

高铁酸盐对剩余活性污泥的氧化水解效能

王丽¹, 马军², 刘天泽¹, 李春梅¹, 张宏媛¹

(1. 哈尔滨工业大学能源与环境工程中心, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 针对高铁酸盐的强氧化性, 提出利用高铁酸盐进行污泥氧化的实验研究. 结果表明, 高铁酸盐能够有效地破坏活性污泥的絮体结构, 对初始浓度为 $12\ 600\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性污泥, $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.40\ \mu\text{g}/\text{mg}$ 的高铁酸盐能够使活性污泥的絮体全部解体. MLVSS 随高铁投加量的增加下降, 并呈线性相关. 随高铁酸盐投加量的不同, 不同初始浓度活性污泥的溶出特性不同, 初始浓度越高的污泥投加高铁后释放出的 SCOD、 NH_4^+-N 、TP 越高, 当污泥浓度为 $12\ 600\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高铁投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.40\ \mu\text{g}/\text{mg}$ 时, 溶出的 SCOD、 NH_4^+-N 、TP 达到最大值. 污泥水解后的液态物质参与污水处理过程. 污泥处置的成本仅为 0.25 元/t, 远远低于 1.0 元/t 的传统污泥处置费用.

关键词: 高铁酸盐; 活性污泥; MLVSS; SCOD; TP; NH_4^+-N

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-2019-04

Efficacy of Ferrate Oxidation and Hydrolyze Remnant Activated Sludge

WANG Li¹, MA Jun², LIU Tian-ze¹, LI Chun-mei¹, ZHANG Hong-yuan¹

(1. Energy and Environment Engineering Center, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Using ferrate oxidized remnant activated sludge base on that ferrate hold strong oxidation capability. The results showed that: ferrate could destroy activated sludge structure, when initial activated sludge concentrations was $12\ 600\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.40\ \mu\text{g}/\text{mg}$. Ferrate made activated sludge flocules desegregations with increase of ferrate concentration the MLVSS went down. With different ferrate was put in, the different concentration activated sludge had different dissolving characteristic; the much higher initial concentration that activated sludge had, the much more SCOD, NH_4^+-N , TP was released. When activated sludge was $12\ 600\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ferrate was $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.40\ \mu\text{g}/\text{mg}$, the activated sludge released the maximum concentration SCOD, NH_4^+-N , TP. The liquid from sludge hydrolyze was treatment with waste water. The cost of sludge treatment is just 0.25 yuan/t that is lower than the sludge traditional treatment.

Key words: ferrate; activated sludge; MLVSS; SCOD; TP; NH_4^+-N

活性污泥法作为一种较好的污水处理技术, 在世界上被广泛应用, 但此方法一直存在一个很大的弊端, 就是会产生大量的剩余活性污泥^[1,2]. 剩余活性污泥含水量高、有强烈的臭味, 并且含有多种污染物质. 目前常规的污泥处理方法建设成本和运行成本都很高. 因此开发新的污泥氧化水解技术, 使固态活性污泥液化, 参与污水处理, 降低污水处理工艺过程中的污泥产量, 实现污泥减量化, 这一思路符合污泥处理稳定化、无害化、减量化和资源化的总要求^[3-5], 减量后污泥处置成本可以降低为 0.25 元/t, 是减量前的 1/4. 目前, 国内外纷纷研究污泥氧化水解技术, 实现污泥减量, 傅金祥^[1]等采用 ClO_2 氧化实现污泥减量, 文献[2,3,6~8]等采用臭氧氧化污泥实现污泥减量.

高铁酸盐是一种很强的细胞破解剂, 能够有效氧化活性污泥絮体, 使活性污泥中微生物的细胞溶解释放出细胞内物质, 这部分细胞溶解产生的有机物可被微生物代谢再利用, 其中一部分碳以 CO_2 释

放, 从而使总污泥产量下降. 本研究的创新性在于氧化后的液态物质中含有的铁盐不会像 ClO_2 氧化技术产生的 Cl^- 等对污水处理工艺产生负面影响, 同时氧化产物铁盐与活性污泥之间可以形成生物铁, 有助于提高污水处理工艺的运行效能. 本研究重点分析了高铁酸盐对活性污泥絮体的氧化水解效能.

1 材料与方法

1.1 实验污泥

污泥为哈尔滨市某污水处理厂浓缩后的活性污泥, 基本性质如表 1.

1.2 试剂与仪器

高铁酸盐采用电解法制备, 电解具体工艺参数是: 电解液采用 $14\sim16\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液. 阳极

收稿日期: 2010-08-07; 修订日期: 2010-10-25

基金项目: 校创新基金支持项目 (HIT-NSRIF, 2009108)

作者简介: 王丽 (1966~), 女, 博士后, 主要研究方向为环境污染防治, E-mail: liwanghit@126.com

采用比表面积较大的细铁丝网,阳极表观面积 24 cm². 电解槽电压(U)为 2.0 ~ 5.0 V,电解电流(I)为 0.6 ~ 1.0 A,电解温度控制在 303 ~ 308 K、电流体密度 13.13 mA·cm⁻³,平均阳极表观电流密度 33.3 mA·cm⁻². 电解 5 h 即可制备出浓度(以 Fe 计)为 150 mg·L⁻¹左右的高铁酸盐. 电解装置如图 1 所示.

表 1 活性污泥的基本性质

Table 1 Characteristics of the activated sludge				
pH	含水率 /%	MLSS /mg·L ⁻¹	MLVSS /mg·L ⁻¹	SCOD /mg·L ⁻¹
6.8	96.39	20 100	13 467	45.86

1.3 实验方法

实验选取了 4 000 mg·L⁻¹ (代表曝气池中的污泥浓度)、12 000 mg·L⁻¹ (代表二沉池的污泥浓度) 和 8 000 mg·L⁻¹ (介于二者之间) 的污泥. 分别研究在不同高铁投加条件下,污泥的絮体结构,SCOD、HN₄⁺-N、TP 的溶出规律.

1.4 分析方法

实验过程中电解制备出的高铁酸盐浓度直接由分光光度法确定^[3]. MLSS、MLVSS 采用重量法确

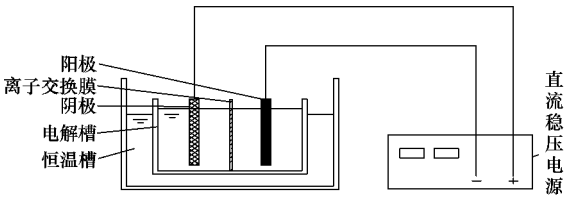


图 1 电解装置示意

Fig. 1 Sketch of installation for electrochemical preparation of ferrate

定. 污泥混合液的 SCOD 采用快速消解法测定. 液相中的 NH₄⁺-N、TN 和 TP 等指标均采用标准方法^[9,10].

2 结果与讨论

2.1 高铁酸盐对活性污泥絮体形态的影响

在浓度为 12 600 mg·L⁻¹ 的活性污泥中分别投加不同浓度的高铁酸盐,氧化反应时间为 5 min,在显微镜下观察污泥絮体结构的变化以分析高铁酸盐对污泥的破解溶胞效果. 在不同高铁投加量下污泥絮体结构的变化如图 2 所示.

从图 2 以看出,由于高铁酸盐具有很强的氧化溶胞作用,污泥絮体结构发生了很大的变化. 由图 2

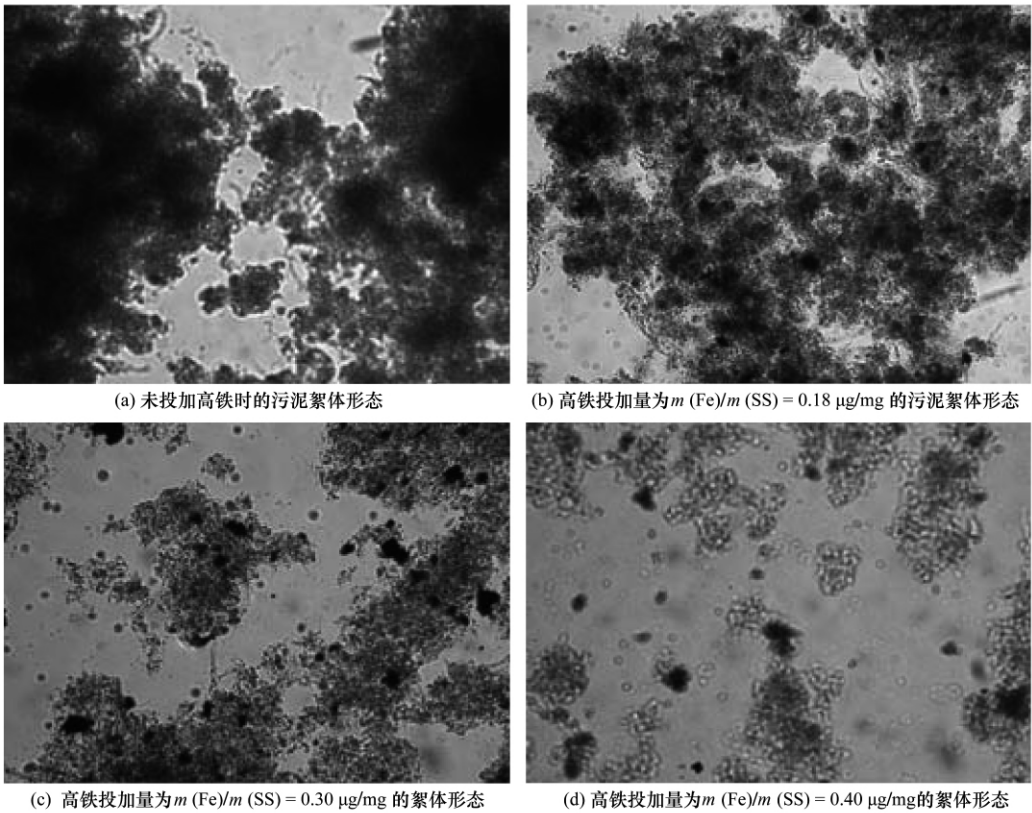


图 2 活性污泥高铁酸盐氧化图像(×400)

Fig. 2 Picture of ferrate oxidant activated sludge

(a)可以看出,没有投加高铁酸盐污泥絮体结构完整而致密,并且絮体尺寸较大.图2(b)投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.18 \mu\text{g}/\text{mg}$ 高铁酸盐的污泥的部分絮体结构已经被破坏,絮体变疏松,尺寸变小.图2(c)投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.30 \mu\text{g}/\text{mg}$ 高铁酸盐的污泥絮体被破坏的比例增加.图2(d)投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.40 \mu\text{g}/\text{mg}$ 高铁酸盐的污泥絮体几乎已经全部被破坏,污泥结构变得非常疏松.

结果表明高铁酸盐具有很好的氧化溶胞性能,能够有效破坏活性污泥絮体,实现污泥水解.

2.2 不同高铁酸盐投加量对 MLVSS 的影响

以浓度为 $12\,600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污泥为实验污泥,投加不同浓度的高铁酸盐,对污泥样品进行过滤、离心、干燥、高温灼烧,采用重量法测定氧化后污泥中的有机挥发份的浓度 MLVSS. MLVSS 随高铁投加量的变化如图3所示.

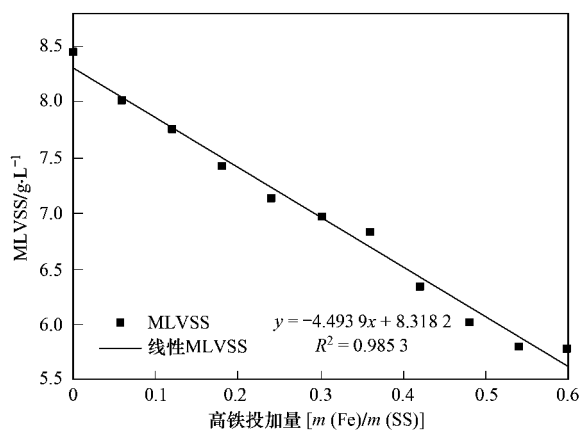


图3 MLVSS 随高铁投加量的变化曲线

Fig. 3 Variety curve of MLVSS vs. ferrate concentration

图3表明随高铁投加量的增加 MLVSS 均呈下降趋势,而且有很好的线性关系.

2.3 不同高铁酸盐投加量对活性污泥溶出特性的影响

2.3.1 不同高铁酸盐投加量下 SCOD 的变化

由图4可见,高铁投加量从 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.0 \mu\text{g}/\text{mg}$ 到 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.18 \mu\text{g}/\text{mg}$ 3种不同初始浓度的活性污泥浓度对应的 SCOD 均迅速增加,其中浓度为 $12\,600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污泥溶出的 SCOD 上升速率最快;当高铁投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.40 \mu\text{g}/\text{mg}$ SCOD 达到峰值.再增加高铁的投加量时,由于高铁对 SCOD 也有氧化性,SCOD 出现下降趋势.其中浓度为 $4\,300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污泥溶出的 SCOD 上升速率最慢;当高铁投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) =$

$0.18 \mu\text{g}/\text{mg}$, SCOD 达到峰值.其中浓度为 $8\,200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污泥溶出的 SCOD 上升速率一般;当高铁投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.34 \mu\text{g}/\text{mg}$ SCOD 达到峰值.再增加高铁的投加量时,由于高铁对 SCOD 也有氧化性,SCOD 出现下降趋势.

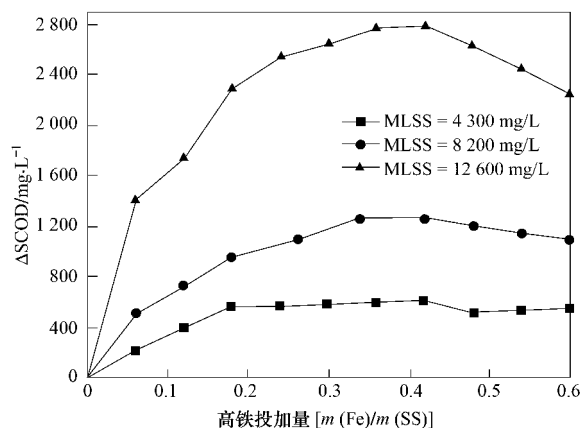


图4 SCOD 随高铁投加量变化曲线

Fig. 4 Variety curve of SCOD vs. ferrate concentration

2.3.2 不同高铁酸盐投加量下溶出的 NH_4^+-N 变化

引起氨氮浓度变化的原因有3个:一是溶胞作用直接释放氨氮;二是溶胞作用释放的有机氮向氨氮的转化;三是高铁直接氧化使氨氮减少.

从图5中可以看出,在不同高铁投加量下 NH_4^+-N 的变化呈现出先略微降低随后出现峰值,峰值过后又略微降低.在投加量较低的阶段,不同污泥浓度下液相中氨氮含量均随高铁投加量增加氨氮略有降低,降低幅度不大,均为 $5 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.这表明在较低的投加量下高铁酸盐的主要作用为直接去除污泥液相中氨氮.进一步增加高铁投加量,污泥液相中的氨氮浓度迅速升高.这是因为污泥中大量

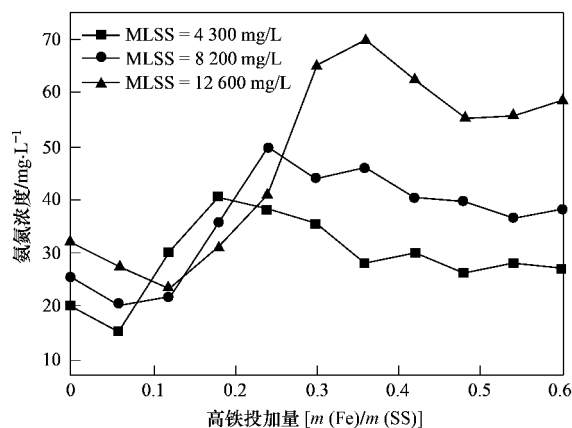


图5 溶出 NH_4^+-N 随高铁投加量的变化曲线

Fig. 5 Variety curve of dissolved NH_4^+-N vs. ferrate concentration

含氮物质溶解进入液相引起氨氮浓度的上升,虽然存在高铁对氨氮的氧化去除,但生成速率大于氧化速率,氨氮浓度总体不断上升;而到了后期,随着高铁溶胞作用效率的降低,生成速率小于氧化速率,氨氮浓度逐渐下降。

从图 5 中还可以看出,初始 MLSS 越高,反应过程中氨氮的峰值就越高,而相应的投加量也更大。当 MLSS 为 $4\,300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮峰值浓度为 $40.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相应的投加量为 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.18\text{ }\mu\text{g}/\text{mg}$;而当 MLSS 为 $8\,200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12\,600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,高铁酸盐投加量 $m(\text{Fe})/m(\text{SS})$ 为 0.184、0.24、 $0.36\text{ }\mu\text{g}/\text{mg}$,释放出氨氮的浓度增加量达到一个峰值,分别为:40.1、49.8、 $70.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,然后由于高铁酸盐对氨氮的氧化作用,使氨氮的浓度呈现下降趋势。

2.3.3 不同高铁投加量下溶出 TP 的变化

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成部分,在细胞质中各种内含颗粒中也有大量的磷元素。高铁酸盐破解污泥过程中,磷随着微生物细胞的破解而释放出来,因此 TP 的变化与细胞的溶胞过程协同,其变化规律如图 6 所示。

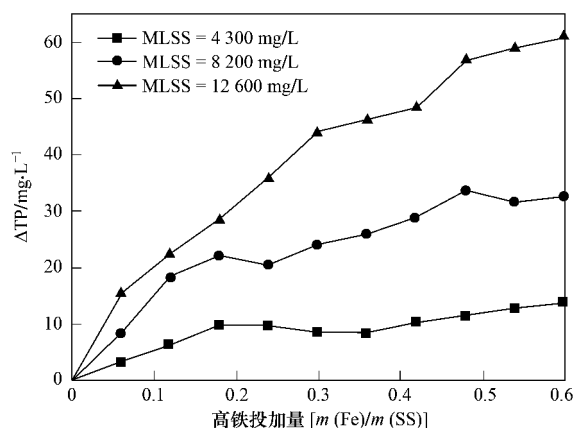


图 6 TP 浓度随高铁投加量的变化曲线

Fig. 6 Variety curve of dissolved TP vs. ferrate concentration

从图 6 中可以看出,TP 变化基本呈线性升高趋势,活性污泥初始浓度越高释放出的 TP 的浓度越高,而且,高铁对释放出的 TP 氧化性表现较弱。

3 结论

(1) 高铁酸盐是一种有效的污泥破解剂,能够有效地破坏活性污泥絮体的结构,对初始浓度为 $12\,600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性污泥,高铁投加量 $m(\text{Fe})/m(\text{SS}) = 0.40\text{ }\mu\text{g}/\text{mg}$,污泥絮体的结构基本上全部被破坏。

(2) 随高铁酸盐投加量的增加,初始浓度为 $12\,600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性污泥的 MLVSS 均呈下降趋势,并与高铁投加量呈线性相关性, $y = -4.439x + 8.3182$, $R^2 = 0.9853$ 。

(3) 对于不同初始浓度的活性污泥,随高铁投加量的增加,溶出的 SCOD、 HN_4^+-N 、Tp 均呈上升趋势,但是高铁优先氧化溶液中的 HN_4^+-N ,并且氧化速率大于氧化污泥释放 HN_4^+-N 的速率,所以溶液中 HN_4^+-N 呈现先下降,再上升,最后由于高铁对溶液中的 HN_4^+-N 的氧化作用而出现峰值。TP 的释放均为线性增加,表明高铁对溶液中的 TP 具有较弱的氧化性。

参考文献:

- [1] 傅金祥,裴丽华,许海良,等. 二氧化氯氧化污泥减量试验研究[J]. 工业安全与环保, 2008, 34(4): 11-13.
- [2] 蒋铁锋,王琳,王宝贞,等. 污泥臭氧化对 MBR 运行效能的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(5): 519-522.
- [3] 王琳,孙德栋,黄海萍. 利用臭氧氧化实现复合膜生物反应器污泥减量[J]. 中国海洋大学学报, 2006, 36(5): 799-803.
- [4] 王丽,王琳,王宝贞. 污泥臭氧减量对淹没式生物膜工艺运行效能的影响[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 36-39.
- [5] 王正,王琳,王宝贞,等. 活性污泥中臭氧传质效率的理论分析与实验研究[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1703-1709.
- [6] 赵玉鑫,尹君,王剑寒. 臭氧破解污泥效能评价指标选择与应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(8): 49-83.
- [7] 万金保,吴声东,王嵘,等. 臭氧对活性污泥性状的影响[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 233-237.
- [8] Cui R, Jahng D. Nitrogen control in AO process with recirculation of solubilized excess sludge[J]. Water Research, 2004, 38(4): 1159-1172.
- [9] Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, et al. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery[J]. Water Research, 2005, 39(S): 902-910.
- [10] Lee J W, Cha H Y, Park K Y, et al. Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season[J]. Water Research, 2005, 39(7): 1199-1204.