

# 丙烯腈生产废水处理系统中活性污泥性状改善方法

田 振, 王 远, 金锡标, 张 斌

(华东理工大学 环境工程研究所, 上海 200237)

**摘 要:** 以丙烯腈生产废水为研究对象,通过间歇反应器对比了有无投加葡萄糖对污泥的沉降性、絮凝性和处理能力,以及胞外聚合物(EPS)的影响。结果表明,在进水 COD、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、TKN 和 TCN 浓度分别为 1 210、127、251 和 10 mg/L 时,投加葡萄糖系统的出水 COD 和  $\text{NH}_3 - \text{N}$  浓度分别为  $(146 \pm 19)$  和  $(7.5 \pm 3.5)$  mg/L,污泥 EPS 总量及多糖含量增加,污泥的絮凝性和稳定性得以改善;而未加葡萄糖的系统出现了污泥流失现象,出水水质恶化。

**关键词:** 丙烯腈生产废水; 葡萄糖; 活性污泥; 胞外聚合物

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2017)11 - 0097 - 05

## Improvement of Activated Sludge Characteristics in Acrylonitrile Wastewater Treatment System

TIAN Zhen, WANG Yuan, JIN Xi-biao, ZHANG Bin

(Research Institute of Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Adding glucose is the key to the improvement of the sludge characteristics and the solution to the loss of activated sludge in the treatment system of acrylonitrile wastewater. Two batch reactors were used in the experiment to simulate engineering devices and to study the impacts of glucose on the settleability, flocculation, and pollutants removal capacity of activated sludge, as well as the Extracellular Polymeric Substance (EPS). According to the results, when the concentrations of COD,  $\text{NH}_3 - \text{N}$ , TKN, and TCN in the influent were 1 210, 127, 251, and 10 mg/L, respectively, the concentrations of COD and  $\text{NH}_3 - \text{N}$  in the effluent of the system with glucose added were  $(146 \pm 19)$  and  $(7.5 \pm 3.5)$  mg/L, respectively; the content of EPS and polysaccharide in the activated sludge increased and the characteristics of sludge was improved. Meanwhile, loss of activated sludge and deterioration in effluent was observed in the system without glucose added. This indicated that adding glucose contributed to maintaining a stable bio-system with high efficiency and better flocculation of the activated sludge.

**Key words:** acrylonitrile wastewater; glucose; activated sludge; extracellular polymeric substances

丙烯腈生产废水含有丙烯腈、丙烯酸、丙烯醛、乙腈和氰化物等多种有毒有害物质,其对生化系统

中的活性污泥具有抑制和毒害作用<sup>[1,2]</sup>。这种影响使得活性污泥易出现沉降性下降、污泥膨胀等性状

退化的现象,进而导致生化系统污泥流失、无法稳定运行等一系列问题。为改善活性污泥性状,传统方法通过增设预处理过程实现对有毒有害物质的去除,进而解决其对活性污泥性状的影响。如褚兆晶等<sup>[3]</sup>采用电化学氧化法对丙烯腈生产废水进行预处理;李锋等<sup>[4]</sup>采用 Fenton 试剂预处理高浓度丙烯腈生产废水;李红莲等<sup>[5]</sup>提出用混凝沉淀/铁炭微电解的预处理工艺处理铜选药剂废水。以上处理技术都存在着预处理效果不稳定、处理费用高等缺点。

因此,笔者针对山东某石化公司丙烯腈生产废水处理工程启动过程中出现的污泥流失现象,提出了一种稳定、有效改善污泥性状的方法,实现了生化系统的成功启动与稳定运行。并对活性污泥沉降性、絮凝性、处理能力以及 EPS 含量与组成进行了分析。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 工程介绍

山东某石化公司丙烯腈生产废水排放量约为  $1\,200\text{ m}^3/\text{d}$ , COD 量为  $1.8\sim 3.0\text{ t/d}$ , 总氰化物量为  $12\sim 18\text{ kg/d}$ , TKN 量为  $0.4\sim 0.6\text{ t/d}$ 。采用 A/O 工艺对其生产废水进行处理,设计出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级排放标准。

### 1.2 试验装置

试验采用两个相同的间歇反应器(试验组和对照组,分别用 EG 和 CG 表示),规格均为  $\varnothing 100\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ ,有效容积为  $2\text{ L}$ ,如图 1 所示。

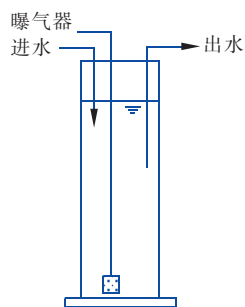


图 1 反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of reactor

### 1.3 试验方法

试验污泥取自该厂二沉池的回流污泥, MLSS 为  $4.8\sim 5.0\text{ g/L}$ ,  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}=60\%$ 。进水为丙烯腈生产废水,其中试验组每个周期额外添加  $0.06$

$\text{g}$  葡萄糖。进水中 COD、 $\text{NH}_3-\text{N}$ 、TKN 和 TCN 分别为  $1\,210$ 、 $127$ 、 $251$  和  $10\text{ mg/L}$ 。反应周期为  $12\text{ h}$ ,其中曝气  $8\text{ h}$ 、沉淀  $3.5\text{ h}$ 、换水  $0.5\text{ h}$ 。

### 1.4 分析方法

试验采用热提法<sup>[6]</sup>提取污泥中的 EPS:①取  $30\text{ mL}$  活性污泥在  $12\,000\text{ r/min}$  下离心  $20\text{ min}$ ,弃去上清液;②补充  $0.05\%$  的氯化钠溶液至原体积,用涡旋振荡器使污泥固体重新悬浮,在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  水浴下加热  $30\text{ min}$ ,然后于  $12\,000\text{ r/min}$  下离心  $20\text{ min}$ ,上清液经  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤。滤液在  $4\text{ }^\circ\text{C}$  下保存待测,分别测定滤液中的多糖、蛋白质和 DNA 的含量。其中多糖含量采用苯酚/硫酸法测定,蛋白质含量采用考马斯亮蓝法测定, DNA 含量采用二苯胺显色法测定<sup>[6]</sup>。使用荧光光度计对上述滤液进行三维荧光分析。

COD、 $\text{NH}_3-\text{N}$ 、SVI、MLSS、MLVSS 和 SS 等指标参照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工程装置启动过程

丙烯腈生产废水生物处理装置在第 1 次启动后,出水  $\text{NH}_3-\text{N}$ 、TKN 逐渐升高,第 10 天时分别为  $64.9$  和  $151\text{ mg/L}$ ,去除率分别为  $68.3\%$  和  $57.5\%$ 。第 30 天时,进、出水 TKN 分别为  $240$  和  $238\text{ mg/L}$ ,硝化作用受到抑制。污泥沉降性能逐渐变差,  $\text{SV}_{30}$  从启动初始时的  $75\%$  升至  $90\%$ ,系统 MLVSS 从启动初始时的  $7.5\text{ g/L}$  下降至  $1.3\text{ g/L}$ ,污泥大量流失,启动失败。

装置二次启动过程中采取了以下措施:①控制启动初期的进水流量和浓度,之后梯度增加,便于活性污泥适应有毒有害物质;②一次性投加  $600\text{ t}$  城市污水厂新鲜的好氧活性污泥;③每天向生物处理系统中投加  $300\text{ kg}$  葡萄糖,以维持活性污泥浓度。通过以上方法,污泥流失得以解决,系统处理效果不断提高。

装置启动成功后,每天向生物处理系统投加  $250\sim 300\text{ kg}$  葡萄糖,统计稳定运行期间  $245\text{ d}$  的数据, COD 和  $\text{NH}_3-\text{N}$  的平均容积负荷分别为  $0.22$  和  $0.049\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ,进水浓度波动很大,进水 COD、 $\text{NH}_3-\text{N}$ 、TKN 与 TCN 的浓度分别为  $509\sim 2\,527$ 、 $118\sim 410$ 、 $190\sim 516$  与  $7.43\sim 13.37\text{ mg/L}$ ,但是出水相对稳定,对应的出水浓度分别为  $(201\pm 46.8)$ 、 $(0.19\pm 0.02)$ 、 $(20.5\pm 5.5)$  与  $(0.37\pm 0.08)\text{ mg/L}$ 。

L,系统具有较强的抗冲击能力。系统 MLVSS 维持在  $4.0 \sim 5.5 \text{ g/L}$ ,  $SV_{30}$  为 78%。与第 1 次启动相比,污泥浓度高,沉降性好,因此污泥性状得以改善的关键在于投加了葡萄糖。

## 2.2 试验装置中污泥的处理能力

整个试验分为 3 个阶段,第 1 阶段为 30 d,有机负荷(不包含葡萄糖)为  $0.27 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ ;第 2 阶段为 20 d,有机负荷为  $0.32 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ ;第 3 阶段为 20 d,有机负荷为  $0.36 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。为分析投加葡萄糖对活性污泥处理能力的影响,检测了各阶段 EG 与 CG 的出水 COD 和  $\text{NH}_3 - \text{N}$ ,结果如图 2 所示。

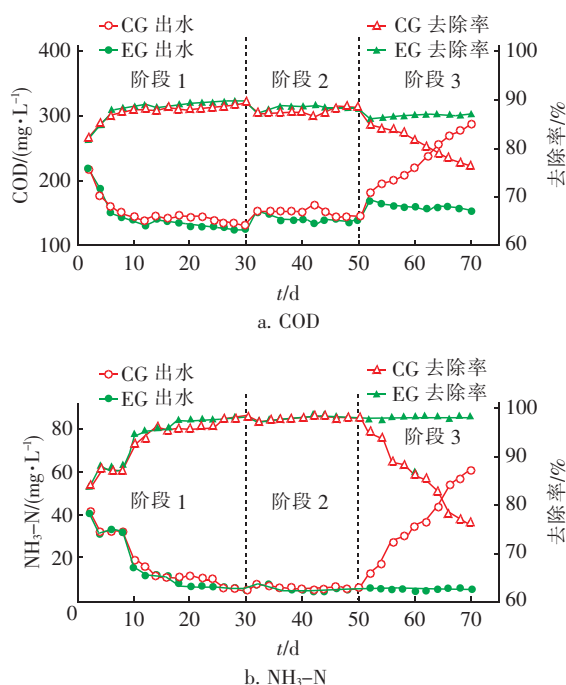


图 2 试验组和对照组活性污泥的处理能力

Fig. 2 Treatment ability of experimental group and control group

由图 2 可知,当有机负荷为  $0.27 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$  时,两系统对 COD 和  $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除率分别稳定在 89% 和 98% 左右。当有机负荷提高到  $0.32 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$  时,两系统出水 COD 和  $\text{NH}_3 - \text{N}$  都有所上升,但很快恢复正常。当有机负荷进一步提高到  $0.36 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$  时,试验组 COD 去除率由 89% 降至 86%,最后稳定在 87% 左右,  $\text{NH}_3 - \text{N}$  去除率变化不大,出水 COD 和  $\text{NH}_3 - \text{N}$  分别为  $(146 \pm 19)$  和  $(7.5 \pm 3.5) \text{ mg/L}$ ;而此阶段对照组的 COD 和  $\text{NH}_3 - \text{N}$  去除率迅速下降,在试验结束时去除率分别为 76% 和 75%, MLVSS 降至  $2.1 \text{ g/L}$ ,系统恶

化。该试验结果表明,试验组的活性污泥具有更强的处理能力,即投加葡萄糖有利于系统的稳定运行。可以认为,工程处理装置中投加葡萄糖可提高系统的处理能力。为考察各阶段活性污泥沉降性、絮凝性以及 EPS 的含量与组成,分别取各阶段最后一天的活性污泥进行分析。

## 2.3 污泥的沉降性与絮凝性

在活性污泥处理系统中,污泥的沉降性和絮凝性至关重要。若污泥松散,则沉降性差、污泥大量流失,将会严重影响系统的处理效果。用污泥沉降指数 (SVI) 和出水悬浮固体浓度 (ESS) 表征污泥的沉降性和絮凝性,图 3 为各阶段两系统的  $SV_{30}$ 、SVI 与 ESS 的情况。

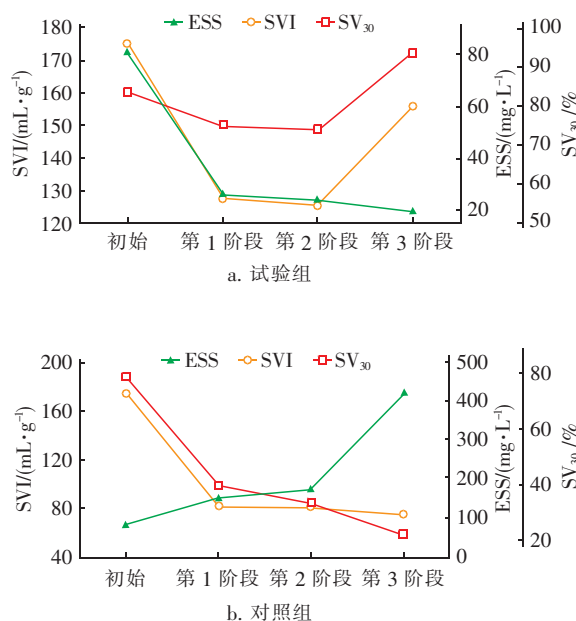


图 3 各阶段活性污泥的 SVI、 $SV_{30}$  与 ESS

Fig. 3 SVI,  $SV_{30}$  and ESS of activated sludge at each phases

由图 3 可知,随着系统有机负荷的提高,试验组污泥在第 1 和第 2 阶段  $SV_{30}$  分别为 75% 和 74%, SVI 分别为 128 和 126  $\text{mL/g}$ ,沉降性能较好;第 3 阶段  $SV_{30}$  上升为 94%, SVI 上升为 156  $\text{mL/g}$ ,污泥沉降性能变差;与此同时,试验组系统出水 ESS 一直低于 30  $\text{mg/L}$ ,污泥絮凝性能良好。对照组 3 个阶段污泥  $SV_{30}$  分别为 45%、39% 和 28%, SVI 分别为 81、80 和 74  $\text{mL/g}$ ,均比试验组低,沉降性能好;整个试验阶段对照组 ESS 由 80  $\text{mg/L}$  升至 420  $\text{mg/L}$ ,污泥絮凝性差,说明在未添加葡萄糖的情况下,随着有机负荷的提高,生化系统出现污泥流失的现象。

图4 为各阶段两系统 MLSS 与 MLVSS/MLSS 值的变化情况。

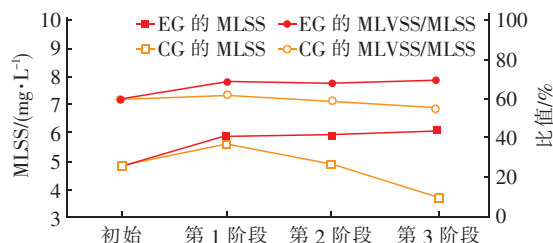


图4 各阶段活性污泥的 MLSS 与 MLVSS/MLSS 值的变化  
Fig.4 Change of MLSS and MLVSS/MLSS of activated sludge at each phases

由图4可知,试验组污泥浓度从初始时的4.8 g/L升至6.1 g/L,MLVSS/MLSS值从60%升为70%;对照组由于污泥流失,试验结束时MLSS降至3.7 g/L,MLVSS/MLSS值降至55%。

试验组与对照组相比,活性污泥的絮凝性好,污泥浓度高,但沉降性较差。随着有机负荷升高,试验组的SV<sub>30</sub>与SVI升高,但未出现污泥流失现象;对照组中,污泥大量流失。金旭东等<sup>[7]</sup>在焦化废水生化处理中投加葡萄糖,提高了微生物数量与活性。葡萄糖作为易生物降解碳源,能够为微生物的活动提供能源。投加葡萄糖提高了微生物活性,同时有助于微生物大量繁殖,因此污泥浓度高、处理能力强、絮凝性好。对照组中活性有机物质流失,无机物质所占比重升高,污泥絮体密度增大,导致SVI减小。

## 2.4 污泥的EPS分析

EPS分布在活性污泥的最外层,直接影响活性污泥的性状。其通过连接细胞和其他物质形成稳定的污泥絮体结构,为微生物提供最基本的生长条件,同时吸附有毒有害物质并阻止其渗透,从而抵抗苛刻的外界环境,以此保护活性污泥<sup>[8]</sup>。因此,对两系统中污泥的EPS含量和组成进行了分析。

### 2.4.1 EPS含量分析

各阶段EPS的含量如图5所示。可知,随着有机负荷的升高,试验组各阶段污泥EPS含量分别为16.25、17.21和20.31 mg/gVSS,含量逐渐升高。其中,多糖含量由12.85 mg/gVSS上升至17.18 mg/gVSS,蛋白质与DNA含量变化不大。随着有机负荷的升高,对照组第1~3阶段的污泥EPS含量由14.66 mg/gVSS降至10.72 mg/gVSS,多糖含量由10.83 mg/gVSS降至7.44 mg/gVSS。

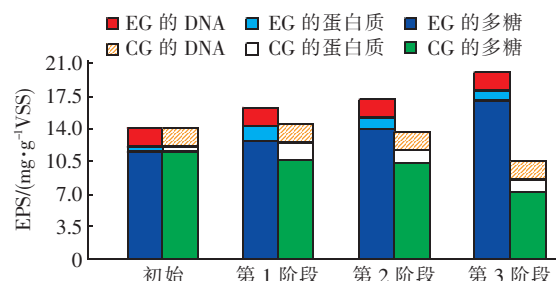


图5 各阶段的EPS含量

Fig.5 Content of EPS at each phases

根据Durmaz等的研究结果,在恶劣环境下,微生物会在胞外合成较多的多糖,以保护自身细胞免受外部环境的影响。由于本试验研究的丙烯腈生产废水中含有较多的有毒有害物质,提高负荷后,试验组污泥EPS中多糖所占比例由79%上升至85%,该变化趋势与Durmaz的研究结果一致。试验期间,试验组污泥中多糖物质较对照组多,说明加入葡萄糖有利于胞外多糖的积累。有研究认为,葡萄糖的转化是微生物合成胞外多糖的重要途径<sup>[9]</sup>。同时,试验组污泥SVI随着胞外多糖含量的增加而上升。又根据Yang等<sup>[10]</sup>的研究结果,胞外多糖中含有较多亲水基团,使得污泥含有大量的结合水,沉降性变差。对照组污泥EPS中多糖含量比试验组低,且随着负荷提高所占比例由74%下降为69%。Sponza的研究表明,多糖含量的减少易导致污泥絮凝性降低,这说明对照组中多糖含量的减少是ESS升高的一个重要原因。

本试验中,多糖/蛋白质在5.6~15.2之间变化。相关文献报道ESP中多糖/蛋白质约为0.2~5.0<sup>[11]</sup>,与本试验所得值有偏差,这可能与丙烯腈生产废水中含有大量有毒有害物质有关。

### 2.4.2 EPS三维荧光分析

培养30 d时,用EEM对两组污泥EPS组分进行分析,结果如图6所示。可以看出,光谱图中出现了酪氨酸蛋白(峰A,Ex/Em=270 nm/300 nm)、色氨酸蛋白(峰B,Ex/Em=280 nm/360 nm)及芳香族蛋白(峰C,Ex/Em=220 nm/360 nm)的荧光吸收峰<sup>[12]</sup>。对比EPS的光谱图发现,对照组污泥EPS的3个荧光峰强度均有所降低,特别是酪氨酸蛋白的吸收峰几乎消失。Luo等<sup>[12]</sup>发现酪氨酸蛋白的含量越高,污泥越稳定,酪氨酸蛋白的存在使得污泥不易解体。试验组污泥EPS的酪氨酸蛋白、色氨酸



蛋白及芳香族蛋白的荧光吸收峰强度较高,表明活性污泥具有良好的稳定性,同时也表明投加葡萄糖后活性污泥性状得到改善。

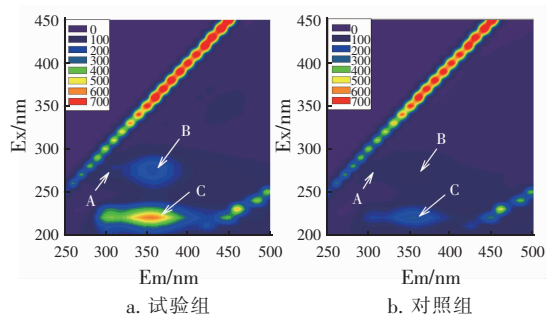


图6 第1阶段EPS三维荧光光谱

Fig. 6 3D-DEM spectra of EPS at phase 1

### 3 结论

向丙烯腈生产废水处理系统中投加葡萄糖有助于污泥胞外多糖的积累,从而提高了污泥对外界恶劣环境的抵御能力。投加葡萄糖的污泥EPS中酪氨酸蛋白、色氨酸蛋白及芳香族蛋白含量较高,有利于提高污泥的稳定性。同时投加葡萄糖有助于维持高的污泥浓度,改善了污泥的絮凝性,提高了污泥的处理能力。投加葡萄糖改善丙烯腈生产废水处理过程中的污泥问题。此方法也可以为其他有毒有害物质生物处理系统中污泥性状的改善提供借鉴。

### 参考文献:

- [1] 宿程远,李伟光,黄智,等. 蒽醌类物质经多相类芬顿预处理前后对活性污泥特性的影响[J]. 中国环境科学,2015,35(8):2351-2359.
- [2] Kim Y M, Park D, Lee D S, *et al.* Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment [J]. J Hazard Mater, 2008, 152(3):915-921.
- [3] 褚兆晶,徐婷,郭景,等. 电化学氧化处理丙烯腈废水及对可生化性的提高[J]. 生态环境学报,2010,19(8):1956-1959.
- [4] 李锋,柳艳修,宋华,等. Fenton 试剂预处理丙烯腈废水的研究[J]. 工业安全与环保,2007,33(1):21-23.
- [5] 李红莲,邱如斌,林国城,等. 物化/生化/MBR 工艺处理提铜选矿药剂废水[J]. 中国给水排水,2015,31(14):93-96.
- [6] 王盛勇. 贫营养条件下微生物代谢产物和生物多样性的研究[D]. 天津:天津大学,2009.
- [7] 金旭东,王虹珏,王旭,等. 高效生物强化工艺处理焦化废水的试验研究[J]. 环境工程,2012,30(6):19-21.
- [8] 李娟英,王肖颖,解满俊,等. 磺胺和四环素类抗生素对活性污泥性能的影响[J]. 环境工程学报,2014,8(2):573-580.
- [9] 杨义飞,包常华,周玲玲,等. 胞外聚合物的生成特性及其对污水生物处理的影响[J]. 市政技术,2006,24(6):405-408.
- [10] Yang S F, Li X Y. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on the characteristics of activated sludge under non-steady-state conditions [J]. Process Biochem, 2009, 44(1):91-96.
- [11] Jang D, Hwang Y, Shin H, *et al.* Effects of salinity on the characteristics of biomass and membrane fouling in membrane bioreactors[J]. Bioresour Technol, 2013, 141(4):50-56.
- [12] Luo J, Hao T, Wei L, *et al.* Impact of influent COD/N ratio on disintegration of aerobic granular sludge [J]. Water Res, 2014, 62(7):127-135.



作者简介:田振(1991-),男,湖北随州人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail:tianzhen1235@yeah.net

收稿日期:2016-06-02