不同泥龄下活性污泥絮体性状的研究*

朱 哲[1,2] 李 涛[2] 王东升[2] 姚重华[1]**

(1 华东理工大学资源与环境工程学院，上海，200237；
2 中国科学院生态环境研究中心，环境水质学国家重点实验室，北京，100085)

摘 要 采用序批式反应器对不同泥龄下污泥絮体的化学性状(胞外聚合物成分及含量)、物理性状(表面电荷)、形态性状(粒度分布、分形维数)等进行了对比研究. 结果表明：泥龄对胞外聚合物总量及各组分含量的影响规律并不明显；多糖/蛋白质愈大，污泥絮体表面电负性愈强；污泥絮体的平均粒径随泥龄的延长呈逐渐减小的趋势，且粒度分布愈来愈均匀；不同泥龄下，污泥絮体形态结构亦不相同，泥龄短时，絮体表面粗糙，结构开放疏松；泥龄长时，絮体表面平滑，结构紧凑；随着泥龄的增大，絮体分形维数逐渐增加. 由于不同泥龄下所表现出的污泥絮体性状的差异，直接影响了污泥的絮凝和沉降性能.

关键词 絮体，胞外聚合物，泥龄，分形维数，粒度分布.

活性污泥的絮凝-抗絮凝过程是一个动态过程，它取决于物理、化学和生物因素. 活性污泥絮体是由不同种类微生物、有机物和无机颗粒等悬浮固体组成的聚集体，并被包埋在由胞外聚合物(EPS)形成的胶状网络里. EPS在活性污泥中的作用不可忽视，而活性污泥絮体的粒度分布和分形维数等形态性状也是影响活性污泥性能的重要参数.

本文采用序批式反应器(SBR)，研究泥龄对污泥絮体的化学性状(胞外聚合物)成分及含量)、物理性状(表面电荷)、形态性状(粒度分布、分形维数)的影响，探讨EPS同污泥絮体其它性状之间的内在联系.

1 实验部分

1.1 污泥的培养

采用四个SBR反应器，每个反应器的有效容积均为2L，空气压缩机供氧. 接种污泥取自中国科院生态环境研究中心的污水站，试验用水由可溶性淀粉配制，泥龄分别为8d，10d，15d和20d. 为了保证微生物的正常生长，在四个反应器中均按COD: N: P = 100: 5: 1的比例投加用氯化铵和磷酸二氢钾配制的营养液，其它微量元素为：$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，2.49 mg·l^{-1}；$MnSO_4 \cdot H_2O$，0.23 mg·l^{-1}；$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，0.39 mg·l^{-1}；$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，5.07 mg·l^{-1}；NaCl，0.25 mg·l^{-1}；$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$，0.44 mg·l^{-1}；$CoCl_2 \cdot 6H_2O$，0.41 mg·l^{-1}. 反应周期为12h，即进水10min，曝气10h，沉淀1h，排水10min，闲置40min，一天运行两个周期. 反应器的其它运行操作参数为：温度20℃，pH = 7.0 ± 0.2，DO = 3.0 mg·l^{-1}—4.5 mg·l^{-1}. 反应器的运行工况见表1.

1.2 EPS的提取和分析

EPS用阳离子交换树脂从活性污泥中提取，首先，将经预处理的污泥转至树脂量为80g·gVSS^{-1}的锥形瓶中，固定于摇床并在振摇频率为150r·min^{-1}下处理4h. 将处理后的污泥和树脂的混合液完全转移至离心管中，在10000r·min^{-1}于4℃离心1min，取上部清液. 在6000r·min^{-1}，4℃的条件下离心15min，所得溶液即为含EPS溶液.

反应器在运行了3—4倍污泥停留时间达到稳定状态后取样进行分析.

以EPS的主要组分多糖、蛋白质和DNA的总量表征EPS含量，即EPS = 多糖 + 蛋白质 + DNA. 其中多糖含量用蒽酮-硫酸法测定，蛋白质含量用考马斯亮蓝法测定，DNA含量用二苯胺显色法测定，

2008年2月26日收稿.

* 国家自然科学基金项目(50678068). ** 通讯联系人，E-mail: chhyao@ecust.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

提取的 EPS 浓度用 mgEPS · gVSS^{-1}表示；污泥絮体表面电位用颗粒电位仪(Zetasizer 2000，Malvern，UK)测定.

表 1　反应器运行工况

Table 1　The performance of the reactors

反应器	进水量/l · d^{-1}	进水 COD/mg · l^{-1}	平均 MLSS/mg · l^{-1}	泥龄/d
1	2	600	4500 ± 500	20
2	2	1000	4500 ± 500	15
3	2	1200	4500 ± 500	10
4	2	1500	4500 ± 500	8

1.3　污泥絮体结构的测定

絮体粒度分布用激光粒度仪(Mastersizer 2000，Malvern，UK)测定．絮体的分形维数运用光散射法和沉降法分别进行测定.

污泥样品经戊二醛-锇酸固定、乙醇梯度脱水，在临界点干燥、喷金后用扫描电镜(S-3000N，Hitachi，Japan)观察污泥的菌群形态和微观结构.

污泥沉降性能和絮凝性能分别用 SVI 和 ESS 来表征．COD，SVI，MLSS，MLVSS 和 ESS 等参数按照《水与废水监测分析方法(第四版)》测定.

2　结果与讨论

2.1　泥龄对 EPS 的影响

泥龄(SRT)对 EPS 的影响见图 1. 由图 1 可以看出，泥龄对 EPS 的影响规律并不明显．当泥龄延长到 20d 时，EPS 总量明显增多，达到约 8mg · gVSS^{-1}．不同泥龄下，EPS 各组分所占比例也不同．其中，多糖所占比例最大，基本上在 50% 左右，甚至高达 70%，其次是 DNA 和蛋白质．DNA 所占比例为 19%—46%，蛋白质所占比例为 9%—13%.

EPS 中多糖和蛋白质的含量比(记为多糖/蛋白质)见图 2. 由图 2 可知，多糖/蛋白质在 3.5—7.1 之间变化．在低泥龄下(SRT = 8d)，多糖/蛋白质最大，达到 7.1. 文献报道过的 EPS 中多糖/蛋白质约在 0.2—5[1]，与本试验所得略有偏差，这可能和进水基质不同有关.

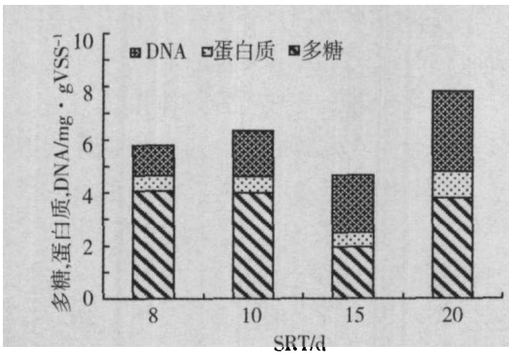


图 1　泥龄对 EPS 的影响

Fig. 1　Effect of SRT on the EPS

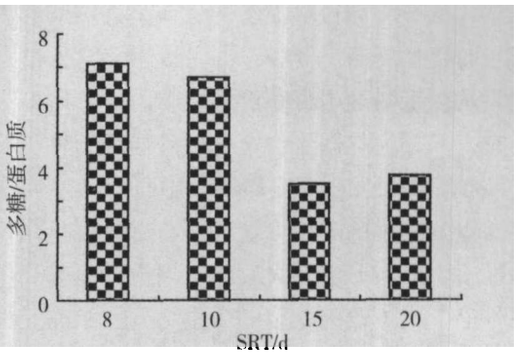


图 2　泥龄对多糖和蛋白质比例的影响

Fig. 2　Effect of SRT on the polysaccharide/protein

EPS 的数量和成分受微生物种类、生长阶段、限制性底物类型、溶解氧、离子强度、培养温度和剪切力等条件的影响．不同泥龄反应器中微生物所处的生长阶段不同．当泥龄较长时(SRT = 20d)，由于营养不足(食料比 F/M 约为 0.27 kg COD/kg MLSS · d^{-1})，内源呼吸占主导，生长速率降低，死亡微生物增加．死亡微生物的增加及细胞自溶释放出的胞内聚合物导致 EPS 增加．另外，随着泥龄的延长，DNA 和蛋白质数量的增加也证明了细胞自溶的积累．不同泥龄下多糖在 EPS 中所占的比例均为最大，这和有机底物为淀粉有关．淀粉经淀粉酶水解后产生葡萄糖，而微生物最为重要的合成多糖

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的途径是由葡萄糖转化[2]. 因此，以淀粉为底物时，微生物分泌的多糖较多，这一结果与刘燕等人的发现一致[3]. 同样，由于进水基质中缺乏可供合成蛋白质的氮源，因此，EPS 中蛋白质含量较少. 泥龄从8d 延长到15d，多糖/蛋白质明显下降，当泥龄继续延长到20d 时，多糖/蛋白质基本不变. 这可能是由于随着泥龄的延长多糖比蛋白质更容易作为碳源而被降解. 这与 Liao 等人的研究结果较为一致. 他们认为，泥龄较短时，多糖含量较多，蛋白质含量较少. 泥龄从 4d 增加到 12d 时，多糖/蛋白质减少；而当泥龄继续从 16d 增加到 20d 时，多糖/蛋白质基本保持不变[4]. 导致 EPS 中多糖/蛋白质变化的另外一个因素是不同泥龄下功能相似的微生物群落的生长速率和生理状态发生了变化.

多糖/蛋白质经常被作为表示 EPS 化学组成的一个重要参数. 这是因为多糖/蛋白质被认为是决定污泥絮体表面电位的重要因素. 图 3 为不同泥龄下活性污泥表面电位与多糖/蛋白质的关系. 由图 3 可知，多糖/蛋白质愈大，Zeta 电位值愈负. 分析原因，这与蛋白质独特的电荷特性有关. 蛋白质中含有的氨基基团带正电荷，它能中和来自羧基、磷酸基、羟基和硫酸脂基等基团的负电荷. 因此，多糖/蛋白质比 EPS 总量更能表现污泥的表面电荷. 但也有研究认为，EPS 各组分的比例同表面电荷之间并没有发现明显的相关性[5]，这表明不同的聚合物组分在以一种更复杂的方式影响着表面电荷，这需要对 EPS 成分和分子结构做更深入的剖析.

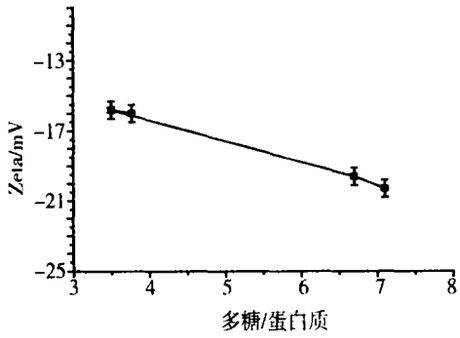


图 3 不同泥龄下活性污泥表面电位与多糖/蛋白质的关系

Fig. 3 The relationship between zeta and polysaccharide /protein at different SRTs

2.2 泥龄对污泥絮体粒度分布的影响

泥龄对污泥絮体粒度分布的影响见图 4. 本文以 d_{50}来表征污泥絮体的平均粒径. 由图 4 可知，污泥絮体的平均粒径随泥龄的延长呈逐渐减小的趋势，平均粒径范围在 97μm—170μm 之间. 并且泥龄较短时(SRT = 8，10d)，污泥絮体粒度分布较为分散. 随着泥龄的延长，粒度分布愈来愈均匀.

从微生物的生理角度看，泥龄较短时，可供微生物生长的食物较多. 当微生物絮体生长到一定程度时，部分大的微生物絮体破碎成小絮体，导致形成的絮体粒度分布较为分散. 从微生物絮体的表面特性看，泥龄短时(SRT = 8，10d)，微生物分泌的 EPS 中多糖/蛋白质较大，污泥表面所带负电荷较多，也就是说此时微生物表面含有较多可供金属离子结合的点位，从而在 EPS 与金属离子如 Ca^{2+}之间以架桥形式形成较大絮体. 当泥龄延长到 15d 和 20d 时，由于营养的贫乏，限制了微生物的生长，同时也形成了较为稳定的微生物絮体结构. 另外，在泥龄为 15d 和 20d 时，污泥表面带电量相当，但是 EPS 总量相差较大，过多的 EPS 由于空间位阻效应阻碍细胞之间进一步接触，不利于大絮体的形成，因此，泥龄为 20d 时形成的絮体较 15d 时小. Li and Ganczarczyk 也得到过与此相似的结论，认为泥龄是影响污泥絮体粒度分布的重要原因之一，较短的泥龄下可产生较大的絮体[6]. 然而也有研究发现，泥龄为 1.1d 时的絮体粒径远小于泥龄为 4.2d—17.4d 时的絮体粒径[7]. 造成差异的原因可能是所研究的泥龄范围不同. 由此可以看出，选择合适的泥龄对活性污泥工艺来说尤为重要.

2.3 泥龄对污泥絮体分形维数的影响

分别采用了光散射法和沉降法对污泥絮体的分形维数进行了测定. 从图 5 可以看出，不管采用何种方法，污泥絮体的分形维数均随泥龄的延长而增大，表明絮体的密实程度亦随泥龄的延长而增加，且用光散射法测得的分维值略大于沉降法. 文献报道的微生物絮体的分形维数一般在 1.7—2.5 之间[8]，试验测得的分维值在 1.99—2.57 之间，均在文献报道的范围内.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

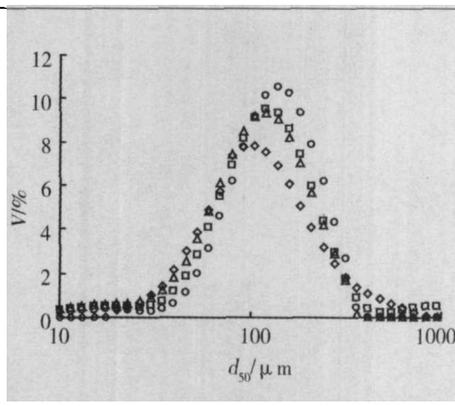


图 4　泥龄对污泥絮体粒度分布的影响

○SRT = 8d　□SRT = 10d　△SRT = 15d　◇SRT = 20d

Fig. 4　Effect of SRT on the sludge floc size distribution

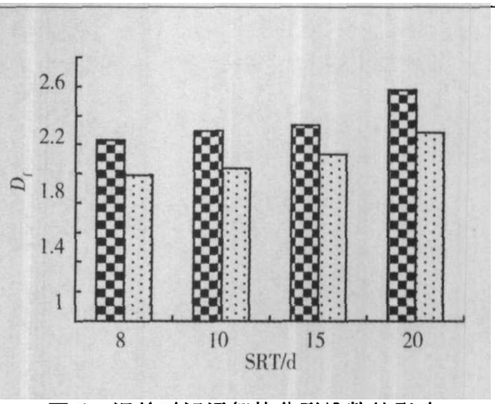


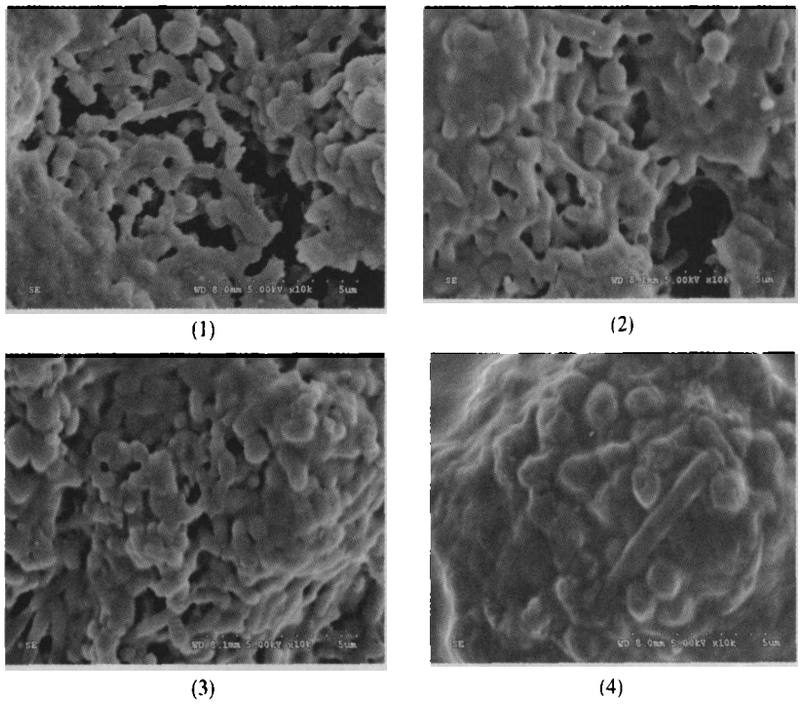
图 5　泥龄对污泥絮体分形维数的影响

▫ D_f(光散射法)　▫ D_f(沉降法)

Fig. 5　Effect of SRT on the sludge floc fractal dimension

泥龄分别为 8d，10d，15d 和 20d 的污泥絮体其扫描电镜图片见图 6. 由图 6 可见，在泥龄较短时(SRT = 8，10d)，污泥絮体的生物相主要由杆菌组成，且絮体表面粗糙，结构开放疏松；而泥龄长时(SRT = 15d，20d)，杆菌减少，球菌增多，且絮体表面平滑，结构紧凑.

从图 4 和图 5 还可以看出，当泥龄从 8d 延长到 20d 时，絮体平均粒径从 170μm 减少到 97μm. 随着絮体粒径的减少，分形维数却从 2.23 增加到 2.57(光散射法)，从 1.99 增加到 2.28(沉降法). 这说明絮体粒径的减少有助于形成更为密实的絮体结构. 这是因为小的颗粒，如分散的细菌，相对于通过生物高聚物架桥而形成的大絮体而言，有着更高的密度. 图 6 的扫描电镜照片也印证了上述观点. 另外，当泥龄为 8d 和 10d 时，EPS 中多糖和蛋白质的比例较大，多糖中羧基等负电基团的存在增大了污泥表面的亲水性，导致污泥絮体内间隙水增多，同时增大了污泥絮体表面的粗糙度.



(1)　(2)　(3)　(4)

图 6　不同泥龄下污泥絮体的扫描电镜图 (×10K)

(1) SRT = 8d; (2) SRT = 10d; (3) SRT = 15d; (4) SRT = 20d

Fig. 6　SEM images of sludge floc at different SRTs (×10K)

2.4　泥龄对污泥絮凝和沉降性能的影响

由图 7 可知，泥龄愈长，污泥的沉降性能愈好，反映在污泥的 SVI 值愈低. 在本试验中，虽然泥龄为 8d 的污泥沉降性能较差，但其 SVI 值也只有 104ml · g^{-1}，并没有发生污泥膨胀. 从图 7 还可以

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

看出，泥龄对 ESS 的影响规律并不明显，也就是说 ESS 和 SVI 之间并不存在明显的相关性.

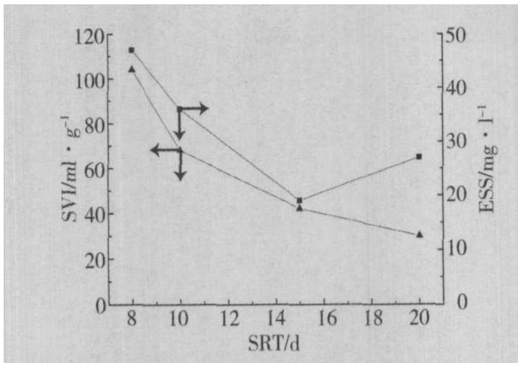


图 7 泥龄对污泥絮体絮凝和沉降性能的影响

Fig. 7 Effect of SRT on the bioflocculation and settleability

泥龄影响了污泥絮体的大小、结构、表面电荷和结合水含量，而这些性质是反映活性污泥沉降性能和絮凝能力的重要指标. 在低泥龄条件下(SRT = 8d)，微生物分泌的 EPS 中多糖比重最大，而多糖中的葡聚酸是细胞表面带电的主要成分，因此，多糖的亲水性较蛋白质强，导致 EPS 中滞留的水分增多，沉降性变差. Forster 也认为，对于不膨胀的污泥，胞外多糖的增加将造成 SVI 增大，沉降性能变差[9]. 另外，从絮体微观结构角度考虑，低泥龄下，絮体形状不规则，结构疏松，也不利于污泥沉降. 尽管如此，有关 SRT 对 SVI 的影响问题还存在较大争议[10, 11]. 因此，很难在 SRT 与 SVI 之间建立一种有效的关系来指导实践. 从实验数据还可以看出，ESS 和 SVI 之间并不存在明显的相关性. 这表明固液分离问题里的污泥沉降性能和絮凝能力是两种不同的现象，应采取不同的措施来控制这两种分离问题. 分析认为：在高泥龄条件下(SRT = 20d)，由于营养不足，污泥容易发生解絮现象，因此，会呈现出比较差的絮凝性能，即较高的 ESS，但此时由于絮体结构密实，污泥沉降性能较好，表现出较低的 SVI. 而当泥龄较短(SRT = 8d)营养充足时，微生物絮体发生分散生长，ESS 仍较高，而此时污泥絮体结构松散，不利于污泥沉降. 由此可见，泥龄过长污泥絮体容易解体，而泥龄过短则容易引起絮体破碎，这说明过长或过短的泥龄均不利于活性污泥系统的稳定运行. 在本次实验中，污泥絮凝能力发生转折(即达到最佳絮凝能力)的泥龄范围与延时曝气和传统活性污泥法的设计泥龄接近，均为 15d 左右. 污泥絮凝和沉降性能随泥龄的改变进一步说明了通过设计合理的 SRT 可使活性污泥工艺处理效率的提高成为可能.

3 结论

(1) 泥龄对 EPS 总量及各组分含量的影响规律不明显. 但可以发现，当泥龄延长到 20d 时，EPS 总量明显增多；泥龄从 8d 延长到 15d，多糖/蛋白质明显下降，而当泥龄继续延长到 20d 时，多糖/蛋白质基本不变.

(2) 多糖/蛋白质愈大，污泥絮体表面电负性愈强. 这表明污泥絮体表面电位在很大程度上由多糖/蛋白质决定，而非 EPS 总量.

(3) 污泥絮体的平均粒径随泥龄的延长呈逐渐减小的趋势，且粒度分布愈来愈均匀. 不同泥龄下，污泥絮体形态结构亦不相同. 泥龄短时，杆菌较多，絮体表面粗糙，结构开放疏松；泥龄长时，球菌增多，絮体表面平滑，结构紧凑.

(4) 泥龄愈长，污泥的沉降性能愈好；泥龄过长污泥絮体容易解体，而泥龄过短则容易引起絮体破碎，污泥絮凝能力发生转折的泥龄范围在 15d 左右；ESS 和 SVI 之间并不存在明显的相关性.

参 考 文 献

[1] 刘壮，杨造燕，田淑媛，活性污泥胞外多聚物的研究进展. 城市环境与城市生态，1999，**12** (5)：54—57

[2] 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. 市政技术，2006，**24** (6)：405—408

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[3] 刘燕，王越兴，莫华娟等，有机底物对活性污泥胞外聚合物的影响．环境化学，2004，**23**（3）：252—257

[4] Liao B Q, Allen D G, Droppo I G et al. , Surface Properties of Sludge and Their Role in Bioflocculation and Settleability. *Water Research*, 2001, **35** (2) : 339—350

[5] Wilen B M, Jin B, Lant P, The Influence of Key Chemical Constituents in Activated Sludge on Surface and Flocculating Properties. *Water Research*, 2003, **37** (9) : 2127—2139

[6] Li D H, Ganczarczyk J J, Factors Affecting Dispersion of Activated Sludge Flocs. *Water Environment Research*, 1993, **65** (3) : 258—263

[7] Andreadakis A D, Physical and Chemical Properties of Sludge. *Water Research*, 1993, **27**: 1707—1714

[8] Masse A, Sperandio M, Cabassud C, Comparison of Sludge Characteristics and Performance of a Submerged Membrane Bioreactor and an Activated Sludge Process at High Solids Retention Time. *Water Research*, 2006, **40** (12) : 2405—2415

[9] Forster C F, Activated Sludge Surfaces in Relation to the Sludge Volume Index. *Water Research*, 1971, **5** (10) : 861—870

[10] Barahona L, Eckenfelder W W, Relationship Between Organic Loading and Zone Settling Veiocity in the Activated Sludge Process. *Water Research*, 1984, **18** (1) : 91—94

[11] Chao A C, Keinath T M, Influence of Process Loading Intensity on Sludge Clarification and Thickening Characteristics. *Water Research*, 1979, **13**: 1213—1221

EFFECT OF SOLIDS RETENTION TIME ON FLOC CHARACTERISTICS

ZHU Zhe[1,2]　*LI Tao*[2]　*WANG Dong-sheng*[2]　*YAO Chong-hua*[1]

(1 Resources and Environmental Engineering Institute. East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China;
2 State Key Lab of Environmental Aquatic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

ABSTRACT

The characteristics of sludge flocs formed in sequencing batch reactor under different solids retention time (SRT), such as chemical (extracelluar polymeric substances, EPS), physical (surface charge) and morphological (floc size distribution, fractal dimension) parameters, were compared. The results showed that SRT had less effect on the content and component of EPS. Zeta potential value increased with the ratio of polysaccharide to protein; Furthermore, the mean floc size decreased with SRT. and the floc size distribution at higher SRT had a much more uniform distribution, as compared to lower SRT. Flocs examined by SEM at different SRTs showed diversity in morphology. Low SRT produced flocs with rough surface and loose structure. On the contrary, high SRT produced flocs with smooth surface and dense structure; The flocs formed by different SRTs had different characteristics, and then influenced the sludge flocculation and settling performance.

Keywords: floc, extracelluar polymeric substance, solids retention time , fractal dimension, size distribution.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net