

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.03.019

聚环氧琥珀酸(PESA)对高硬度废水生物处理系统的作用

赵凯¹, 孔秀琴¹, 邢春霞¹, 邓爱云²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050; 2. 兰州市蓝星清洗有限公司, 兰州 730050)

摘要:通过在活性污泥法处理高硬度废水的实验过程中加入绿色安全型阻垢剂聚环氧琥珀酸(PESA),对于COD在100~300 mg/L, Ca²⁺浓度在110~280 mg/L的高硬度废水,研究活性污泥系统的沉降性能、COD去除率、Ca²⁺保留率、生物相变化规律以及污泥减量化效果。结果表明,加入PESA的活性污泥反应器MLSS值低于普通活性污泥反应器,明显减少了污泥中无机组分的含量、钙泥的产出量,减量化程度达到41.33%,从而达到钙质废水处理中污泥减量化的目的;COD去除率能够达到90%以上, Ca²⁺保留率达到80%以上;PESA的加入抑制了部分钙盐在活性污泥表面的沉积,保持了活性污泥的良好生物活性;系统耐高硬度水冲击负荷能力增强;

关键词:阻垢剂;高硬度;活性污泥法;污泥减量化

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)03-0121-05

Performance of Polyepoxysuccinic Acid(PESA) in the Biological Treatment of High Hardness Wastewater

Zhao Kai¹, Kong Xiuqin¹, Xing Chunxia¹, Deng Aiyun¹

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China;

2. Blue-star cleaning Co., LTD in Lanzhou, Lanzhou 730050, P. R. China)

Abstract: The settling property, COD removal rate, Ca²⁺ retention rate, variations of biofacies and the effect of sludge reduction of the high hardness wastewater of the activated sludge process by adding green and safe scale inhibitor PESA (Polyepoxysuccinic Acid) during the experiment have been studied for the COD was 100~300 mg/L, calcium concentration was 110~280 mg/L of the high hardness of wastewater. The results show that MLSS was less than the ordinary activated sludge reactor, the content of the inorganic substrate in activated sludge was significantly reduced and resulted in the decrease of calcium activated sludge putout, the reduction reached to 41.33%, The purpose of calcium wastewater treatment sludge reduction was achieved. The COD removal rate of PESA activated sludge reactor reached above 90%, the Ca²⁺ retention rate reached above 80%. PESA inhibits the sedimentation of a part of calcium salt in activated sludge surface, bioactivity was kept well, and in this concentration range, indicative microbial were able to grow and reproduce. The ability to resist impact load has been enhanced in high hardness water, sludge age extension.

Key words: scale inhibitor; high hardness; activated sludge process; sludge reduction

收稿日期: 2012-12-26

基金项目: 国家自然科学基金资助(51268034)

作者简介: 赵凯(1987-), 男, 主要从事污(废)水生物治理研究, (E-mail)452522621@qq.com。

孔秀琴(通信作者), 女, 教授, (E-mail)xqkong@yeah.net。

在化工、制药、燃料的生产过程中,产生的废水除含有高浓度的有机物外,还含有高浓度的盐类物质^[1-3]。利用活性污泥法处理高硬度废水,产生含有大量钙渣的污泥,污泥排放量巨大,同时由于钙质对生物传质的影响,造成污泥活性低、泥龄短,从而换泥频繁。例如,明胶工业废水一直是污染治理的难题^[4]。

目前,采用驯化活性污泥法处理高硬度废水的研究虽有报道,但是大多数研究者只是单纯的考虑盐度即 Cl^- 浓度对活性污泥法处理效果的影响^[5-8],而实际废水中含有的高浓度的 Ca^{2+} 与污泥活性的相互影响不可忽略^[9]。钙盐在活性污泥表面的不断沉积,会使活性污泥逐渐丧失活性,产生大量的钙质污泥,难于处理处置。阻垢剂是指具有能分散水中的难溶性无机盐、阻止或干扰难溶性无机盐在金属表面的沉淀、结垢功能,并维持金属设备有良好的传热效果的一类药剂^[10-11]。

本文主要研究绿色安全型阻垢剂聚环氧琥珀酸(PESA)^[12-13]对活性污泥法处理高硬度废水的影响,讨论在加入阻垢剂的情况下,活性污泥法能耐受的最高 Ca^{2+} 浓度,废水处理效果,同时对污泥的沉降性能,生物相变化规律以及污泥减量化效果进行了探讨。

1 材料与方 法

1.1 废水水质

废水来自某明胶厂浸酸工艺与浸灰工艺后的混合废水,其 $\text{COD} \approx 2\,500\text{ mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] \approx 1.25\text{ g/L}$,由于其 $\text{pH} > 10$,呈强碱性,不适合活性污泥中的微生物生长,所以用 50% HCl 溶液调 pH 至 8 左右,通过与自来水进行稀释配比,调整后使进水水质 COD 在 $100 \sim 300\text{ mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}]$ 在 $110 \sim 280\text{ mg/L}$ 作为进水水样。

1.2 主要测试仪器

SVI: 30 min 沉降体积比; MLSS: 重量法; COD-cr: 采用标准重铬酸钾法^[14]; $[\text{Ca}^{2+}]$ 采用标准 EDTA 法; pH 值: 使用杭州奥利龙仪器有限公司 PHS-3C 型酸度计; 溶解氧: 采用上海精密科学仪器有限公司 JPB-607A 型便携式溶解氧仪测定; 浊度: 采用 HACH 2100AN 浊度仪测定; 微生物镜检: 采用北京泰克有限公司 XSJ-HS 型电脑显微镜。

1.3 实验装置与运行参数

实验在 2L SBR 反应器中进行,其中活性污泥 400 mL。实验的一个周期为 24 h,分为 5 个阶段,即进水、曝气、沉淀、排水排泥及闲置阶段,其中曝气

时间为 22 h,沉淀 30 min 之后出水。因为要考察污泥增殖情况从而确定是否有污泥减量化效果,所以反应器在运行期间不排泥。

1.4 工艺流程图(图 1)

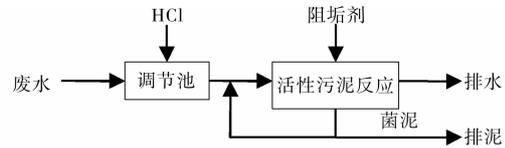


图 1 活性污泥工艺流程图

1.5 活性污泥及阻垢剂来源

1.5.1 活性污泥来源 选用兰州市安宁-七里河污水处理厂曝气池污泥作为接种液,进行闷曝培养。

1.5.2 阻垢剂来源以及投加量 阻垢剂聚环氧琥珀酸(PESA)由兰州市蓝星清洗有限公司提供。阻垢剂的投加量在驯化过程中进行了多次单因素实验,且考虑到生物反应器的适宜 pH,最终确定了阻垢剂与进水钙离子的投加比例为 $1 : 200(\text{mL}/\text{mg})$,按照这一投加比例,试验中根据进水钙离子浓度的改变调整 PESA 的投加量。

1.6 实验方法

设置 2 个 2 L 的 SBR 反应器,其中一个加入阻垢剂 PESA,另外一个不加入阻垢剂进行空白实验对照。反应器在接种活性污泥后,采用逐步变化进水 COD 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的方法,研究阻垢剂对活性污泥反应器处理废水效果、活性污泥的沉降性能、阻垢效果、生物相变化规律以及污泥减量化程度。

2 结果讨论

2.1 污泥理化性质的变化

2.1.1 污泥的形态结构的变化 当进水废水指标钙离子浓度为 101.38 mg/L , COD 为 93.95 mg/L 时,活性污泥反应器进入实验初期,2 个反应器中的活性污泥均呈灰褐色,絮体结构明显,污泥活性良好;随着 $[\text{Ca}^{2+}]$ 逐渐升高,2 个反应器中的活性污泥均由灰褐色逐渐变为黄褐色;当 Ca^{2+} 浓度逐渐升高到 280 mg/L 时,空白反应器中的活性污泥在 2~3 个周期内由黄褐色变为乳白色,而加入 PESA 的反应器中的活性污泥则没有上述现象,污泥活性保持良好,絮体结构明显。但将进水 Ca^{2+} 浓度上调至大于 280 mg/L 时,加入 PESA 的反应器也出现了污泥变白钙化的现象,分析原因是由于进水 Ca^{2+} 浓度的增大,超过了 PESA 的阻垢作用,呈过饱和状态,导致活性污泥中无机灰分骤然增多,从而使活性污泥颜色和沉降性能发生较大的变化。图 2 为加入

PESA 的反应器在进水 Ca^{2+} 浓度为 280 mg/L 临界点上下活性污泥镜检对比图片。

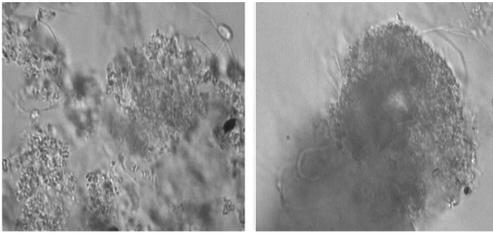


图2 PESA 反应器活性污泥镜检图片

(左图为进水 $[\text{Ca}^{2+}] < 280 \text{ mg/L}$,

右图为进水 $[\text{Ca}^{2+}] > 280 \text{ mg/L}$)

实验后期 28 d 左右,空白反应器中的活性污泥在一个周期内解体,产生大量泡沫,污泥大量流失。对比加入 PESA 的反应器,污泥出现钙化现象,但将 PESA 投加量提高到 2.0 mL 后,反应器中附着在活性污泥上的钙盐能够被 PESA 溶解到溶液中,使活性污泥恢复良好的活性,同时恢复较高的 COD 去除率。这说明 PESA 的加入使活性污泥处理系统对高硬度废水冲击负荷能力增强。

2.1.2 活性污泥中生物相的变化 在逐步提升 Ca^{2+} 浓度的过程中,活性污泥中的生物相也发生了变化,最为明显的是指示性微生物的变化,当 $[\text{Ca}^{2+}] > 280 \text{ mg/L}$,如钟虫,累枝虫,楯纤虫等指示性微生物相继死亡,丝状菌数量也在减少,最后消失,以 PESA 反应器为例(见图 3)。

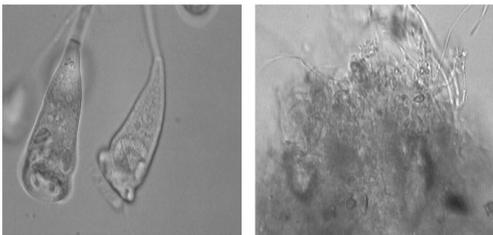


图3 PESA 反应器指示性微生物指变化

(左图为进水 $[\text{Ca}^{2+}] < 280 \text{ mg/L}$,

右图为进水 $[\text{Ca}^{2+}] > 280 \text{ mg/L}$)

2.1.3 污泥 MLSS 的变化 实验过程中,2 个反应器对应的 MLSS 值如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,随着运行天数的增加,2 个反应器中的活性污泥 MLSS 值均呈增加趋势。其中第 10~14 d,调整 Ca^{2+} 浓度为 281.7 mg/L,PESA 投加比例也相应增加到 1.4 mL 时,PESA 反应器 MLSS 下降到 5 000 mg/L,污泥损失较为严重,钙化现象也较严重,说明 PESA 与进水 Ca^{2+} 在 1 : 200(mL/mg) 的投加比例下,有一个 Ca^{2+} 适用范围,为小于 280 mg/L。

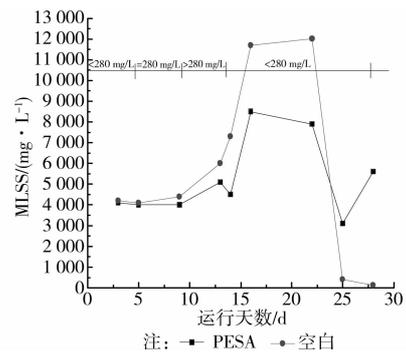


图4 PESA 与空白反应器的 MLSS 随运行天数变化

但是整个运行过程中 PESA 反应器污泥浓度一直低于空白反应器,通过计算污泥增值速率可知,2 个反应器的污泥增值速率分别为 PESA 反应器 169.23 mg/d 和空白反应器 288.46 mg/d,这说明投加 PESA 具有污泥减量化效果,减量化程度在 41.33%。

2.1.4 污泥 SVI 的变化 实验过程中,2 个反应器对应的 SVI 值如图 5 所示。

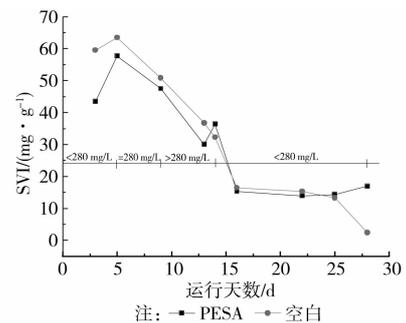


图5 PESA 与空白反应器的 SVI 随运行天数变化

从图 5 中可以看出,随着运行天数的增加,污泥的 SVI 由最初的 50 mL/g 左右逐步下降至 20 mL/g 左右,由于 Ca^{2+} 浓度的变化,SVI 总体呈下降趋势。这是由于进水中 Ca^{2+} 浓度较大,使污泥中无机组分不断增加,污泥的重量增大,使活性污泥系统具有较高的压缩性,使得 SVI 值不断减小,沉降速度加快。2 个对照反应器 SVI 变化趋势基本相似,说明 PESA 的投加不对污泥沉降效果造成影响。

2.2 处理效果的变化

2.2.1 COD 去除率的变化 实验过程中,2 个反应器对应的 COD 去除率如图 6 所示。

在第 5~14 d 的运行期内, Ca^{2+} 浓度逐步从 101.38 mg/L 增加到 396.8 mg/L,PESA 投加量按照 1 : 200 mL/mg 的比例同步提升,从 0.5 mL 提升至 2.0 mL,发现 2 个反应器的 COD 去除率均呈下降趋势,在之后第 14~22 d 运行期内,保持 PESA

投加量为 2.0 mL,逐步减低 Ca^{2+} 浓度,发现 COD 去除率又呈上升趋势。

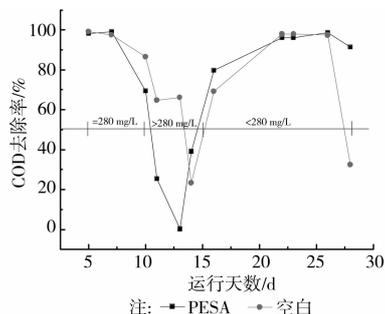


图 6 PESA 与空白反应器的 COD 去除率随运行天数变化

试验结果说明 Ca^{2+} 浓度不高于 280 mg/L 的高硬度废水在采用活性污泥法处理时,处理效果可达到 90% 以上,而 PESA 的加入对活性污泥法处理废水的去除效率没有影响。

2.2.2 Ca^{2+} 保留率的变化 将进出水的 Ca^{2+} 测定结果记录下来,计算 Ca^{2+} 保留率,表示阻垢剂的阻垢效果,公式如下:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{保留率}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{出水}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{进水}}} \times 100\%$$

实验过程中,2 个反应器对应的 Ca^{2+} 保留率如图 7 所示。

从图 7 可以看出,在第 3~14 d 的运行期内, Ca^{2+} 浓度逐步从 101.38 mg/L 增加到 396.8 mg/L,PESA 投加量按照 1:200 (mL/mg) 的比例同步提升,从 0.5 mL 提升至 2.0 mL,发现 2 个反应器的 Ca^{2+} 保留率均呈下降趋势,在之后第 14~17 d 运行期内,保持 PESA 反应器的阻垢剂的投加量为 2.0 mL,逐步减低 Ca^{2+} 浓度,发现 Ca^{2+} 保留率又呈上升趋势。

空白试验结果说明活性污泥法处理高硬度废水, Ca^{2+} 浓度为 280 mg/L 是钙盐析出的一个临界饱和点。

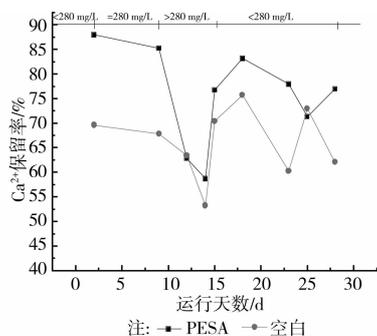


图 7 PESA 与空白反应器的 Ca^{2+} 保留率随运行天数变化

与空白反应器相比较,加入 PESA 的反应器也呈现出临界饱和点的特点,但 Ca^{2+} 保留率在整体上

要远远高于空白反应器。在进水 Ca^{2+} 浓度小于 280 mg/L 的条件时, Ca^{2+} 保留率增加了 18.32%,说明 PESA 的投加在分散钙离子沉积方面的效果是明显的。

3 结论

1) PESA 的加入具有污泥减量化的效果,减量化程度在 41.33%,并且不对污泥沉降效果造成影响。

2) Ca^{2+} 浓度不高于 280 mg/L 的高硬度废水在采用活性污泥法处理时,COD 去除率达到 90% 以上,而 PESA 的加入对活性污泥法处理废水的去除效率没有影响。

3) PESA 的加入使 Ca^{2+} 保留率比空白反应器增加 18.32%, Ca^{2+} 保留率达到 80% 以上,说明 PESA 的投加在分散钙离子沉积方面是有效的。

4) PESA 的加入使活性污泥处理系统对高硬度废水冲击负荷能力增强。

参考文献:

- [1] 张秀霞,张剑杰,单宝来.耐盐活性污泥驯化及其动力学实验研究[J].环境工程学报,2011,10:2283-2286.
Zhang X X, Zhang J J, Shan B L. Experimental study on acclimation of salt-tolerant activated sludge and its kinetics [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 10:2283-2286.
- [2] 宋晶,孙德栋,王一娜,等. SBBR 法处理高盐废水[J].大连工业大学学报,2010,29(4):281-284.
Song J, Sun D D, Wang Y N, et al. Study on the high-salt wastewater treatment by SBBR [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2010, 29(4): 281-284.
- [3] Campos J L, Mosquera-Corra A, Sanchez M, et al. Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit [J]. Water Research, 2002, 36:2555-2560.
- [4] 孔秀琴,鲁娜,邓爱云.阻垢剂在含钙活性污泥减量中的应用研究[J].水处理技术,2012,38(3):70-74.
Kong X Q, Lu N, Deng A Y. Experimental study on scale inhibitor used in sludge containing calcium reduction [J]. Journal of Technology of Water Treatment, 2012,38(3):70-74.
- [5] 王爱芳,鲍建国.高盐废水生物处理研究现状[J].环境科学与技术,2009,32(6C):209-213.
Wang A F, Bao J G. Research status of biological treatment of high salinity wastewater [J]. Journal of Environmental Science and Technology, 2009,32(6C): 209-213.
- [6] Hamoda M F, Al-Atlas I M S. Effects of high sodium

- chloride concentrations on activated sludge treatment [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1995, 31(9): 61-72.
- [7] Uygur A, Kargi F. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline waste-water in a sequencing batch reactor [J]. *Enzyme and Micro-bial Technology*, 2004, 34: 313-318.
- [8] 冯叶成, 占新民, 文湘华, 等. 活性污泥处理系统耐含盐废水冲击负荷性能[J]. *环境科学*, 2000, 21(1): 106-108.
Feng Y C, Zhan X M, Wen X H, et al. Effects of shock salinity loading on activated sludge treatment system [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2000, 21(1): 106-108.
- [9] 朱哲, 李涛, 王东升, 等. Ca(II)在活性污泥生物絮凝中的作用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(4): 612-616.
Zhu Z, Li T, Wang D S, et al. Role of Ca(II) in bioflocculation of activated sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(4): 612-616.
- [10] Zhang G C, Ge J J, Sun M Q, et al. Investigation of scale inhibition mechanisms based on the effect of scale inhibitor on calcium carbonate crystal forms [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2007, 1(5): 114-120.
- [11] Zhang B R, Zhang L, Li F T, et al. Testing the formation of Ca-phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphonate precipitates and CaCO₃ scale inhibitor in simulated cooling water [J]. *Corrosion Science*, 2010, 12(52): 3883-3890.
- [12] 熊蓉春. 绿色化学与21世纪水处理剂发展战略[J]. *环境工程*, 2000, 18(2): 22-25.
Xiong R C. Green chemistry and development strategy of the water treatment chemicals facing the twenty-first century [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 18(2): 22-25.
- [13] 熊蓉春, 魏刚, 周娣. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的合成[J]. *工业水处理*, 1999-05, 19(3): 11-13.
Xiong R C, Wei G, Zhou D. Synthesis of green scale inhibitor Polyepoxysuccinic Acid [J]. *Journal of Industrial Water Treatment*, 1999-05, 19(3): 11-13.
- [14] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

(编辑 胡玲)

(上接第50页)

- [7] 曾奔, 周福霖, 徐忠根. 隔震结构基于功率谱密度函数法的楼层反应谱分析[J]. *振动与冲击*, 2009, 28(2): 36-39.
Zen B, Zhou F L, Xu Z G. Floor response spectra analysis of base-isolated structure based on PSDF [J]. *Journal of Vibration and Shock*, 2009, 28(2): 36-39.
- [8] 李忠诚, 李忠献. 大亚湾核电站反应堆厂房楼层反应谱分析评估[J]. *核科学与工程*, 2006, 26(1): 72-78.
Li Z C, Li Z X. Re-evaluation of floor response spectra of reactor building for Daya Bay NPP [J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 2006, 26(1): 72-78.
- [9] 国巍, 李宏男, 柳国环. 非线性建筑物上的附属结构响应分析[J]. *计算力学学报*, 2010, 27(3): 476-481.
Guo W, Li H N, Liu G H. Seismic response analysis of secondary system mounted on nonlinear primary structure [J]. *Chinese Journal of Computational Mechanics*, 2010, 27(3): 476-481.
- [10] 黄连金. 非结构构件抗震性能指标及分析[D]. 上海同济大学, 2009.
- [11] Asfura A, Kiureghian A D. Floor response spectrum method for seismic analysis of multiply supported secondary systems [J]. *Earthquake Engineering and Structural Dynamics*, 1986, 14(2): 245-265.
- [12] Liu G H, Guo W, Li H N. An effective and practical method for solving an unnegligible problem inherent in the current calculation model for multi-supported seismic analysis of structures [J]. *Science China: Technological Sciences*, 2010, 53(7): 1774-1784.
- [13] 于德广. 大跨度多支撑结构多点激励反应分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [14] 林家浩, 张亚辉. 随机振动的虚拟激励法[M]. 北京: 北京科学出版社, 2004.
- [15] Igusa T, Kiureghian A D. Dynamic response of multiply supported MDOF secondary systems [J]. *Journal of Engineering Mechanics, ASCE*, 1985, 111: 20-41.
- [16] Guo W, Yu Z W, Guo Z. Fast stochastic analysis for non-proportionally damped system [J]. *Mechanics Research Communications*, 2011, 38(6): 468-470.

(编辑 胡玲)