

# 胞外聚合物对活性污泥吸附及再生的影响研究

周 健 苗利利 龙腾锐

(重庆大学城市建设与环境工程学院,重庆 400045)

**摘 要** 通过研究胞外聚合物(EPS)对活性污泥吸附及再生的影响,探讨吸附、再生机理。吸附试验表明,EPS与污泥吸附能力显著相关,随着污泥负荷的降低,EPS增加,污泥的吸附能力提高;并且有机物种类对污泥的吸附性能有显著影响,研究表明吸附机理主要是生物絮凝作用。此外,再生试验结果表明,再生能增加中负荷( $N_s = 0.3 \sim 0.5 \text{ kg BOD}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$ )污泥的吸附能力,但不能改变高负荷( $N_s = 2 \sim 3 \text{ kg BOD}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$ )污泥的吸附能力。其作用机理是再生过程可迫使中负荷污泥进入内源代谢期,使污泥中的EPS增加,絮凝活性增加,吸附能力提高,而高负荷污泥再生后EPS则无变化。同时,再生过程将使污泥的脱氢酶、OUR降低,代谢活性降低。对于高负荷污泥的再生是无效的。

**关键词** 胞外聚合物 吸附 再生 活性污泥

## A study of effect of extracellular polymeric substances on adsorption and regeneration of activated sludge

Zhou Jian Miao Lili Long Tengrui

(Faculty of Urban Construction and Environment Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045)

**Abstract** The effect of extracellular polymeric substances (EPS) on adsorption and regeneration of activated sludge was studied in this paper, and furthermore mechanisms of adsorption and regeneration were also discussed. The results of adsorption experiments indicated: EPS were distinctly correlative with adsorption capability, and with loading rate  $N_s$  reducing, EPS increased which induced the improvement of adsorption capability of activated sludge. The kind of organic affected adsorption capability of sludge remarkably. The study showed that mechanism of adsorption was biological flocculation function. Besides, the results of reclaim experiment indicated: the regeneration process could improve adsorption capability of middle loading rate sludge ( $N_s = 0.3 \sim 0.5 \text{ kg BOD}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$ ), and could not improve that of high loading rate sludge ( $N_s = 2.0 \sim 3.0 \text{ kg BOD}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$ ). The regeneration process could compelled middle loading rate sludge to enter into endogenesis metabolic phase, which induced flocculation substances EPS to increase, so flocculation activity of sludge increased, but the regeneration process made dehydrogenase and OUR of activated sludge reduce, which resulted in metabolizability activity reduces. Flocculation substances EPS in activated sludge of high loading rate were basically steady after regeneration. So the regeneration of high loading rate sludge was noneffective.

**Key words** extracellular polymeric substances; adsorption; regeneration; activated sludge

### 1 前 言

本研究是在对AB法A段机理的研究过程中提出来的,在对传统理论无法解释的A段的污泥在微氧(0.2~0.7 mg/L)、短停留时间(30 min)无再生环境的条件下,却保持着一定的吸附能力的研究过程中发现,将A段污泥取出进行长时间(2~6 h)的充氧再生并不能提高其吸附能力,并且再生过程中COD随再生时间增加而增加,并未减少,对此传统

再生理论无法解释。故有必要对污泥吸附、再生机理进行深入研究,这对提高污水的净化效能具有重要意义。

基金项目:国家自然科学基金重点项目(59838300);重庆大学骨干教师资助计划

收稿日期:2003-06-01;修订日期:2003-09-19

作者简介:周健(1964~),女,博士,副教授,主要从事水污染控制工程。E-mail:zhoujiantt@sohu.com

对于活性污泥吸附机理的研究到目前为止尚无定论,多数研究认为,污泥的吸附符合 Freundlich 吸附等温式<sup>[1]</sup>,是物理吸附;也有研究表明,污泥吸附是物理吸附与生物吸附的综合作用,底物的初期降解规律可用米-门方程描述。

本研究拟对胞外聚合物(extracellular polymeric Substance, EPS)对污泥吸附、再生机理的影响进行研究, EPS 主要来源于微生物的新陈代谢及自溶,另有部分来源于废水,其主要成分为多糖、核酸及蛋白质<sup>[2]</sup>等高分子物质。EPS 是污泥絮体的主要组成部分,占了污泥干重的 15 %<sup>[3]</sup>,它保持了污泥絮体的结构和功能的完整性,由于其直接覆盖于细胞表面,被认为是决定絮体物理化学性质和生物性质的关键物质<sup>[4]</sup>。EPS 的成分和物理性质对生物絮凝过程影响很大, Bruus 等<sup>[5]</sup>研究认为:EPS 中多糖在活性污泥的生物絮凝中起主要作用;而 Matthew 等<sup>[6]</sup>则报道, EPS 中蛋白质在活性污泥的生物絮凝中起主要作用。但尚未见有关 EPS 对污泥的吸附能力的影响以及再生过程对 EPS 影响的报道。本文作者通过对吸附、再生过程中,活性污泥的 EPS、脱氢酶、OUR、COD 及污泥吸附量的测定,对吸附、再生机理进行研究。

## 2 试验装置与方法

### 2.1 负荷对污泥吸附性能及 EPS 的影响试验

采用 4 个反应器进行平行对比试验,试验污水采用校区生活污水,分别控制其污泥负荷在 0.5、1、2 和 3 kg BOD<sub>5</sub>/kg MLSS·d,各反应器 MLSS = 2.5 g/L, DO = 2 ~ 3 mg/L;试验期间测试进出水 COD、EPS 等指标。采用离子交换树脂提取 EPS 并测定其成分多糖、DNA 和蛋白质<sup>[7]</sup>。此外,分别从不同负荷的反应器中取污泥浓缩、沉淀,取出污泥 2 L,加入 5 L 污水,混合吸附 30 min,测定吸附前、后水中的 COD,考察不同负荷污泥的吸附性能。

### 2.2 有机物种类对污泥吸附性能的影响试验

采用 5 个 1.5 L 的圆柱形反应器,分别以乙酸、葡萄糖溶液代表溶解性的有机物;奶粉、淀粉溶液代表胶体状有机物;城市污水则含有溶解态、胶态及悬浮态有机物;试验用水水质如表 2 所示。

从稳定运行的反应器中取出污泥,经充分再生、沉淀浓缩后,在每个反应器中加入 400 mL 浓缩污泥,并分别将 1000 mL 乙酸、葡萄糖、奶粉、淀粉配液及城市污水取加入各反应器混合吸附 30 min 后,从反应器中取清液,并测定 COD 及 MLSS,试验水温为

26 。

### 2.3 再生对污泥吸附性能及 EPS 的影响试验

分别从稳定运行的处理生活污水的中负荷 0.3 ~ 0.5 kg BOD<sub>5</sub>/kg MLSS·d 及高负荷 2 ~ 3 kg BOD<sub>5</sub>/kg MLSS·d 反应器中取污泥 2 L,放入 2 个 4 L 的圆柱形反应器,进行好氧再生,再生时 DO 控制在 2 ~ 3 mg/L,并在再生 0、1、2、3、4、5 和 6 h 时,取样测定 COD、SCOD、脱氢酶、OUR 和 EPS,考察污泥再生过程中污泥代谢活性及絮凝活性的变化情况;同时,在再生开始和结束时,分别取 2 L 污泥加入 5 L 污水,混合吸附 30 min,测定吸附前后水中的 COD,考察再生过程对污泥吸附性能的影响。

## 3 试验结果及分析

### 3.1 负荷对污泥吸附性能及 EPS 的影响

试验结果如表 1、图 1 和图 2 所示。

表 1 负荷对污泥吸附性能的影响试验结果

Table 1 Effect of loading rate on adsorption performance of activated sludge

项目	污泥负荷 (kg BOD <sub>5</sub> /kg MLSS·d)			
	3.6	2.6	1.2	0.5
污水 COD(mg/L)	256	256	256	256
吸附前 COD(mg/L)	144	62	36	23
吸附后 COD(mg/L)	156	117	94	73
MLSS(g/L)	3.5	3.9	4.0	3.4
W <sub>吸附</sub> (mg COD/g MLSS)	19.4	21.5	24.8	31.4

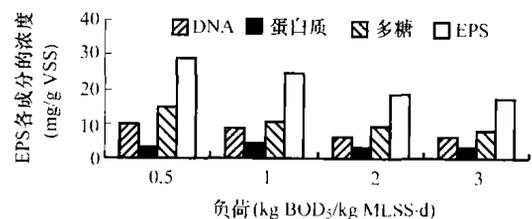


图 1 负荷对污泥 EPS 成分及含量影响

Fig. 1 Effect of loading rate on composition and content of EPS

由表 1 可知,随着污泥负荷的降低,污泥的吸附能力明显增加;由图 1 和图 2 可知,吸附量与污泥 EPS 显著相关;同时,随着污泥负荷的降低, EPS 及其中的 DNA 和多糖明显增加,蛋白质变化不明显。分析污泥吸附能力增强的主要原因是生物絮凝作用,由于 EPS 的增加,特别是多糖含量增加,可使污泥的生物絮凝能力增强,即由微生物新陈代谢及自溶产生的高分子 EPS 作为絮凝剂,对废水中悬浮和

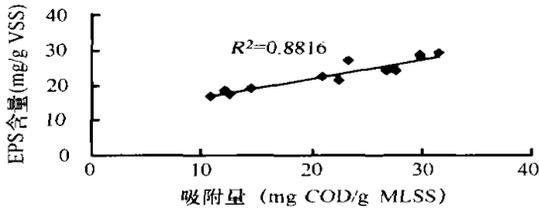


图 2 吸附量与污泥 EPS 相关性分析

Fig. 2 Correlative analysis of adsorption quantity and EPS

胶态有机物进行絮凝去除;当菌胶团的表面被以多糖为主的黏质层所覆盖时,产生生物絮凝;由图 1 可知,低负荷污泥多糖含量比高负荷污泥增加 78%;另一方面, EPS 中的多糖、蛋白质及 DNA 均为高分子聚合物,分子量 > 10 000<sup>[4]</sup>,这些高分子聚合物借助离子键、氢键和范德华力,同时吸附多个胶体颗粒,可在颗粒间产生“架桥”现象,通过絮凝作用吸附聚集污染物。EPS 反映了活性污泥的絮凝活性, EPS 越高,絮凝活性越强。

### 3.2 有机物种类对污泥的吸附性能的影响

试验结果如表 2 所示。

表 2 有机物种类对污泥吸附性能的影响试验

Table 2 Effect of the kind of organics on adsorption performance of activated sludge

项目	有机物种类				
	乙酸	葡萄糖	淀粉	奶粉	城市污水
污水原水 COD(mg/L)	309	438	360	340	312
吸附前 COD(mg/L)	12	12	18	18	20
吸附后 COD(mg/L)	240	227	2	177	121
MLSS(g/L)	3.7	4.7	3.7	4.6	3.1
$W_{\text{吸附}}$ (mg COD/g MLSS)	0	0	70	18	29

由表 2 试验结果可知,在乙酸、葡萄糖溶液与活性污泥混合后,混合液浓度下降,但扣除稀释作用影响后,实际吸附量为零,即活性污泥对乙酸、葡萄糖无吸附,说明污泥对溶解态有机物没有产生物理吸附;但对含有胶体大分子物质淀粉、奶粉溶液及城市污水则有明显的吸附,分析认为这是生物絮凝的结果,有机物种类对污泥的吸附性能有显著影响,进一步说明了活性污泥的吸附实质上是生物絮凝。

### 3.3 再生对污泥吸附性能及 EPS 的影响研究

试验结果如表 3、表 4 和图 3 ~ 图 8 所示。

表 3 和表 4 的试验结果表明,中负荷  $N_s = 0.3 \sim 0.5 \text{ kg BOD}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$  的污泥再生后,吸附能力增加;而高负荷  $N_s = 2 \sim 3 \text{ kg BOD}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$  的污

泥再生后,吸附能力不变。

表 3 中负荷污泥再生试验结果

Table 3 Experimental result of the regeneration of activated sludge in middle loading rate

项目	再生前	再生后
污水 COD( mg/L)	427	427
吸附前 COD( mg/L)	40	78
吸附后 COD( mg/L)	220	175
MLSS(g/L)	3.21	3.21
吸附量(扣除稀释)	30.04	47.44
$W_{\text{吸附}}$ (mg COD/g MLSS)		

表 4 高负荷污泥再生试验结果

Table 4 Experimental result of the regeneration of activated sludge in high loading rate

项目	再生前	再生后
污水 COD( mg/L)	786	786
吸附前 COD( mg/L)	241	471
吸附后 COD( mg/L)	330	398
MLSS( g/L)	2.4	2.4
吸附量(扣除稀释)	124.86	123.75
$W_{\text{吸附}}$ (mg COD/g MLSS)		

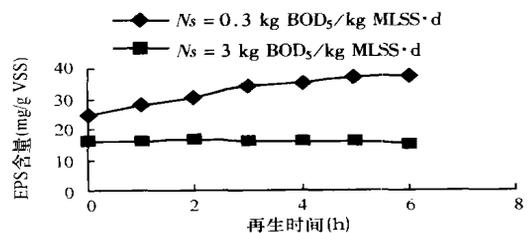


图 3 污泥再生过程中 EPS 变化曲线

Fig. 3 Curve of EPS change in the regeneration of activated sludge

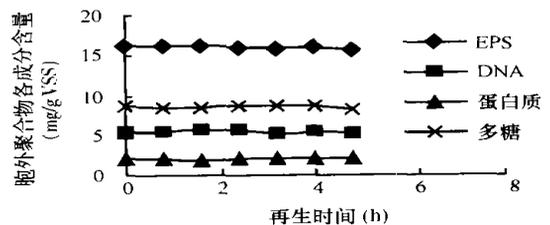


图 4 高负荷污泥再生过程中 EPS 成分变化曲线

Fig. 4 Curve of EPS composition change in the regeneration of activated sludge in high loading rate

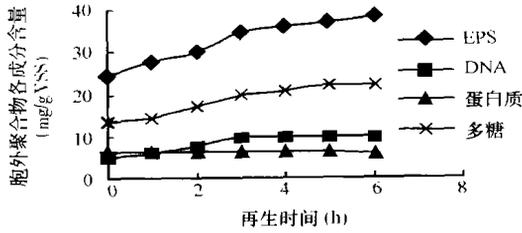


图5 中负荷污泥再生中 EPS 成分变化曲线

Fig. 5 Curve of EPS composition change in the regeneration of activated sludge in middle loading rate

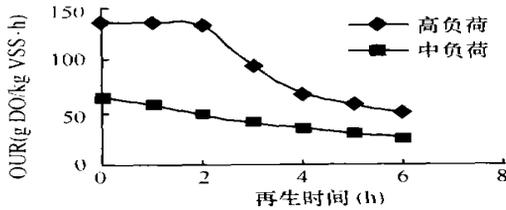


图6 污泥再生过程 OUR 变化曲线

Fig. 6 Curve of OUR change in the regeneration of activated sludge

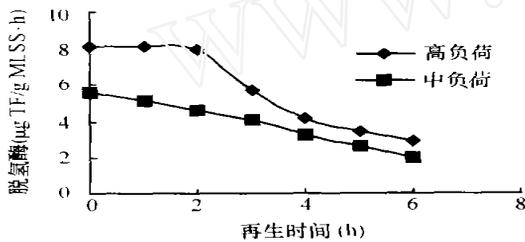


图7 污泥再生过程中脱氢酶变化曲线

Fig. 7 Curve of dehydrogenase change in the regeneration of activated sludge

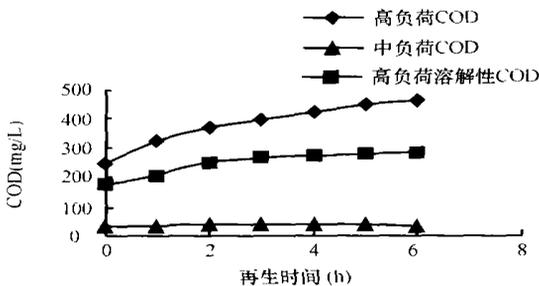


图8 污泥再生过程中 COD 变化曲线

Fig. 8 Curve of COD change in the regeneration of activated sludge

其原因分析如下:一方面对于高负荷污泥,由图3、图4、图6和图7可知,随着污泥再生时间由0h增加至6h,污泥中EPS及其中DNA、蛋白质和多糖

含量等基本不变,同时,污泥中脱氢酶含量和OUR前2h基本不变,后4h下降65%左右;高负荷污泥再生前后EPS不变,污泥的絮凝活性无变化是再生后吸附能力不能提高的根本原因。由图8可知,随着污泥再生时间增加,高负荷污泥溶液中有有机物和溶解性有机物浓度逐渐增加,并没有随再生时间增加而减少,这是由于通过再生,大量吸附絮凝于高负荷污泥中的胶态、悬浮态有机物经水解转化为溶解于水的小分子有机物释放至溶液中造成的;由于污泥中的EPS一般来源微生物分泌自溶及进水带入,特别是微生物在饥饿状态下,将通过分泌和自溶产生大量EPS<sup>[8]</sup>;然而,在高负荷污泥再生过程中,COD浓度高,微生物处于基质充足的环境中,其生长状态没有发生根本性的变化,不会影响细菌分泌EPS,并且由于营养物质充足,也无细菌自溶增加而释放出EPS的可能,由图4可知,EPS在数量和成分上较稳定,没有明显变化,也证明了这点。高负荷污泥再生后,吸附能力不变;同时,代谢活性也随再生而降低,故对于高负荷污泥进行再生是无意义的。

另一方面,由图3、图5、图6和图7可知,随着污泥再生时间增加,中负荷污泥中EPS及其中DNA、蛋白质和多糖含量等逐渐增加,EPS比再生前增加56%,其中多糖含量增加65%、DNA增加103%、蛋白质基本无变化;同时,由图8可知,随着污泥再生时间由0h增加至6h,中负荷污泥溶液中的COD基本不变,吸附絮凝于中负荷污泥中的胶态、悬浮态有机物已基本被代谢稳定;中负荷污泥的再生可使污泥中残留的基质消耗尽,并迫使微生物进入内源呼吸期,微生物在饥饿状态下,将通过分泌和自溶产生大量EPS,有关研究表明<sup>[8]</sup>,饥饿状态的微生物产生的EPS不仅在数量上增加,而且成分也发生了变化,产生了絮凝性能强的大分子长链多糖;由图5可知,中负荷污泥再生后主要增加了多糖成分,这是再生后污泥吸附能力的增强的主要原因。同时,由图7可知,虽然随再生时间增加,脱氢酶含量和OUR逐渐降低,污泥的代谢活性下降,但由于絮凝活性的增强,故对中负荷污泥的再生是有效的。

根据上述试验结果,可以解释AB法A段活性污泥不需要再生,具有一定吸附能力的原因是:A段污泥吸附的主要作用机理是生物絮凝,微生物通过分泌产生EPS,同时进水带入部分EPS,以维持A段污泥的生物絮凝,而使污泥吸附能力保持不变。但

(下转第55页)

析结果差异不大。而表 2 的结果显示,尽管加入掩蔽剂的 Ferron 比色液的性质不稳定,在 1 个月的考察时间里,其内部结构可能一直在发生变化,但对形态分析结果影响并不大,一般在该方法的允许误差之内。这可能是由于发生结构变化的那部分 Ferron 在 366 nm 的吸光度很小,对于其余 Ferron 与 Al 的络合反应几乎没有影响,只是使最后所测的吸光度值整体偏高些。也就是说,铝浓度与吸光度的线性关系一直存在,只是相同的铝浓度所对应的吸光度变大了。因此,每次形态分析都作 Al 标准曲线,消除了 Ferron 比色液自身变化所带来的影响,使得形态分析结果比较稳定。所以对于工业 PACl 来说,这种经过改进的 Ferron 逐时络合比色法是一种较为简单、快捷和经济的测量方法。

#### 4 结 论

(1) 由于盐酸羟胺的氧化还原作用,加有掩蔽剂的 Ferron 比色液的扫描曲线随时间呈现降低趋势,同时导致用其所测的 Al 标液的吸光度值随时间略

微偏高。

(2) 在 1 个月内,加有掩蔽剂的 Ferron 比色液的不稳定性对形态分析结果几乎没有影响。对工业 PACl 来说,这种改进的 Al-Ferron 逐时络合比色法可以说是一种快捷、经济和灵敏度较高的形态分析方法。

#### 参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9(3): 1~12
- [2] O. Melia C. R. Coagulation in Waste Water Treatment, Ives K.J. ed. In: the Scientific Basic of Flocculation, 1970
- [3] Smith R. W. Reactions among equilibrium and non-equilibrium aqueous species of aluminum hydroxyl complexes. Adv. Chem. Ser., 1971, 106: 250
- [4] Akitt, J. W., Multinuclear studies of aluminum compounds, Prog. NMR Spectrosc., 1989, 21: 1
- [5] 王东升, 汤鸿霄, 曹福苍. 激光光散射在混凝研究中的应用评述. 环境科学进展, 1997, 5(5): 36~45
- [6] 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝的水解聚合形态分析方法研究. 环境化学, 1993, 12(5): 373~378

(上接第 24 页)

在低负荷活性污泥系统中,由于 EPS 高于 A 段,其污泥吸附能力强于 A 段。

#### 4 结 论

(1) EPS 与污泥吸附能力显著相关,随着污泥负荷的降低, EPS 增加,污泥的吸附能力增强。

(2) 有机物种类对污泥的吸附性能有显著影响,说明活性污泥的吸附机理主要是生物絮凝作用。

(3) 再生能增加中负荷污泥的吸附能力,但不能改变高负荷污泥的吸附能力;其作用机理是再生过程可以迫使中负荷污泥进入内源代谢期,使污泥中的 EPS 增加,絮凝活性增加,吸附能力提高;而高负荷污泥再生后 EPS 则无变化。同时,再生过程将使污泥的脱氢酶、OUR 降低,代谢活性降低。对高负荷污泥的再生是无效的。

#### 参 考 文 献

- [1] 张自杰,周帆. 活性污泥生物学与反应动力学. 北京:中

国环境科学出版社, 1989

- [2] Melanie J. Brown and J. N. Lester. Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. Wat. Res., 1979, 13: 817~837
- [3] V. Urbain et al. Bioflocculation in activated sludge: An analytical approach. Wat. Res., 1993, 27(5): 829~838
- [4] J. W. Morgan, et al. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. Wat. Res., 1990, 24(6): 743~753
- [5] Bruus J. H., et al. On the stability of activated sludge flocs with implication to dewatering. Water Res., 1992, 26: 1597~1604
- [6] Matthew J. Higgins, et al. Characterization of extracellular protein and its role in bioflocculation. Environmental Engineering, 1997, 5: 479~484
- [7] Bo Frolund. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. Water Res., 1996, 30(8): 1749~1758
- [8] M. F. Dignac, et al. Chemical description of extracellular polymers: Implications on activated sludge floc structure. Wat. Sci. Tech., 1998, 38(9): 45~53