

# 电催化氧化/EGSB/SBR处理养牛场废水的效能研究

黄琳琳, 李姗姗, 刘峻峰, 冯玉杰

(哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 以哈尔滨市某养牛场混凝后的出水为研究对象,采用电催化氧化/EGSB/SBR工艺对其进行处理,考察了该组合工艺的处理效能。试验结果表明,电催化氧化作为预处理技术能够解除高氨氮对后续生物处理单元的抑制作用,提高生物处理的效果,在Ti/SnO<sub>2</sub>为阳极、电流密度为25 mA/cm<sup>2</sup>条件下,反应3 h后,系统对COD和TN的去除率分别为62.5%和37.3%。EGSB/SBR运行稳定后(EGSB停留时间为24 h,SBR停留时间为8 h),该生物组合工艺对养牛场废水中COD的去除率达到97.4%,出水水质达到《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)旱作的要求。该组合工艺可以有效降解养殖类废水中的污染物,实现废水的达标排放。

**关键词:** 养牛场废水; 电催化氧化; 膨胀颗粒污泥床; 序批式活性污泥反应器

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)23-0105-05

## Treatment of Dairy Cattle Wastewater by Combined Process of Electro-catalytic Oxidation/EGSB/SBR

HUANG Lin-lin, LI Shan-shan, LIU Jun-feng, FENG Yu-jie

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** The combined process of electro-catalytic oxidation/EGSB/SBR was applied to treat dairy cattle wastewater after coagulation in Harbin, and the treatment performance of the process was investigated. The electro-catalytic oxidation being used as the pretreatment process could relieve the inhibition effect of high concentration ammonia on the subsequent biological treatment units and improve the treatment efficiency. The removal rates of COD and TN were 62.5% and 37.3% after three hours of reaction under the conditions of Ti/SnO<sub>2</sub> being used as the anode and current density of 25 mA/cm<sup>2</sup>. After the stable operation of EGSB/SBR (HRTs of EGSB and SBR were 24 h and 8 h), the COD removal rate of the biological combined process reached 97.4%. Livestock wastewater could be effectively degraded by the combined process, and the effluent quality could meet the requirements of *Standards for Irrigation Water Quality* (GB 5084-2005).

**Key words:** dairy cattle wastewater; electro-catalytic oxidation; EGSB; SBR

随着国民生活水平的不断提高,养殖业呈集约化、规模化<sup>[1]</sup>发展,因此对高浓度畜禽类养殖废水

的处理愈发重要。由于高浓度的畜禽类有机废水中含有较多的病菌,若未经处理而直接排入水体或处理不达标排放,都会导致附近水体环境的恶化<sup>[2]</sup>。此外,畜禽类废水中氮、磷、钾等含量较高,若直接施用于土壤会极大抑制农作物的生长<sup>[3]</sup>。同时,该类废水还具有冲击负荷大、有机物及氨氮含量高等特点<sup>[4]</sup>,已成为继工业污染、生活污染后的第三大污染源。针对此类废水的常用处理方法为物化/生物组合工艺,混凝法、吸附法、Fenton 氧化法和电化学氧化法等均为常用的物化预处理方法<sup>[5-6]</sup>。常用的生物处理方法主要为厌氧(缺氧)/好氧生物组合工艺<sup>[7-8]</sup>,此方法克服了厌氧处理不达标、好氧处理能耗大的缺陷,具有投资少、净化效果好、综合效益高等优点。其中,厌氧处理工艺中常用的反应器是膨胀颗粒污泥床(EGSB),作为第三代厌氧反应器,它具有抗冲击能力强、占地面积小、传质性能好等优点。通常选用的好氧工艺为序批式活性污泥法(SBR),此工艺耐负荷冲击。虽然生物处理成本低且能实现能源回收,但禽畜废水高浓度的氨氮会对微生物产生毒性。因此,加强畜禽废水及其粪便的预处理,提高畜禽养殖处理效能具有重要意义。尽管有多种方法可以作为去除养殖废水中氨氮的预处理技术,但是由于电催化氧化法具有氧化能力强、无二次污染等优点,且处理效果佳,引起了相关研究者的关注<sup>[7]</sup>。

笔者采用来自于哈尔滨某奶牛养殖场的废水,该企业现有的工艺单元包括固液分离间、废水暂存池及混凝沉淀池,根据《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)旱作的要求,处理后的出水水质并未达标。因此,本试验以混凝后的废水为研究对象,采用电催化氧化/EGSB/SBR 组合工艺对其进行综合处理,并对不同试验条件下废水的处理效果进行分析,同时针对该废水水质提出切实可行的处理工艺,最终实现废水的达标排放。

## 1 材料与方 法

### 1.1 废水来源与水质

该奶牛养殖场排出的废水主要来自挤奶间地面及设备冲刷、牛舍地面冲刷等,其次是生活污水,采用混凝处理后的废水作为试验用水,具体水质如下:COD 为 14 750 mg/L, BOD<sub>5</sub> 为 5 970 mg/L, TN 为 1 200 mg/L, NH<sub>3</sub>-N 为 705 mg/L, pH 值为 7.5 ± 0.2, 电导率为 14.19 mS/cm。

### 1.2 试验装置与工艺流程

工艺流程如图 1 所示,废水经电催化氧化预处理后,进入生物处理反应器(EGSB 和 SBR)。其中 EGSB 的体积为 7.5 L, H/D = 10, 有效体积为 3.5 L, HRT = 24 h。SBR 的体积为 4.5 L, 进水、搅拌、曝气和排水均在反应器中完成。

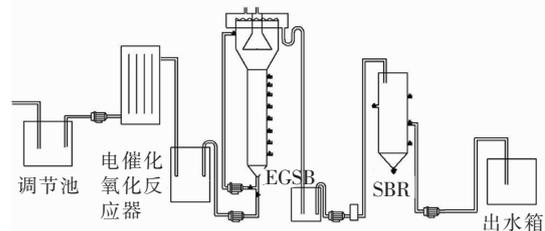


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

### 1.3 污泥接种

以二沉池排出的剩余污泥和啤酒厂消化池内的颗粒污泥作为 EGSB 反应器的接种污泥,接种量约占反应器体积的 1/3 ~ 1/2, 接种的颗粒污泥和剩余污泥的 MLVSS/MLSS 分别为 0.73 和 0.53。启动 SBR 的污泥取自污水处理厂二沉池中的剩余污泥,接种量约占 SBR 反应器体积的 1/3, 接种污泥的 MLSS 含量为 33.37 g/L, MLVSS/MLSS = 0.526, 系统内的污泥浓度为 11.12 g/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电催化预处理废水试验

#### 2.1.1 不同电极的性能比较

根据课题组前期的研究,分别选用 Ti/SnO<sub>2</sub> 和 Ti/RuO<sub>2</sub> 作为阳极(40 mm × 60 mm), 选用相同面积的不锈钢板作为阴极, 电极间距为 1 cm, 电流密度为 15 mA/cm<sup>2</sup>。不同电极对混凝后奶牛场废水中污染物的去除效果如图 2 所示。可知, 在电催化氧化反应初期( $t < 1$  h), Ti/SnO<sub>2</sub> 和 Ti/RuO<sub>2</sub> 电极对 COD 的去除率均为 30% 左右。3 h 后以 Ti/SnO<sub>2</sub> 作为阳极的电催化氧化对 COD 及 TN 的去除率较 Ti/RuO<sub>2</sub> 分别高 23% 和 17%。两种电极条件下, 出水氨氮浓度均呈现先升后降的趋势, 分析原因是由于蛋白质和尿素等含氮有机物在电催化的作用下转化为氨氮所致。Ti/SnO<sub>2</sub> 对 COD 及 TN 的去除效果显著高于 Ti/RuO<sub>2</sub> 电极, 可能是由于在电催化氧化过程中, Ti/SnO<sub>2</sub> 阳极表面生成羟基自由基等强氧化性物质, 而 Ti/RuO<sub>2</sub> 阳极主要发生析氯作用, 氯气对有机

物的氧化作用弱于羟基自由基。因此,综合考虑后选用 Ti/SnO<sub>2</sub> 电极作为阳极。

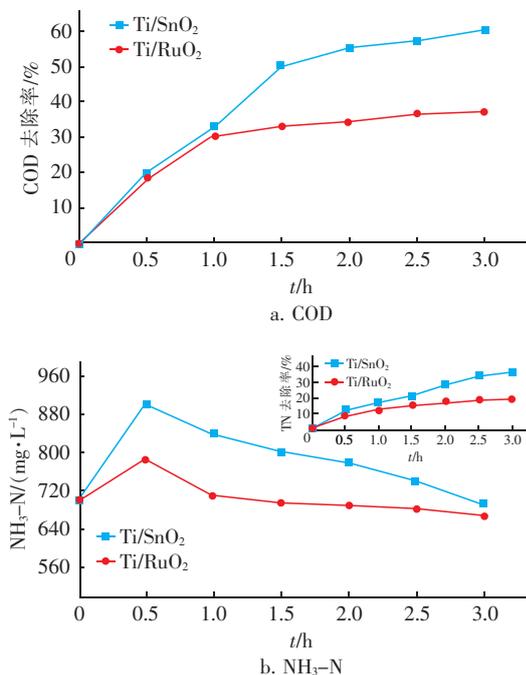


图 2 不同阳极对废水中污染物的去除效果

Fig. 2 Removal effect of pollutants by different anodes

### 2.1.2 pH 值对污染物去除效果的影响

采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 调节废水 pH 值分别为 4.9、6.0 和 9.1, 调节电流密度为 25 mA/cm<sup>2</sup>, 考察 pH 值对 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 去除率的影响。试验结果表明, 不同 pH 值条件下, COD 去除率并未呈现出明显的变化, 反应 3 h 后基本均为 58% 左右。而对 NH<sub>3</sub>-N 的去除率在碱性条件下较好(见图 3), 当 pH 值为 9.1 时, 去除率可以达到 25% 以上, 这是由于在弱碱性条件下, 氨氮主要以游离氨形态存在, 而电催化氧化法可以有效去除游离氨。

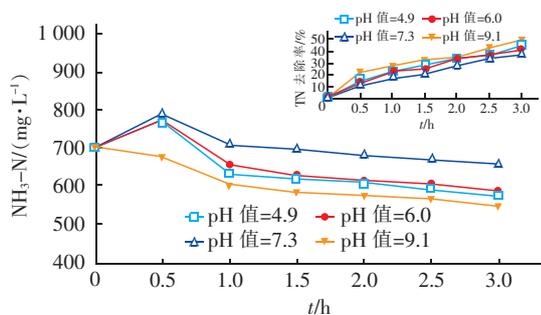


图 3 pH 值对 NH<sub>3</sub>-N 去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH on NH<sub>3</sub>-N removal rate

综合考虑奶牛场废水的实际运行情况后, 后续

试验中未改变 pH 值, 这是因为废水的 pH 值呈弱碱性, 即使将 pH 值调节至 9.1, 对 COD 的去除率也未见明显增加, 且后续生物处理的适宜 pH 值为 6.5 ~ 7.8, 还需要将 pH 值重新调节至弱碱性, 额外增加药剂成本和装置运行费用。

### 2.1.3 电流密度对污染物去除效果的影响

图 4 为电流密度对废水中污染物去除效果的影响。可以看出, 当电流密度由 10 mA/cm<sup>2</sup> 增加到 15 mA/cm<sup>2</sup> 时, 反应 3 h 后 COD 去除率由 49% 提高至 60%, 将电流密度继续增加至 25 mA/cm<sup>2</sup> 时, 反应 3 h 后, COD 去除率为 62%, 增加并不明显。可见, 适当提高电流密度能够提高 Ti/SnO<sub>2</sub> 电极对 COD 的去除率, 同时析氧副反应也随之加剧, 降低了系统的电流效率, 因此随着电流密度的增加 COD 去除率增加的趋势逐渐变缓。然而, 提高电流密度可以明显改善对氨氮和 TN 的去除效果, 当电流密度为 25 mA/cm<sup>2</sup> 时, 反应 3 h 后, 系统对氨氮和 TN 的去除率分别为 37.3%、54%。同时, 随着反应时间的增加, 出水氨氮浓度呈现先升后降的趋势, 这意味着体系内的氨氮是被持续去除的。

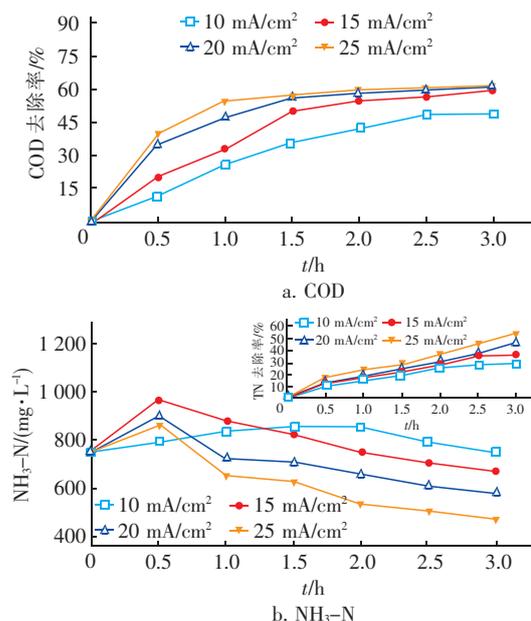


图 4 电流密度对废水中污染物去除效果的影响

Fig. 4 Effect of current density on pollutants removal

### 2.1.4 电化学预处理对 EGSB 反应器的影响

试验装置稳定运行 31 d, 表 1 为电催化氧化对 EGSB 进水水质的影响。在该段稳定运行过程中, EGSB 反应器对经过电催化氧化处理后的出水 COD 的去除率达到 89%, 较未经电催化氧化处理而直接

进入 EGSB 反应器的 COD 去除率增加了 21.2%。这主要是由于奶牛场废水中大部分的有机氮经电催化预处理后先转化为了氨氮,进而以 N<sub>2</sub> 的形式去除,废水中过高浓度的氨氮会增加游离氨含量,从而对厌氧微生物及整体系统产生明显的抑制作用<sup>[9]</sup>,影响厌氧反应器的出水水质。作为预处理技术,电催化氧化能够有效降低进入 EGSB 反应器中的氨氮和有机氮浓度,从而使 EGSB 反应器处理废水的效果得到明显改善。

表 1 电催化氧化对 EGSB 进水水质的影响

Tab. 1 Effect of electro-catalytic oxidation on influent quality of EGSB mg · L<sup>-1</sup>

项 目	未采用电催化氧化	采用电催化氧化
COD	14 500 ± 1 500	7 080 ± 180
氨氮	745 ± 50	535 ± 70
TN	1 200 ± 70	770 ± 75

## 2.2 EGSB/SBR 组合工艺连续运行效果

### 2.2.1 COD 的去除效果

EGSB/SBR 组合工艺对 COD 的去除效果如图 5 所示。可以看出,EGSB 反应器稳定运行后,平均出水 COD 为 780 mg/L,此阶段对 COD 的去除率可达 89%。SBR 反应器的出水 COD 为 187 mg/L,满足《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)旱作中对 COD 排放限值的要求。

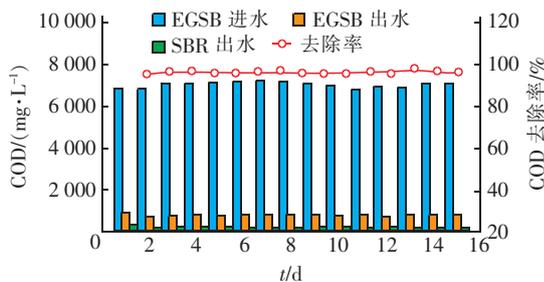


图 5 EGSB/SBR 组合工艺对 COD 的去除效果

Fig. 5 Removal effect of COD by combined process of EGSB and SBR

### 2.2.2 生物组合工艺污泥相的变化

对 EGSB 和 SBR 反应器内运行前后的污泥形态进行分析,结果如图 6 所示。从图 6(a)可以看出,EGSB 反应器内接种的颗粒污泥内部有许多以乙酸为底物的竹节状甲烷鬃菌。运行稳定后污泥中生物相的组成复杂,其中丝状和杆状产甲烷菌占有较大的比例,推测可能是由于 EGSB 反应器内不同形状的菌适应内部厌氧条件而形成的。

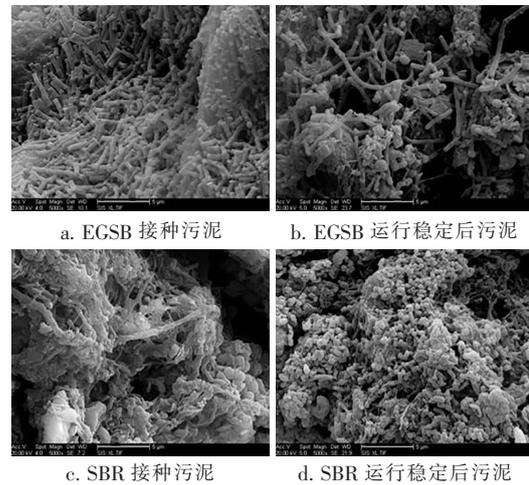


图 6 EGSB 和 SBR 反应器运行前后的污泥 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of sludge before and after operation in EGSB and SBR

从图 6(c)可以看出,SBR 反应器中接种污泥的微生物主要以丝状和杆状菌为主,并伴有少量的球状菌。运行稳定后,污泥中的微生物主要由杆状菌组成,并含有少许丝状菌,不含球菌,这种生物相的形成是微生物适应反应器内好氧环境而逐渐被驯化出来的。存在的少许丝状菌对絮体的形成发挥着包裹和缠绕作用。并且在培养过程中,好氧活性污泥逐渐凝集成大的絮体,对污染物的去除、沉降性能的提高都有促进作用。

## 2.3 电催化氧化/EGSB/SBR 工艺连续运行效果

表 2 为电催化氧化/EGSB/SBR 组合工艺稳定运行后,废水中 TOC 及可生化性的变化。

表 2 废水中 TOC 及可生化性的变化

Tab. 2 Change of TOC and biodegradability in wastewater

项 目	TOC/ (mg · L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg · L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	B/C 值
原水	3 363	14 750	5 970	0.40
电催化出水	2 148	7 080	4 600	0.65
EGSB 出水	380	780	289	0.37
SBR 出水	106	187	35	0.19

由表 2 可知,电催化氧化、EGSB 反应器和 SBR 反应器对 TOC 的去除率分别为 36.1%、82.3% 和 72.1%,说明对 TOC 的去除主要发生在 EGSB 和 SBR 两个生物反应器中。本试验中,奶牛场废水属于能被微生物利用的废水(B/C 值 = 0.40),经电催化预处理后,废水中氨氮含量明显降低,且部分难降解有机物被分解成了小分子物质,废水的可生化性明显提高。经 EGSB 反应器处理后,废水的 B/C 值

降低至 0.37,此时易降解有机物在厌氧微生物的作用下得以去除。未被降解的物质在 SBR 反应器内被好氧微生物降解,最后剩下一些难以被生物法去除的物质,此时 B/C 值降至 0.2 以下。

### 3 结论

利用电催化氧化/EGSB/SBR 组合工艺处理哈尔滨市某奶牛场混凝后的废水,获得了良好的处理效果,实现了废水的达标排放。通过对厌氧和好氧反应器内污泥生物相的分析发现,反应器内均形成了适应其内部环境的微生物菌群,这是由于电催化法消除了水中高浓度氨氮对厌氧微生物的抑制作用,进而提高了废水的可生化性。经过电催化处理后的出水中 COD 为 7 080 mg/L,经 EGSB/SBR 组合工艺处理后出水 COD 为 187 mg/L,该出水水质已经满足《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)旱作中对 COD 的要求。

### 参考文献:

- [1] Hu Y S, Kumar J L, Akintunde A O, *et al.* Effects of livestock wastewater variety and disinfectants on the performance of constructed wetlands in organic matters and nitrogen removal [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2011, 18(8):1414 - 1421.
- [2] Yetilmezsoy K, Sakar S. Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151(2/3):547 - 558.
- [3] Tamminga S. Nutrition management of dairy cows as a contribution to pollution control [J]. *Journal of Dairy Science*, 1992, 75(1):345 - 346.
- [4] 张欣. ASBR - SBR 组合工艺处理畜禽养殖场废水的研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2007.  
Zhang Xin. Study on the Efficiency of ASBR-SBR Process for the Animal Breeding Wastewater Treatment [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007 (in Chinese).
- [5] 梁文婷, 颜丽, 郝长红, 等. 氧化镁改性沸石处理猪场废水的研究 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(11):73 - 75.  
Liang Wenting, Yan Li, Hao Changhong, *et al.* Treatment of piggery wastewater by MgO modified zeolite [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(11):73 - 75 (in Chinese).
- [6] 欧阳超, 尚晓, 王欣泽, 等. 电化学氧化法去除养猪废水中氨氮的研究 [J]. *水处理技术*, 2010, 36(6):111 - 115.  
Ouyang Chao, Shang Xiao, Wang Xinze, *et al.* Study of ammonia nitrogen removal in swine wastewater by electrochemical oxidation process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(6):111 - 115 (in Chinese).
- [7] 梁进, 杨平, 李袁琴. 畜禽养殖废水处理技术探讨 [J]. *四川环境*, 2011, 30(6):139 - 143.  
Liang Jin, Yang Ping, Li Yuanqin. Study on treatment of wastewater from livestock and poultry farms [J]. *Sichuan Environment*, 2011, 30(6):139 - 143 (in Chinese).
- [8] 宋炜, 付永胜, 王磊, 等. ABR 处理猪场废水试验研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(z1):172 - 175.  
Song Wei, Fu Yongsheng, Wang Lei, *et al.* Treatment of piggery wastewater by anaerobic baffled reactor (ABR) [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2006, 25(z1):172 - 175 (in Chinese).
- [9] Borja R, Sánchez E, Weiland P. Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors [J]. *Process Biochemistry*, 1996, 5(31):477 - 483.



作者简介:黄琳琳(1989 - ),女,黑龙江齐齐哈尔人,博士研究生,主要从事电催化氧化技术方面的研究。

E-mail: huanglinlin317@163.com

收稿日期:2019 - 04 - 12