

SBR 反应器处理番茄酱生产废水的污泥颗粒化过程

王燕杉¹, 王维红¹, 董星辽¹, 刘倩倩¹, 程利刚²

(1. 新疆农业大学 水利与土木工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830052; 2. 新疆昌源水务科学研究院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要: 针对新疆番茄酱生产废水排放量大、污染严重的现状,在 SBR 反应器中接种絮状活性污泥,研究了逐步提高 COD 浓度条件下,污泥除污性能、外观形态、微生物活性与胞外聚合物(EPS)组成的变化规律。反应器运行 38 d 后,出现了粒径为 427 ~ 502 μm 的椭球状颗粒污泥,颗粒污泥周围生物相丰富。颗粒形成后对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的平均去除率分别为 96.0%、97.3%、95.2%。培养 50 d 的颗粒污泥浓度、污泥体积指数(SVI_5)、MLVSS/MLSS、沉降速率分别达到 6.1 g/L、23.4 mL/g、93.2%、33 ~ 44 m/h。在颗粒化过程中,PN/PS 值由 1.82 增至 3.17;激光共聚焦显微镜观察显示,蛋白质均匀贯穿整个颗粒截面且增加的速度明显大于多糖; α -多糖、 β -多糖主要分布在颗粒外层,蛋白质和多糖共同构成了颗粒骨架。

关键词: 番茄酱生产废水; 好氧颗粒污泥; SBR 反应器; 胞外聚合物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)01-0025-06

Sludge Granulation in SBR Reactor for Treatment of Tomato Paste Processing Wastewater

WANG Yan-shan¹, WANG Wei-hong¹, DONG Xing-liao¹, LIU Qian-qian¹,
CHENG Li-gang²

(1. College of Hydraulic and Civil Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China;
2. Xinjiang Changyuan Water Research Institute, Urumqi 830052, China)

Abstract: A large amount of wastewater was produced during the production of tomato paste in Xinjiang, which caused serious pollution. In order to find a suitable treatment process, flocculent activated sludge was inoculated in SBR reactor, and its pollutants removal performance, appearance morphology, microbial activity and the composition of extracellular polymer substance (EPS) were studied under the condition of gradually increasing COD concentration. The results showed that ellipsoidal aerobic granular sludge (AGS) with the size of 427 ~ 502 μm appeared after 38 days of operation, and it was rich in biofacies after aerobic granulation. The average removal rates of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ were 96.0%, 97.3% and 95.2%, respectively. The sludge concentration (MLSS), sludge volume index (SVI_5), MLVSS/MLSS ratio, sedimentation rate were 6.1 g/L, 23.4 mL/g, 93.2%, 33 ~ 44 m/h after 50 days. During the granulation process, the ratio of protein to polysaccharide (PN/PS) increased from 1.82 to 3.17. Observation by confocal laser scanning microscopy revealed that protein was evenly

distributed throughout the particle cross section and increased at a significantly faster rate than polysaccharides; α -polysaccharides and β -polysaccharides were mainly distributed in the outer layer of particles, and both protein and polysaccharide constituted the framework of AGS.

Key words: tomato paste processing wastewater; aerobic granular sludge; sequencing batch reactor; extracellular polymer substance

新疆作为世界三大番茄产区之一,其番茄酱年出口量约占全球番茄酱贸易总量的30%。随着番茄酱产业的蓬勃发展,加工期间产生了大量高浓度有机废水,其带来的环境问题不容小觑。

目前番茄酱加工企业所采用的废水处理技术主要为生化法和物化+生化法。刘运鹏等^[1]采用气浮—水解酸化—CASS工艺处理番茄制品生产废水,出水COD、BOD₅、SS能够达到一级排放标准。左昌平^[2]利用ABR+活性污泥法处理番茄加工废水,出水水质可以达到污水综合排放二级标准。番茄酱生产依托的技术水平差异使废水排放出现了参差不齐的现状,为此,开发针对番茄酱加工有机废水的处理和再循环技术迫在眉睫。

好氧颗粒污泥是废水生物处理中的一项新技术,因具有沉降性能好、占地面积小、处理成本低、生物量较高等优点而极具发展潜质^[3-4]。Mishima等^[5]以城市污水作为基质,利用AUSB反应器实现了好氧活性污泥的自凝聚。冷璐等^[6]以低C/N值的城市污水为进水,在SBR反应器中接种好氧颗粒污泥,对COD、NH₄⁺-N、TP的平均去除率分别为84.84%、93.51%和85.69%。Liu等^[7]利用好氧颗粒污泥技术处理屠宰场废水,对COD、NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的去除率分别达到了95.1%、99.3%和83.5%。目前,该技术被广泛应用于制药废水^[8]、含酚有毒废水^[9]、重金属废水^[10]、饮料废水^[11]的处理中,并取得了较好的效果。但关于好氧颗粒污泥处理番茄酱生产废水的研究鲜见报道。

因此,笔者采用好氧颗粒污泥技术在SBR反应器中处理番茄酱生产废水,考察了其除污特性,以充分利用好氧颗粒污泥生物种群丰富、容积负荷大、沉降性能优良等特点,为优化系统运行和工程应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置与运行方式

试验在有机玻璃材质的SBR中进行(见图1),反应器内径为8 cm,有效高度为100 cm,有效容积

为5 L。于柱身不同高度处设置阀门,用于进水、出水及取样,排水比为60%。通过时间控制系统控制反应器自动运行,以转子流量计控制曝气量。

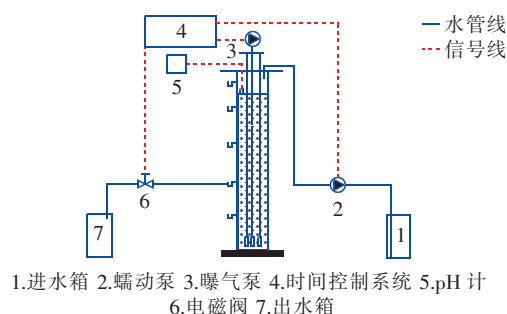


图1 SBR反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of SBR reactor

SBR工作周期为240 min(进、出水时间分别为10、2 min),室温为20~25℃,保持进水NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P浓度分别为(55±6)、(10±2) mg/L,其他运行参数见表1。

表1 SBR反应器运行参数

Tab. 1 Operation parameters of SBR reactor

阶段	天数/d	沉降/ min	曝气/ min	进水 COD/(mg · L ⁻¹)	有机负荷/ (kgCOD · kg ⁻¹ MLSS · d ⁻¹)
I	1~15	30~17	198~211	400±54	0.32
II	16~33	10~5	218~223	800±23	0.53
III	34~51	4~3	224~225	1 300±38	0.69

1.2 接种污泥与进水水质

接种污泥取自新疆昌吉回族自治州玛纳斯番茄制品分公司曝气池的活性污泥,MLSS为5.61 g/L,MLVSS为2.02 g/L,SVI₅为146.3 mL/g。

进水为人工合成番茄酱生产废水,现榨番茄作为唯一碳源,由NH₄Cl、Na₂HPO₄分别提供氮源和磷源,采用无水Na₂CO₃调节pH值至7.5~8.2,并投加适量微量元素:H₃BO₄为0.05 mg/L,ZnSO₄·7H₂O为0.11 mg/L,CoCl₂·6H₂O为0.045 mg/L,CuCl₂为0.05 mg/L,NiCl₂·6H₂O为0.05 mg/L,CaCl₂为20 mg/L,NH₄Mo₇O₂₄·4H₂O为0.05 mg/L,

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 0.05 mg/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为 0.25 mg/L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.83 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 50 mg/L。

1.3 分析项目及方法

MLSS、MLVSS、SVI、COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 等采用标准方法测定; DO 采用便携式溶氧仪测定; pH 值采用 pH 计测定; 污泥形态采用光学显微镜及数码相机进行观察; 颗粒粒径采用显微镜连接数码相机进行拍照, 用 Motic image 软件计算得到; 激光共聚焦显微镜 (CLSM) 参照 Chen 等^[12] 的方法进行染色, 颗粒染色完用冷冻切片机切片, 用激光共聚焦显微镜观察, 得到的图像通过 ZEISS 软件进行分析; 随机取 100 个颗粒污泥, 逐一投入装有 1 000 mL 去离子水的量筒中, 从颗粒接触水面开始计时, 颗粒到达量筒底部结束计时, 计算颗粒污泥的沉速。

2 结果与分析

2.1 颗粒化过程中污泥外观及生物相观察

接种絮体污泥结构松散, 呈棕黑色, 沉降性能差, 污泥面积当量直径为 15 μm 左右, 见图 2(a)。反应器运行 5 d 后污泥呈黄色, 17 d 后絮体之间相互黏连, 出现大量肉眼可见的 120 ~ 180 μm 细小颗粒物, 中心结构密实, 边缘松散, 呈大小不一的椭球状。反应器运行到第 19 天时, 微颗粒呈淡黄色, 粒径变大, 形态趋于规则, 数量明显增加, 见图 2(b)。反应器运行到第 38 天时, 颗粒呈黄色小米粒状, 表面光滑、结构密实, 粒径在 427 ~ 502 μm 之间。镜检发现, 污泥表面及周围附着大量钟虫、等枝虫, 表明水处理效果较好。

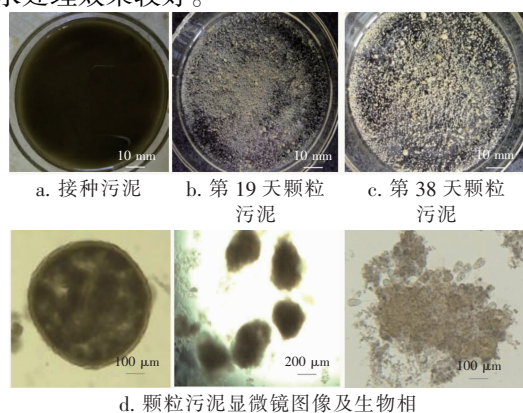


图 2 不同阶段污泥外观变化及生物相

Fig. 2 Appearance changes of sludge at different stages and biofacies

2.2 颗粒化过程中污泥特性变化

接种污泥生物活性低, 沉降性差, 在培养颗粒污泥过程中, 通过逐步提高进水 COD 浓度, 反应器内 MLSS 和 MLVSS 呈 W 形上升趋势。在污泥颗粒化过程中, 不仅形态发生了变化, 微生物活性也显著增强, MLVSS 与 MLSS 的比值由 37.4% 升至 93.2%, 与刘小鹏等^[13] 的研究结果相似。SVI₅ 和 SVI₃₀ 分别从 146、71.5 mL/g 降至 23.4 mL/g 左右, 降幅分别达 84%、67%, 表明仅需 5 min 污泥就已经沉降完全 (见图 3)。

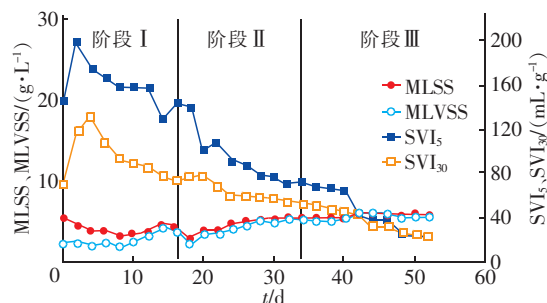


图 3 MLSS、MLVSS、SVI₅、SVI₃₀ 的变化

Fig. 3 Changes of MLSS, MLVSS, SVI₅ and SVI₃₀ with time

阶段 I, 沉降时间由 30 min 逐渐缩短至 17 min, 大量沉降性能较差的污泥被排出反应器, MLSS 降至 3.2 g/L。此后, 随着微生物不断适应及颗粒污泥的出现, MLSS 呈逐渐上升趋势且最终稳定在 6.1 g/L 左右。在阶段 II 沉降时间逐渐优化至 5 min, MLSS 突然降至 2.85 g/L, 这是由于 COD 浓度突然由 400 mg/L 升至 800 mg/L 左右, 冲击负荷及沉降时间缩短导致污泥流失严重。阶段 III 的 MLSS 保持稳定, 继续缩短沉降时间至 3 min, 以加快好氧颗粒污泥的形成及长大。

连续培养 50 d, 颗粒沉降速度集中在 33 ~ 44 m/h 之间, 约占总数的 59.6%; 小于 30 m/h 的颗粒污泥约占 6.1%。据报道, 一般活性污泥沉速为 8 ~ 10 m/h, 好氧颗粒污泥沉速在 30 ~ 70 m/h 之间, 刘小英等^[14-15] 在培养 70 d 后, 测得颗粒污泥沉降速度为 31 ~ 43 m/h。由此可见, 该颗粒污泥具有优良的沉降性能。

胞外聚合物 (EPS) 中的蛋白质 (PN) 和多糖 (PS), 对颗粒化进程以及维持颗粒污泥的稳定具有重要作用^[15]。目前, 关于 PS 与 PN 的比例对颗粒污泥形成的贡献存在较大争议。在采用番茄酱生产废水培养好氧颗粒污泥的过程中 PS 和 PN 含量的变

化见图4。

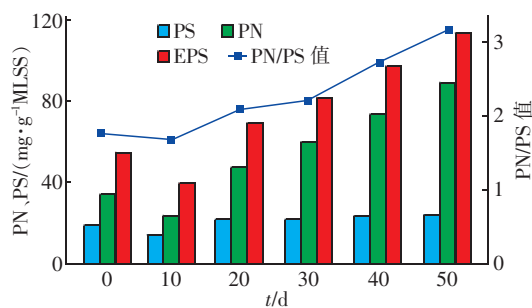


图4 PS和PN含量的变化

Fig. 4 Changes of PS and PN contents with time

接种污泥的PS和PN含量分别为19.45和35.02 mg/gMLSS,在反应器启动初期PS和PN含量均有所降低。分析认为,微生物通过自身代谢途径和可生物降解的EPS来适应环境的变化,导致污泥PS、PN含量下降。颗粒形成后,PN升高至65.23 mg/gMLSS,PS为28 mg/gMLSS,说明蛋白质的疏水特性和多聚糖的卷扫作用都对颗粒污泥的快速形成起到了促进作用,PN/PS值从初始的1.82增加至2.32,随着进水有机负荷和沉降时间的调整以及污泥颗粒化的进行,PN/PS值由2.32进一步增加至3.17。可见,PN/PS值增大,增强了细胞的疏水性,有利于细菌间的粘连,对颗粒污泥的形成和稳定起着重要作用。

2.3 颗粒化过程中对污染物的去除效果

阶段I的进水COD在400 mg/L左右,运行前期污泥处于驯化阶段,生物量低且活性差,对COD的去除效果不太理想。随着微生物逐渐适应,阶段I末期的出水COD降至38.9 mg/L,去除率由起初的66%上升至90%。阶段II的进水COD升至800 mg/L左右,污泥抗冲击负荷能力较低,致使前6 d的出水COD升至65 mg/L。此后颗粒污泥逐渐形成,耐冲击负荷能力提高,即使在阶段III提高进水COD至1300 mg/L,出水COD也稳定在43 mg/L左右,去除率维持在96.0%左右,达到国家一级A排放标准。

进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度在55~60 mg/L之间,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度呈阶梯递减,去除率则逐渐上升(见图5)。运行初期,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率不稳定,出水浓度较高。通过监测发现pH值先上升后下降,即有机物降解后氨氮才降解,因此在有机物降解完后投加 Na_2CO_3 溶液,以补充硝化过程所需要的碱

度。随着颗粒污泥的出现,且反应器内DO浓度相对较高(6 mg/L左右),有利于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除,25 d后平均出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为1.40 mg/L,平均去除率为97.3%,去除效果显著。

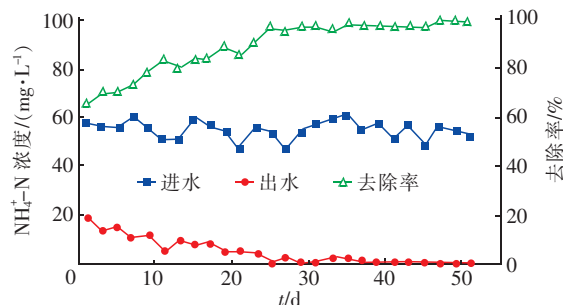


图5 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果

Fig. 5 Removal of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ at different stages

进水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度维持在10 mg/L左右,运行的前15 d对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除效果较差,平均去除率为33.1%。随着颗粒化进程的加快,聚磷菌富集,对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除率逐渐提高,运行25 d后平均去除率达95.2%(见图6)。

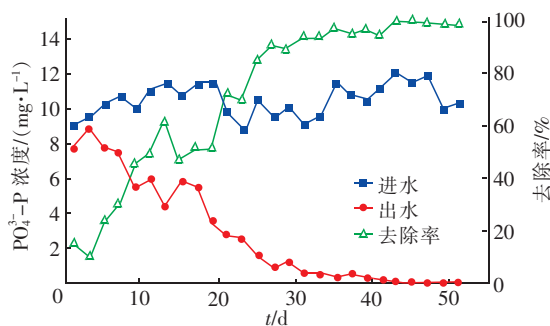


图6 对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除效果

Fig. 6 Removal of $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ at different stages

2.4 EPS的分布

EPS的多重荧光染色(见图7)显示了颗粒EPS各组分的分布情况。其中,蛋白质均匀分布在颗粒污泥的断面上,其含量高于其他几种物质,可以认为蛋白质是EPS的主要组分。高景峰等^[16]研究发现,以丙酸钠+乙酸钠和葡萄糖为基质培养的好氧颗粒污泥中,蛋白质含量高且均匀分布在EPS中,与本试验结果类似。 α -多糖、 β -多糖均匀分布在颗粒外层表面,其分布范围和数量差别不大。Adav等^[17]以苯酚为基质培养的好氧颗粒污泥中, β -多糖在颗粒内部和外部均有存在。由此可见不同基质培养的好氧颗粒污泥,其EPS的分布也有差异。

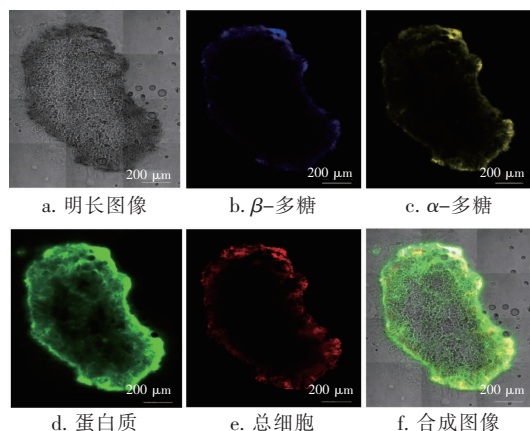


图 7 颗粒污泥的 CLSM 图像

Fig. 7 CLSM images of the aerobic granule

3 结论

① 在 SBR 反应器中以番茄酱生产废水培养好氧颗粒污泥,在第 17 天出现了 $120 \sim 180 \mu\text{m}$ 的细小微粒,38 d 时出现淡黄色、粒径为 0.5 mm 左右的颗粒污泥,且其生物相非常丰富。

② 好氧颗粒污泥对番茄酱生产废水有较强的吸附与降解性,出水 COD 稳定在 43 mg/L 左右,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的平均去除率分别为 97.3%、95.2%。

③ 颗粒沉速集中在 $33 \sim 44 \text{ m/h}$ 之间。在颗粒化过程中,PN/PS 值从 1.82 增至 3.17,细胞疏水性增强,说明蛋白质和多糖是好氧污泥颗粒化和维持自身稳定的重要物质。

④ CLSM 结果显示,蛋白质贯穿整个颗粒截面, α -多糖、 β -多糖分布在颗粒外层,构成了好氧颗粒的骨架。

参考文献:

[1] 刘运鹏,张焕楨,郝书军. 气浮-水解酸化-CASS 工艺处理番茄制品生产废水的工程应用[J]. 环境科技,2011,24(5):40-42.
Liu Yunpeng,Zhang Huanzhen,Hao Shujun. Engineering application of flotation-hydrolysis acidification-CASS process to treat tomato producing wastewater [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 24(5): 40-42 (in Chinese).
[2] 左昌平. ABR+活性污泥法在番茄废水中的应用[J]. 新疆环境保护,2010,32(4):16-19.
Zuo Changping. Application of ABR+activated sludge in tomato wastewater [J]. Environmental Protection of

Xinjiang, 2010, 32(4): 16-19 (in Chinese).
[3] Carucci A, Milia S, Cappai G, et al. A direct comparison amongst different technologies (aerobic granular sludge, SBR and MBR) for the treatment of wastewater contaminated by 4-chlorophenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/3): 1119-1125.
[4] Adav S S, Lee D J, Show K Y, et al. Aerobic granular sludge: recent advances [J]. Biotechnol Adv, 2008, 26(5): 411-423.
[5] Mishima K, Nakamura M. Self-immobilization of aerobic activated sludge—A pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment [J]. Water Sci Technol, 2014, 23: 981-990.
[6] 冷璐,信欣,鲁航,等. 同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征[J]. 环境科学, 2015, 36(11): 4180-4188.
Leng Lu, Xin Xin, Lu Hang, et al. Rapid start-up of simultaneous nitrification and denitrification coupled phosphorus removal process and its performing characteristics [J]. Environmental Science, 2015, 36(11): 4180-4188 (in Chinese).
[7] Liu Y, Kang X, Li X, et al. Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor for slaughterhouse wastewater treatment [J]. Bioresour Technol, 2015, 190: 487-491.
[8] Amorim C L, Maia A S, Mesquita R B R. Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor exposed to ofloxacin, norfloxacin and ciprofloxacin [J]. Water Res, 2014, 50(3): 101-113.
[9] Adav S S, Lee D J, Ren N Q. Biodegradation of pyridine using aerobic granules in the presence of phenol [J]. Water Res, 2007, 41(13): 2903-2910.
[10] 刘名,唐朝春,衷诚,等. 干硝化好氧颗粒污泥对 Pb^{2+} 的吸附特性与机理[J]. 环境科学研究, 2015, 28(12): 1923-1930.
Liu Ming, Tang Chaochun, Zhong Cheng, et al. Dried biomass from nitrified aerobic granular sludge for Pb^{2+} adsorption: behaviors and mechanisms [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(12): 1923-1930 (in Chinese).
[11] 侯艳红,彭党聪,王娜,等. UASB 反应器处理饮料废水污泥颗粒化过程[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2774-2779.
Hou Yanhong, Peng Dangcong, Wang Na, et al. Sludge granulation in UASB reactor for soft drink wastewater (SDW) treatment [J]. Chinese Journal of Environmental

- Engineering, 2017, 11(5): 2774 – 2779 (in Chinese).
- [12] Chen M Y, Lee D J, Tay J H. Distribution of extracellular polymeric substances in aerobic granules [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 73(6): 1463 – 1469.
- [13] 刘小鹏, 王建芳, 钱飞跃, 等. 提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3352 – 3357.
- Liu Xiaopeng, Wang Jianfang, Qian Feiyue, *et al.* Effect of increasing organic loading rate on the formation and stabilization process of aerobic granular sludge [J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3352 – 3357 (in Chinese).
- [14] 刘小英, 罗玉龙, 田中凯, 等. 颗粒污泥 A/O 系统同步脱氮除磷的研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(13): 28 – 31.
- Liu Xiaoying, Luo Yulong, Tian Zhongkai, *et al.* Aerobic granular sludge for simultaneous nitrogen and phosphorus removal in SBR reactor [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(13): 28 – 31 (in Chinese).
- [15] Frolund B, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. Water Res, 1996, 30(8): 1749 – 1758.
- [16] 高景峰, 陈冉妮, 苏凯, 等. 同步脱氮除磷好氧颗粒污泥形成与反应机制的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(4): 1021 – 1029.
- Gao Jingfeng, Chen Ranni, Su Kai, *et al.* Formation and reaction mechanism of simultaneous nitrogen and phosphorus removal by aerobic granular sludge [J]. Environmental Science, 2010, 31(4): 1021 – 1029 (in Chinese).
- [17] Adav S S, Lee D J, Tay J H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule [J]. Water Res, 2008, 42(6/7): 1644 – 1650.



作者简介: 王燕杉(1993 –), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: m15139056903@163.com

收稿日期: 2018 – 05 – 11

· 信息 ·

晋冀鲁豫4省交界城市供排水企业水质工作专题交流会在河北邯郸顺利召开

2018年12月14日, 晋冀鲁豫4省交界供排水企业在河北邯郸举办了水质工作专题交流会, 来自长治、邯郸、邢台、聊城、安阳、濮阳的7家供排水企业的100多人参加了此次会议。会议以努力提高水质检测人员的业务素质, 学习掌握供排水企业水质监测的新技术、新工艺和新产品为主要目的。

晋冀鲁豫4省交界供排水企业联谊会秘书长张建军同志首先致辞, 秘书长指出, 此次水质交流会的特点一是规格很高, 邀请到了清华大学张晓健教授和河北工程大学李思敏教授; 二是, 此次专题交流会十分贴近实际工作, 我们在保障饮用水水质方面时常会遇到各种难题和困扰, 同时我们的供水环境和条件也在不断发生着变化, 需要我们不断学习。张建军秘书长希望联谊会要继续拓展有利于工作的专题交流, 例如管网漏损、智慧水务、二次供水、营业收费、智能水表使用等等。会议期间, 张晓健教授和李思敏教授分别以“自来水臭味问题应对技术”“城市供水安全问题的探讨”为题做了精彩报告, 报告内容丰富、资料详实、实用性强, 受到与会代表的一致好评。随后, 与会人员结合各自企业的实际问题, 同两位教授进行了深入交流。此外, 交流会还邀请到了国内外水质检测方面的高水平厂家代表, 他们对自己企业的新技术、新工艺、新设备进行了展示和讲解, 受到了与会代表的高度认可, 希望这些新产品能够助力供水企业的水质检测工作上台阶、提水平。

(邯郸市自来水公司 张润平 供稿)