18] 吴红伟, 刘文君, 王占生. 臭氧组合工艺去除饮用水水源水中有机物的效果[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 29 ~ 34.
- [19] 杨亿新, 马军, 秦庆东, 等. 臭氧/纳米 TiO_2 催化氧化去除水中微量硝基苯的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(10): 2028 ~ 2034.
- [20] Wongsuchoto P, Charinpanit kul T, Pavasant P. Bubble size distribution and gas-solid mass transfer in airlift contactors [J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 92: 81 ~ 90.
- [21] Kyriakides N K, Kastrinakis E G, Nychas S G. Bubbling from nozzles submerged in water: Transitions between bubbling regimes [J]. Can J Chem Eng, 1997, 75: 684 ~ 691.