

# 电化学氧化活性污泥减量效能

王 丽<sup>1</sup>, 李春梅<sup>2</sup>, 强亮生<sup>2</sup>, 张宏媛<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 能源与环境工程中心, 150001 哈尔滨, liwanghit@126.com; 2. 哈尔滨工业大学 化工学院, 150001 哈尔滨)

**摘 要:** 针对电化学氧化技术是有效而可靠的“清洁技术”, 提出以  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  材料为阳极的同心圆式电解槽为反应器对活性污泥进行电解减量的实验研究. 结果表明, 电氧化能够有效实现活性污泥减量. 当工作电压为 6 V、pH 值为 12、间歇电解 60 min、初始混合液悬浮性挥发固体 (MLVSS) 为  $4\,670\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 活性污泥的表观溶解效率为 29.98%. 此时污泥溶胞释放出的 SCOD 和 TP 分别升高了 712.2、33  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  也达到最大值并呈下降趋势, 表明该工艺条件为最佳电解条件.

**关键词:** 电氧化; 活性污泥; 溶胞; MLVSS

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2012)02-0116-04

## Reduction efficacy of activated sludge by electrochemical oxidation

WANG Li<sup>1</sup>, LI Chun-mei<sup>2</sup>, QIANG Liang-sheng<sup>2</sup>, ZHANG Hong-yuan<sup>1</sup>

(1. Engineering Center of Energy Sources and Environmental, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China, liwanghit@126.com; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

**Abstract:** Because the electrochemical oxidation technology is an effective and reliable clean technology, this study proposed electrochemical oxidation activated sludge process in electrolysis reactor with homocentric circle arrangement electrode in which  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  was used as reticular plates. The results showed that the electrochemical oxidation could significantly reduce activated sludge production. The activated sludge solution efficiency achieved to 29.98% in the experiment under the following optimal oxidation conditions: pH = 12, 60 min of intermittent electrolysis time, working voltage 6 V and initial MLVSS concentration of  $4\,670\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Under above conditions, the SCOD and TP released from cell dissolve got the maximum 712.2 and 33  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively; meanwhile, the  $\text{NH}_3\text{-N}$  also reached the maximum and presented a declining trend, which showed that these conditions were the best electrolysis conditions.

**Key words:** electrochemical oxidation; activated sludge; cell dissolve; mixed liquor volatile suspended solid (MLVSS)

活性污泥法作为一种较好的污水处理技术被广泛应用, 但该方法的最大弊端是产生大量的剩余活性污泥<sup>[1]</sup>, 其处理处置不仅需要昂贵的费用, 还需要满足日益严格的法规要求.

针对活性污泥处理工艺的弊端, 基于微生物隐性生长理论的污泥减量工艺<sup>[2]</sup>, 提出用电化学方法氧化溶胞破解剩余活性污泥. 目前, 常用的溶胞技

术有各种物理、化学和生物手段, 如加热、酸、碱、超声波、臭氧、添加酶制剂等<sup>[3-7]</sup>. 电化学技术用于剩余污泥减量目前国内外还没有系统的研究与应用. 电化学氧化污泥减量是在特定的电化学反应器内, 通过一定的化学反应, 利用在电化学过程形成的强氧化性  $\cdot\text{OH}$  基团破坏污泥的絮体结构, 氧化污泥胞外聚合物, 使污泥溶解参与污水处理, 降低处理工艺过程的剩余污泥量, 实现污泥减量化<sup>[8]</sup>. 电化学污泥减量一般无需很多化学药品、后续处理简单、占地面积小、管理方便, 符合污泥处理稳定化、无害化、减量化和资源化的总体要求.

本文重点研究了电化学氧化工艺参数对活性

收稿日期: 2011-01-20.

基金项目: 哈尔滨工业大学创新基金支持项目 (HIT. NSRIF. 2009108).

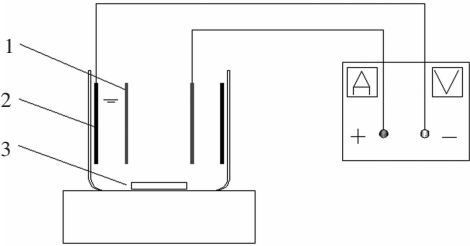
作者简介: 王 丽 (1966—), 女, 副教授, 博士后;  
强亮生 (1954—), 男, 教授, 博士生导师.

污泥溶解率的影响,总结了混合液中 SCOD、NH<sub>3</sub>-N、TP 随电解时间的变化规律,以确定最佳工艺条件,为开展电化学氧化处理剩余活性污泥减量的深入研究和实际应用打下基础。

1 实 验

1.1 实验装置与实验污泥

实验采用自制的同心圆式电解槽,以网状的钛涂钎材料作为电极板,正极面积为 15 cm<sup>2</sup>,板间距为 1 cm(极距越小电解效率越高,但极距过小易对电极的排列和设备造成麻烦<sup>[9]</sup>),容积为 100 mL 电源为 DH1718-4 型直流稳压稳流电源。实验装置见图 1。



1—阳极;2—阴极;3—磁力搅拌子。  
图1 电解实验装置示意图

实验所用活性污泥取自哈尔滨文昌污水处理厂二沉池,基本性质参数如表 1 所示。

表 1 活性污泥的基本性质参数

| pH  | $\frac{\text{MLVSS}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$ | $\frac{\rho(\text{TP})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$ | $\frac{\rho(\text{NH}_3\text{-N})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$ | $\frac{\rho(\text{SCOD})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$ |
|-----|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 6.6 | 4 670                                                | 18.94                                                   | 12.2                                                               | 37.5                                                      |

1.2 实验方法及仪器

pH 采用便携式 pH 计、MLVSS 采用重量法测定,SCOD 采用快速消解法测定,NH<sub>3</sub>-N 和 TP 等指标均采用标准方法<sup>[10]</sup>测定,污泥的 pH 值用氢氧化钠溶液调节。实验仪器见表 2。

表 2 实验仪器

| 编号 | 仪器名称      | 厂家/型号                |
|----|-----------|----------------------|
| 1  | COD 快速测定仪 | 兰州连华环保科技发展有限公司/5B-3C |
| 2  | COD 消解装置  | 兰州连华环保科技发展有限公司/5B-1  |
| 3  | 马弗炉       | 长沙友欣仪器制造有限公司/YX-HF   |
| 4  | 可见分光光度计   | 上海元析仪器有限公司/721       |
| 5  | 电子天平      | 上海越平科学仪器有限公司/JA2003  |
| 6  | 便携式 pH 计  | 上海宇隆仪器有限公司/PHB-1     |

取 100 mL 活性污泥于电解槽中,为了减小在电解过程中污泥分层对 MLVSS 溶解率的影响,采

用间接电解(每次电解 10 min,间隔 5 min)并在中速磁力搅拌的条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件对 MLVSS 溶解率的影响

2.1.1 工作电压对污泥 MLVSS 溶解率的影响

电解时间(60 min)和 pH(12)为定值,分别在 2、3、4、5、6、7、8 V 的工作电压下进行实验,研究不同电压对 MLVSS 溶解率的影响,结果如图 2 所示。

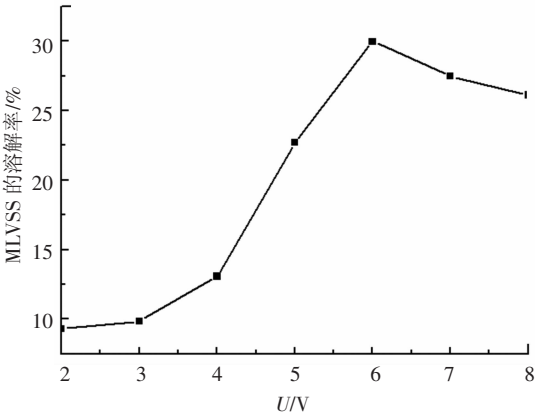


图2 电压对污泥 MLVSS 溶解率的影响

由图 2 可以看出,MLVSS 溶解率随电压的增大呈先上升后下降的趋势,当电压为 6 V 时,溶解率达到最高值 29.98 %。这是因为:(1)电压增大有利于电极产生更多强氧化性自由基;加快了电解质的传质效应,提高了污泥与电极直接或间接的氧化效率;电压的增大提供的能量大,利于有机物化学键的断裂,从而会影响处理效果。(2)电压增大加剧了副反应水电解反应的发生,产生的大量气泡阻碍了污泥在电极表面的氧化反应,从而降低了 MLVSS 溶解率。由图 2 可以看出,当电压为 2~6 V 时,随电压的增大,原因(1)对污泥溶解率的影响明显大于原因(2);当电压大于 6 V 时,原因(2)对污泥溶解率的影响占主导地位。实验综合考虑处理效果和能耗消耗,选定最佳的工作电压值为 6 V。

2.1.2 pH 对污泥 MLVSS 去除率的影响

由于污泥在碱性条件下具有明显的溶胞效果<sup>[11]</sup>,实验 pH 选择在碱性范围。电解时间(60 min)和工作电压(6 V)为定值,调节污泥的 pH 值分别为 8、9、10、11、12、13,不同 pH 值对 MLVSS 溶解率的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出,pH 值对 MLVSS 溶解率影响很大,pH 值为 12 时,溶解率达到最高 29.98%,pH 值大于 12 时反而降低。影响 MLVSS

溶解率的原因有:(1)碱性的增强使污泥的导电性能增大,与电极的反应速率也增大;(2)碱性增强,电极的析氧电位降低,电极对  $\text{OH}^-$  氧化生成  $\text{O}_2$  的速率增加,使电极氧化污泥的速率下降. pH 值在 8~12 阶段, pH 值的增大更有利于电极氧化污泥反应,所以, MLVSS 溶解率不断上升; pH 值大于 12 时,碱性增强  $\text{OH}^-$  在阳极氧化,导致 MLVSS 溶解率下降. 实验得出,最佳电氧化活性污泥的 pH 值为 12.

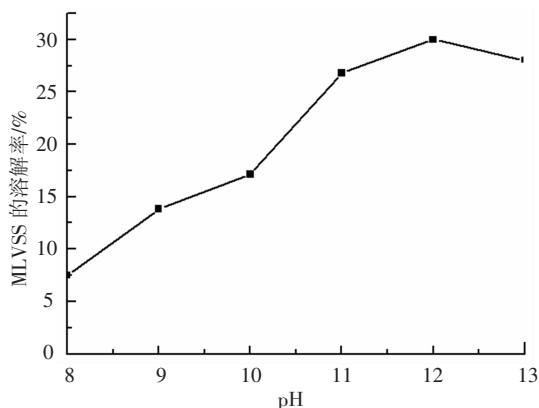


图3 pH 值对污泥 MLVSS 溶解率的影响

### 2.1.3 电解时间对污泥 MLVSS 去除率的影响

工作电压(6 V)和 pH(12)为定值,考察电解时间分别为 10、20、30、40、50、60、70、80 min,不同电解时间对污泥 MLVSS 溶解率的影响如图 4 所示.

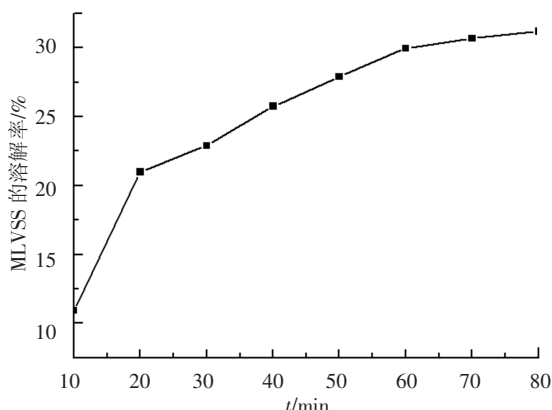


图4 电解时间对 MLVSS 溶解率的影响

由图 4 可知,污泥 MLVSS 的溶解率随着电解时间的增加而增大,在前 20 min 内去除率增加幅度大于后期. 分析其原因主要是,开始时混合液中还原性物质浓度低,电极主要氧化破解活性污泥使 MLVSS 溶解率迅速上升. 随电解时间的延长,污泥溶胞释放出更多的还原性物质参与了阳极的氧化反应,导致电氧化污泥溶胞速率下降. 由图 4 还可以看出,后期电解时间的延长对于 MLVSS 溶解效果的提升不显著,故最佳的电解时间为 60 min.

## 2.2 电解时间对泥水混合液中各水质参数的影响

电解活性污泥能破坏微生物的细胞壁和细胞膜,引起细胞内物质释放到液相中,从而使液相中的物质含量发生变化. 为进一步考察电氧化对污泥溶胞减量效能的影响,在最优的氧化条件下(工作电压 6 V, pH 值 12, 污泥 MLVSS 为  $4\,670\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),考察了不同电解时间泥水混合液中 SCOD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 的变化.

### 2.2.1 电解时间对 SCOD 的影响

液相中 SCOD 质量浓度的变化主要取决于:(1)氧化溶胞过程释放和部分非溶解性有机物氧化转变使 SCOD 数量增加;(2)电解过程的矿化作用使 SCOD 数量降低. SCOD 随电解时间的变化曲线如图 5 所示.

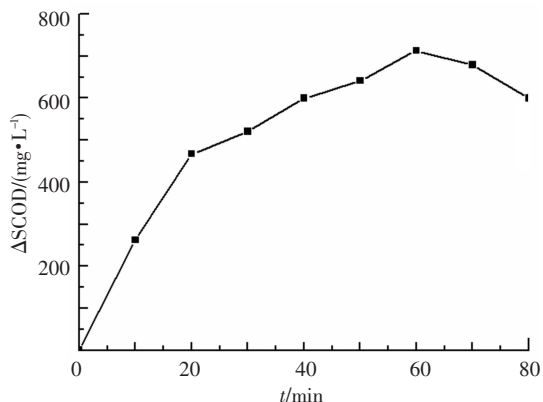


图5 溶出的 SCOD 随电解时间的变化

由图 5 可知,电解时间为 60 min 时,混合液中 SCOD 的增量达到最大值  $712.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,这说明在 0~60 min 内,电极氧化破解污泥释放 SCOD 的速率大于矿化的速率,确定 60 min 为最佳电解时间.

### 2.2.2 电解时间对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响

引起氨氮质量浓度变化的原因有:(1)溶胞作用释放氨氮和有机氮向氨氮的转化使氨氮数量增加;(2)电极氧化使氨氮数量减少. 氨氮随电解时间的变化曲线如图 6 所示.

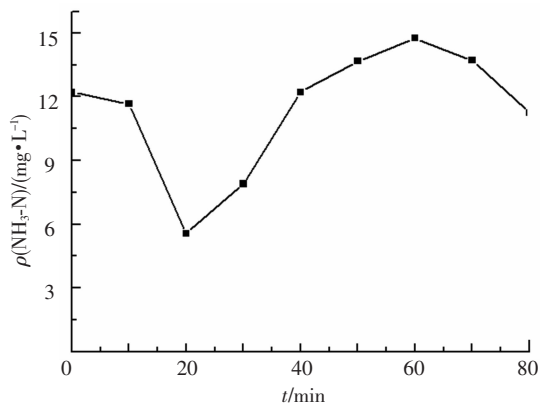


图6 溶出的  $\text{NH}_3\text{-N}$  随电解时间的变化

由图 6 可知,在电解初期 20 min 内氨氮的质

量浓度不断下降,20 min 时出现最低值,随后开始上升,在 60 min 时,氨氮质量浓度达到最大值.这说明前 20 min 电极对氨氮氧化速率大于溶胞释放氨氮的速率;20 min 后溶胞释放氨氮的速率开始大于氧化速率,氨氮质量浓度总体不断上升.60 min 后电极对氨氮的氧化速率成为速控速率,可见电解对氨氮的影响很大.

### 2.2.3 电解时间对 TP 的影响

磷是微生物重要的组成元素之一,在微生物体内主要存在于细胞膜和细胞质内,是所有膜结构中磷脂双分子层的重要组分,在细胞质中各种内含颗粒中也有大量的磷元素.在电氧化破解活性污泥过程中,磷随着微生物细胞的破解而释放出来,因此,TP 的变化与溶胞过程同步,其变化规律如图 7 所示.

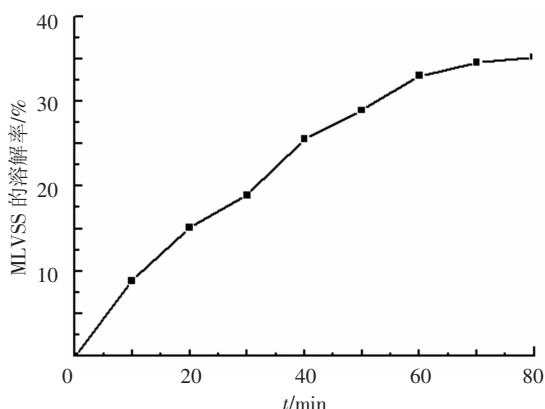


图7 溶出的 TP 随电解时间的变化

由图 7 可知,溶出的 TP 的变化趋势与 MLVSS 溶解率的变化趋势一致.电解 60 min 时,TP 的变化幅度最大,但在 60~80 min 内 TP 的增量缓慢,可以说明 60 min 是最佳的电解时间.

## 3 结 论

1)反应器采用同心圆式钛涂钎网状电极,极板间距为 1 cm,剩余污泥初始 MLVSS 为  $4\,670\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .实验得出的最佳电解条件是:工作电压为 6 V, pH 值为 12,在磁力搅拌器下中速搅拌,间歇电解 60 min(每次电解 10 min,间隔时间 5 min),污泥的表观溶解效率为 29.98%,电氧化对污泥的溶胞效应显著.

2)电解 60 min 时,污泥破解溶出的 SCOD 增加到最大值  $712.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,TP 增加  $33\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,增速开始变缓; $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度随电解时间的变化比

较复杂,先下降而后上升然后又下降,60 min 时已呈下降趋势.这表明电解 60 min 活性污泥的表观溶解效率最高,同时也说明电解对 SCOD 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的氧化作用很强.

## 参考文献:

- [1] ICHINARI T, OHTSUBO A, OZAWA T, *et al.* Wastewater treatment performance and sludge reduction properties of a household wastewater treatment system combined with an aerobic sludge digestion unit [J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43(7): 722–728.
- [2] WEI Y S, WANG Y W, GUO X S, *et al.* Sludge reduction potential of the activated sludge process by integrating an oligochaete reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 87–91.
- [3] MANTEROLA G, URIARTE I, SANCHE L. The effect of operational parameters of the process of sludge ozonation on the solubilisation of organic and nitrogenous compounds [J]. *Water Research*, 2008, 42(12): 3191–3197.
- [4] YAN S, MIYANAGA K, XING X H, *et al.* Succession of bacterial community and enzymatic activities of activated sludge by heat-treatment for reduction of excess sludge [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 39(3): 598–603.
- [5] NADDEO V, BELGIORNO V, LANDI M, *et al.* Effect of sonolysis on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability [J]. *Desalination*, 2009, 249(2): 762–767.
- [6] ZHANG P Y, ZHANG G M, WANG W. Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1): 207–210.
- [7] 卓英莲. 污水厂剩余污泥水解酸化产挥发性脂肪酸的试验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [8] 渐明柱, 李德生, 薛敏涛, 等. 电化学预处理与 MBR 工艺联合处理制膜废水[J]. *广州化工*, 2010, 38(6): 175–180.
- [9] 李金玉. 强制电化学在污水处理中的机理研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2010.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 刘勇, 郝赞, 张书廷. 低强度超声波与酸、碱协同对污泥溶胞的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(4): 683–688.

(编辑 刘 彤)