文章编号: 0253-374X(2021)09-1226-08

# NaClO/Fe<sup>2+</sup>强化含藻污泥脱水性能与机理研究

唐玉霖<sup>1,2</sup>, 吴梦怡<sup>1,2</sup>, 孙天晓<sup>1,2</sup>, 王 慕<sup>3</sup>, 张 是<sup>3</sup>, 王 远<sup>3</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092;2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092;3. 无锡市政公用环境检测研究院有限公司,江苏 无锡 214101)

**摘要**:次氯酸钠强化二价铁盐混凝能够有效提升含藻污泥的脱水性能与效果。当NaClO质量浓度为1.5~2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,含藻污泥的脱水性能达到最佳。过量NaClO的氧化作用使得藻细胞完整性受损,胞内物质外溢,阻碍了细胞间水分的释放,导致脱水性能下降。Fe<sup>2+</sup>被NaClO氧化后原位生成Fe<sup>3+</sup>,继而形成Fe(OH)<sub>3</sub>,强化了高藻水的混凝效果;NaClO使得部分亲水性胞外聚合物降解,其中蛋白质和多糖等组分含量降低,有利于藻细胞间水分释放,从而提高了含藻污泥的脱水性能。此外,NaClO强化二价铁盐混凝对溶解性有机物的去除率由74%上升至90%,腐殖质类大分子和芳香族化合物的含量也有所下降,提升了水质净化效果。

关键词:高藻水;含藻污泥;强化混凝;脱水中图分类号:X52文献标志码:A

# NaClO/Fe<sup>2+</sup> Coagulation to Improve Dewatering Performance of Algaecontaining Sludge and Mechanism Investigation

TANG Yulin<sup>1,2</sup>, WU Mengyi<sup>1,2</sup>, SUN Tianxiao<sup>1,2</sup>, WANG Mu<sup>3</sup>, ZHANG Min<sup>3</sup>, WANG Yuan<sup>3</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Wuxi Public Utilities Environment Testing Research Institute Co.Ltd., Wuxi 214101, China)

Abstract: Sodium hypochlorite/ferrous salt coagulation can efficiently improve the dewatering performance and effect of algae-containing sludge. When the NaClO dosage was  $1.5 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the dewatering performance reached the best. The oxidizing property of excessive NaClO damaged the integrity of algae cells. The overflow of intracellular substances hindered the release of water between cells, leading to the decrease of dewatering performance. Under the oxidation effect of NaClO,  $Fe^{2+}$  was transformed into  $Fe^{3+}$  in situ and further formed Fe  $(OH)_{3}$ , which enhanced the coagulation effect. The hydrophilic components of extracellular polymeric substances such as protein and polysaccharides were partially degraded by NaClO, which was beneficial to the release of water between cells. Hence, the dewatering performance was improved. In addition, the removal rate of dissolved organic matter by NaClO/Fe<sup>2+</sup> coagulation increased from 74% to 90%, and the content of humus macromolecules and aromatic compounds was also reduced, improving the purification effect of algae-laden water.

**Key words**: algae-laden water; algae-containing sludge; enhanced coagulation; dewatering

水体富营养化导致大规模水华暴发,饮用水源 地中的藻类及其衍生物会对饮用水水质安全造成严 重威胁<sup>[1]</sup>。藻类打捞及藻水分离后产生的包含藻 类、有机物、无机杂质和水等物质的混合物称为含藻 污泥。含藻污泥体量大、含水率高,若不经过调理脱 水,不仅运输成本高,还会对填埋地的土壤以及地下 水造成污染<sup>[2]</sup>。因此,开发高效便捷、安全可靠的藻 水分离技术以净化高藻水且提升含藻污泥的脱水性 能具有重要意义。

混凝沉淀法是污泥脱水中常用的调理手段<sup>[3]</sup>。 常见的混凝调理剂有无机铝盐类(如氯化铝、硫酸 铝、聚合氯化铝等),无机铁盐类(如氯化铁、硫酸亚 铁、聚合硫酸铁等)以及有机高分子类(如聚丙烯酰 胺)等。在混凝剂的压缩双电层、吸附电中和、网捕 卷扫、吸附架桥等机制作用下,藻类等胶体颗粒脱 稳,团聚形成尺寸较大的絮体,继而自然沉降去

通信作者:吴梦怡(1996—),女,硕士生,主要研究方向为市政水处理。E-mail:my.wu@tongji.edu.cn



收稿日期: 2021-07-13

基金项目:国家自然科学基金(21776224)

第一作者: 唐玉霖(1977--),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向市政水处理。 E-mail: tangtongji@126.com

除<sup>[4]</sup>。金宜英等人采用三种无机低分子调理剂和有 机高分子调理剂研究了剩余污泥的脱水性能,发现 无机低分子调理剂的投加量是有机高分子调理剂的 30~50倍<sup>[5]</sup>,增大了处理成本。因此,为保证混凝效 果并降低混凝剂用量,强化混凝技术被深入研究。

次氯酸钠(NaClO)是水处理中最常用的药剂之一。研究表明其预氧化强化铝盐混凝处理高藻水, 藻类的去除率达到了90%以上<sup>[6]</sup>。Ma等人研究发 现次氯酸钠氧化有利于藻毒素等污染物的去除<sup>[7]</sup>。 Wei等人利用NaClO预氧化后,使用三种阳离子絮 凝剂进行污泥絮凝处理,脱水效率明显提升<sup>[8]</sup>。有 研究表明原位形成的三价铁比投加现成的三价铁具 有更大的反应表面积,新生成的三价铁混凝剂易使 藻细胞脱稳,增大藻絮体的尺寸,有利于藻细胞的去 除<sup>[9]</sup>。当使用Fe<sup>2+</sup>作为混凝剂时,NaClO的氧化性 能促进Fe<sup>3+</sup>生成。因此,利用NaClO对高藻水进行 适度预氧化后强化二价铁盐混凝,有望提升高藻水 的混凝效果以及含藻污泥的脱水性能。

本研究通过投加不同质量浓度的次氯酸钠强化 二价铁盐混凝处理高藻水。重点探究次氯酸钠强化 二价铁盐混凝对藻类、水质及含藻污泥脱水性能的 影响,并进行了作用机理分析。研究得到"适度氧 化"强化含藻污泥脱水性能及高藻水处理效果的优 化条件,有效地提高了含藻污泥的含固率以及高藻 水的净化效果,研究结果为蓝藻的减量化提供技术 支撑。

# 1 材料与方法

#### 1.1 高藻水的配制

采用铜绿微囊藻(FACHB-912,中科院武汉水 生生物研究所)为研究对象。温度为25±1℃,光照 强度为1500~2000 Lux,光照和黑夜循环周期为12 h:12 h。当每毫升水中藻细胞密度达到百万个以上 (>10<sup>6</sup>个·mL<sup>-1</sup>)时可被认为属于高藻水<sup>[10]</sup>。试验 时,取对数生长期的藻液并配制成藻细胞密度为2× 10<sup>6</sup>个·mL<sup>-1</sup>左右的高藻水。

### 1.2 试验方法

采用次氯酸钠强化二价铁盐混凝的方法对铜绿 微囊藻高藻水进行处理。将不同质量浓度梯度的次 氯酸钠(NaClO=1.0、1.5、2.0和3.0 mg·L<sup>-1</sup>)和相 同质量浓度的硫酸亚铁混凝剂(Fe<sup>2+</sup>=11.0 mg·L<sup>-1</sup>) 依次加入500 mL烧杯中,以单独投加铁盐混凝剂的 混凝试验组作为对照。具体混凝参数:首先,在200 r·min<sup>-1</sup>的转速下快速搅拌2 min,后以50 r·min<sup>-1</sup>的转速慢速搅拌15 min,混凝结束后让絮体沉淀30 min。 其次,收集上清液进行藻细胞光合作用效率、完整 性、藻毒素、pH和溶解性有机碳等指标的测试,并评 价次氯酸钠强化二价铁盐混凝对于藻类和水质的影 响。最后,收集下层含藻污泥,进行脱水性能及作用 机理分析。

#### 1.3 分析仪器与方法

### 1.3.1 藻类和水质情况分析

采用浮游植物荧光光谱仪(Phyto-PAM)检测藻 细胞内光系统 II 的光合作用效率。采用电感耦合等 离子体发射光谱仪(ICP-AES)进行 K<sup>+</sup>浓度的测 定<sup>[11]</sup>。采用酶联免疫吸附法(ELISA)测定溶液中藻 毒素的浓度。采用 pH 计(HQ40d)测定溶液的 pH。 采用总有机碳分析仪(V<sub>CPH</sub>)对经过 0.45 μm 亲水性 PTFE 滤膜过滤后的水样进行溶解性有机碳检测。 采用紫外/可见光分光光度计(UV-765) 对经过 0.45 μm 亲水性PTFE 滤膜过滤后的水样进行UV<sub>254</sub> 检测。采用三维荧光光谱仪(F-4500)分析水体中天 然有机物的组成和含量<sup>[12]</sup>。

#### 1.3.2 脱水性能分析

采用105℃恒温烘干称重法测定含藻污泥的含 固率和混合液悬浮固体浓度(MLSS)。利用固相萃 取装置对含藻污泥在0.5 bar(0.05 MPa)的真空度 下进行过滤脱水,计算过滤速度。采用毛细吸水时 间测定仪(TYPE 304B)测定毛细吸水时间,见式 (1)~式(4)。

$$W = \frac{M_2 - M_3}{M_1 - M_3} \times 100\% \tag{1}$$

$$M = \frac{M_2 - M_3}{V_1}$$
 (2)

$$v = \frac{V_2}{T} \times M \tag{3}$$

$$t_{\rm M} = t/M \tag{4}$$

式中:W为含固率,%; $M_1$ 为坩埚与湿泥总质量,g;  $M_2$ 为坩埚与干泥总质量,g; $M_3$ 为坩埚质量,g;M为 混合液悬浮固体浓度,g·L<sup>-1</sup>; $V_1$ 为湿泥的体积,mL;v为滤速度,mL·min<sup>-1</sup>; $V_2$ 为所过滤污泥的体积,mL;T为过滤所需要的时间,min;t为测量所得的毛细吸水 时间,s; $t_M$ 为单位质量浓度的含藻污泥的毛细吸水 时间,s·g·L<sup>-1</sup>。

#### 1.3.3 机理分析

采用激光粒度仪(Mastersizer 3000)测定混凝 后絮体粒径的分布情况。采用Zeta电位仪 (Zetasizer Nano ZS 90)测量藻细胞絮体表面的Zeta 电位。采用冷冻离心机进行溶解型EPS(S-EPS)和结合型EPS(B-EPS)的分离与提取<sup>[13]</sup>;采用福林酚比色法和硫酸蒽酮法分别测定蛋白质和多糖<sup>[13]</sup>。

# 2 结果与讨论

# 2.1 藻类与水质的变化

## 2.1.1 藻类的适度氧化

次氯酸钠强化二价铁盐混凝会对铜绿微囊藻的 细胞活性、完整性及藻毒素分泌产生影响,探究次氯 酸钠浓度对藻细胞的影响以实现"适度氧化"。如图 la所示,原始藻液中的藻细胞光合作用效率为0.44, 单独投加11.0 mg·L<sup>-1</sup>的二价铁盐混凝剂时,细胞的 光合作用效率下降。当NaClO强化混凝时,随着投 加量的增加,藻细胞的光合作用效率下降,说明藻细 胞活性降低,有利于细胞脱稳絮凝,提高藻类的去除 效果。当其含量增加至3.0 mg·L<sup>-1</sup>时,光合作用效 率大幅下降,NaClO的强氧化性导致藻细胞活性被 强烈抑制。

藻细胞中的K<sup>+</sup>平衡维持着生理功能的稳定,细胞膜完整性一旦遭到破坏便会导致K<sup>+</sup>外溢,常以K<sup>+</sup>浓度为指标表征藻细胞的完整性。当投加11.0 mg·L<sup>-1</sup>的铁盐混凝剂和1.0 mg·L<sup>-1</sup>的NaClO时,藻溶液中游离的K<sup>+</sup>浓度未发生明显变化,说明藻细胞结构未受到破坏,细胞的完整性良好。NaClO的质量浓度提高至1.5和2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,藻溶液中游离的K<sup>+</sup>浓度轻微上升;当质量浓度升至3.0 mg·L<sup>-1</sup>时,K<sup>+</sup>含量出现了27.5%的上升,表明3.0 mg·L<sup>-1</sup>的NaClO对于藻细胞浓度为2×10<sup>6</sup>个·mL<sup>-1</sup>的铜绿微囊藻水已经过量,致使部分藻细胞完整性受损,如图1b所示。因此,为实现NaClO"适度氧化",其投加量应控制在2.0 mg·L<sup>-1</sup>之内。

藻毒素是藻细胞在生长过程中和环境影响下分 泌的代谢产物,外界刺激会增加藻毒素释放。藻溶 液中原有的藻毒素含量为1.68 μg·L<sup>-1</sup>,当投加铁盐 混凝剂与不超过2.0 mg·L<sup>-1</sup>的NaClO氧化时,溶液 中藻毒素的含量依然未超过原始藻液中的藻毒素含 量。当NaClO投加量达到3.0 mg·L<sup>-1</sup>时,藻溶液中 的藻毒素含量上升至2.25 μg·L<sup>-1</sup>,过量NaClO的氧 化性导致藻毒素释放到胞外<sup>[14-15]</sup>,使得浓度快速 升高。

#### 2.1.2 水质的有效净化

不同质量浓度的次氯酸钠对溶液的pH和有机物含量均有影响。如图2a所示,初始高藻水的pH



图 1 次氯酸钠强化二价铁盐混凝对铜绿微囊藻细胞的影响 Fig.1 Effects of sodium hypochlorite-enhanced ferrous salt coagulation on *Microcystis aeruginosa* cells

值为8.71。投加11.0 mg·L<sup>-1</sup>的铁盐混凝后, $Fe^{2+}$ 水 解使溶液 pH降至7.78。在NaClO的作用下, $Fe^{2+}$ 被氧化成 $Fe^{3+}$ ,体系中原位生成的 $Fe^{3+}$ 水解后生成 了 $Fe(OH)_3$ ,导致溶液的pH值进一步降低。

溶液中有机物含量是评价水质情况的重要指标。图2b~2c为次氯酸钠强化混凝对铜绿微囊藻溶液中有机物的去除效果。如图2b所示,原始藻溶液中的溶解性有机碳(DOC)质量浓度为10.55 mg·L<sup>-1</sup>。投加11.0 mg·L<sup>-1</sup>的铁盐混凝后,DOC的去除率为74%。随着NaClO质量浓度的增加,DOC去除率升高。当其投加量达到2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,达到最佳值90%,此时藻溶液中大部分DOC得到去除。

NaClO的氧化性剥落降解了部分溶解性有机物,使 得藻溶液中的溶解性有机碳含量降低。另一方面, 原位生成的Fe(OH)<sub>3</sub>具有强化混凝的作用,将部分 有机物吸附架桥、网捕卷扫后使其沉降,减少了溶解 性有机碳的含量。UV<sub>254</sub>是水中有机物在波长为 254 nm的紫外光下的吸光度,可表征水中天然存在 的腐殖质类大分子有机物以及含C=C、C=O双键 的芳香族化合物的含量。从图2c中可以看出,当 NaClO投加量不超过2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,UV<sub>254</sub>值不断降 低,表明溶液中部分腐殖质类大分子和芳香族化合 物被 NaClO氧化。当其含量达到3.0 mg·L<sup>-1</sup>时, UV<sub>254</sub>值有上升,藻细胞破损导致胞内的腐殖质、蛋 白质、多糖等物质释放<sup>[16]</sup>。由此可见,适量的次氯酸 钠强化二价铁盐混凝能够降低溶液中有机物污染物 的含量,净化高藻水。

#### 2.2 含藻污泥脱水性能与效果

真空过滤速度是单位时间内可过滤的藻细胞质量,由式(3)计算可得,真空过滤速度越快则表明含 藻污泥的脱水性能越好。次氯酸钠强化混凝对含铜 绿微囊藻污泥的真空过滤速度的影响如图3a所示。 当加入11.0 mg·L<sup>-1</sup>的铁盐后,含藻污泥的真空过滤 速度为13.56 mg·min<sup>-1</sup>;当加入NaClO进行预氧化 后,真空过滤速度明显提升,且在NaClO质量浓度为 1.5 mg·L<sup>-1</sup>左右时达到最佳值,为27.84 mg·min<sup>-1</sup>, 提升了105.3%。当NaClO质量浓度为3.0 mg·L<sup>-1</sup> 时,脱水速度大幅下降。此时NaClO过量,藻细胞内 部粘性物质外溢,在负压过滤时易堵塞膜孔,导致其 脱水速度降低。因此,1.5~2.0 mg·L<sup>-1</sup>的NaClO可 以作为适度氧化剂,改善含藻污泥的脱水性能。

为了进一步验证含藻污泥脱水性能的变化情况,研究了次氯酸钠投加量对含藻污泥毛细吸水时间的影响。从图3b中可以看出,当投加11.0 mg·L<sup>-1</sup>的铁盐时,含藻污泥的毛细吸水时间为9.38 s·g·L<sup>-1</sup>,计算方法见式(4)。当NaClO投加量增加至2.0 mg·L<sup>-1</sup>左右时,CST 值大幅降低,并达到最低值7.20 s·g·L<sup>-1</sup>,脱水性能实现了36.7%的提升。毛细吸水时间越短,说明污泥中的水分越容易自然流出,脱水性能则越好。当NaClO质量浓度为3.0 mg·L<sup>-1</sup>的时候,毛细吸水时间反而上升。该现象与真空过滤速度的变化情况一致。因此,为防止过度氧化破坏藻细胞至脱水性能降低,NaClO的质量浓度应控制在1.5~2.0 mg·L<sup>-1</sup>的范围内。

污泥含固率和混合液悬浮固体浓度(MLSS)可 以直观分析含藻污泥的脱水效果,由式(1)~式(2)



图2 次氯酸钠强化二价铁盐混凝对铜绿微囊藻溶液的影响 Fig.2 Effects of sodium hypochlorite-enhanced ferrous salt coagulation on *Microcystis aeruginosa* solution

计算得到,数值越高含藻污泥的脱水效果越好。图 3c为次氯酸钠强化二价铁盐混凝对铜绿微囊藻溶液 中含藻污泥含固率和MLSS的影响。从图中可以看 出,原始藻液的含固率仅0.07%,当加入11.0 mg· L<sup>-1</sup>的铁盐后,含固率达到0.15%,提高了94.3%。 当投加不超过2.0 mg·L<sup>-1</sup>的NaClO强化混凝时,含 藻污泥的含固率不断提高。NaClO的氧化性导致藻 细胞外带电负性的聚合物被剥落降解,促进了藻细 胞脱稳,并在原位生成的Fe<sup>3+</sup>的混凝作用下,藻细胞 更容易团聚沉降,藻液得到浓缩,藻细胞间隙水减 少,含固率提高。当NaClO投加量增加至3.0 mg· L<sup>-1</sup>时,含固率进一步下降,过量氧化剂使得部分藻细 胞脱稳,破坏细胞完整性,胞内物质释放,间隙水重 新进入含藻污泥絮团中,含固率降低。由此可见,当 NaClO质量浓度为1.5~2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,脱水性能与 效果达到最佳值。





#### 2.3 作用机理分析

#### 2.3.1 混凝作用分析

为了表征藻絮体的团聚效果,分析了含藻污泥 中藻絮体的粒径分布。图4a为次氯酸钠强化二价铁 盐混凝对铜绿微囊藻絮体粒径分布的影响。如图所 示,当投加11.0 mg·L<sup>-1</sup>的铁盐后,藻絮体的尺寸增 大,主要集中于90 μm。当分别投加1.0、1.5和2.0 mg·L<sup>-1</sup>的 NaClO强化混凝时,藻絮体的主要尺寸不断增大,从338 μm到1640 μm再到2180 μm,说明NaClO起到了强化混凝的效果。当絮体颗粒尺寸较大时,絮体的可压缩性较高,有利于后续的压滤脱水<sup>[13]</sup>,从而促进含藻污泥脱水性能的提升。当NaClO含量达到3.0 mg·L<sup>-1</sup>时,藻絮体粒径左移,集中在412 μm左右。过量的NaClO破坏了藻细胞的完整性,导致其混凝效果下降,絮体粒径缩小,含藻污泥的脱水性能也有所下降。

通过测定Zeta电位进一步研究了次氯酸钠对高 藻水的强化混凝作用。如图4b所示,当投加11.0 mg·L<sup>-1</sup>的铁盐混凝时,Zeta电位明显上升,达到一 16.6 mV;当NaClO投加量达到2.0 mg·L<sup>-1</sup>左右时, Zeta电位达到最高值,为-9.2 mV。继续增加 NaClO投加量后,Zeta电位出现轻微下降。由此可 见,Zeta电位与含藻污泥脱水性能先上升后下降的 变化趋势一致。

#### 2.3.2 氧化作用分析

藻细胞EPS的两大主要成分为水合度较高的蛋 白质和多糖,对含藻污泥的脱水性能有重要影响。 根据胞外聚合物与细胞结合的紧密程度,分为结合 型EPS(B-EPS)和溶解型EPS(S-EPS)。B-EPS是 一种双层结构,内层稳定地附着在藻细胞壁外,有一 定的形状;外层结构较为松散、没有明显边缘的粘液 层,能够向外围环境扩散。S-EPS分布于藻类胶群 体的最外层,多为胶体状或溶解性分子形态,非常容 易分散到水相中,主要包含大量的羧基、羟基、氨基 等官能团的亲水性有机物,是水体中溶解性有机物 的重要来源<sup>[17]</sup>。通过物理分离对不同形态的EPS中 这两类物质的含量进行了测定。蛋白质含量的变化 如图 5a 所示,当投加 11.0 mg·L<sup>1</sup>的铁盐时,含藻污 泥S-EPS中的蛋白质含量比原始藻液有所上升,B-EPS中的蛋白质含量反而下降。在混凝剂的作用 下,部分B-EPS中的蛋白质被释放,转移到S-EPS 中<sup>[3]</sup>。当NaClO投加量分别为1.0、1.5和2.0 mg· L<sup>-1</sup>时,S-EPS中的蛋白质含量上升,分别为19.30、 56.14 和 51.40 mg·L<sup>-1</sup>; B-EPS 中的蛋白质含量下 降,分别为46.90、40.82和39.91 mg·L<sup>-1</sup>。NaClO的 氧化作用使得蛋白质从紧密结合的B-EPS向松散结 合的S-EPS转移,导致高度水合的蛋白质被释放,有 利于藻细胞间水分浓缩,从而提升含藻污泥的脱水 性能<sup>[18]</sup>。当NaClO投加量为1.5~2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,这 种转化效应最为显著。当NaClO投加量达到3.0 mg·L<sup>-1</sup>时,S-EPS和B-EPS中的蛋白质含量分别上



图 4 次氯酸钠强化二价铁盐混凝对铜绿微囊藻絮体的粒径分布和 Zeta 电位的影响 Fig.4 Effect of sodium hypochlorite-enhanced ferrous salt coagulation on the particle size distribution and Zeta potential of *Microcystis aeruginosa* flocs

升至23.30和45.60 mg·L<sup>-1</sup>。过量 NaClO 的预氧化 作用破坏了藻细胞的完整性,导致胞内的部分蛋白 释放到胞外聚合层中。图 5b为不同形态的 EPS 中 多糖含量的变化。S-EPS 中的多糖含量不断上升, 而 B-EPS 中的则不断下降;当 NaClO 过量时,又均 有所上升,与蛋白质含量的变化趋势一致。由此可见,次氯酸钠强化二价铁盐混凝通过适度氧化促使 B-EPS中的多糖类物质转移至S-EPS中,从而促进 藻细胞EPS对水分的释放,提高其脱水性能<sup>[19]</sup>。





## tent in EPS of algae-containing sludge

图  $6a \sim 6b$  分别为原始藻液中藻细胞 S-EPS 和 B-EPS 的三维荧光图谱。结果表明, S-EPS 中溶解性有 机质主要为溶解性微生物代谢物和腐殖酸类物质, 谱 峰分别位于  $E_x/E_m$ =280/330 nm(250 ~ 300 nm/280 ~ 380 nm)和340/430 nm(320 ~ 360 nm/410 ~ 450 nm)。 此外, 还存在含量较低的富里酸类物质, 谱峰位于  $E_x/E_m$ =250/440 nm(240 ~ 270 nm/420 ~ 460 nm)。B-EPS 中溶解性有机质主要为溶解性微生物代谢物和芳香族 类蛋白质, 谱峰分别位于 $E_x/E_m$ =280/330 nm (250~300 nm/280~380 nm)和220/330 nm(200~230 nm/300~325 nm)。当投加1.5 mg·L<sup>1</sup>的NaClO强化 混凝后, EPS 中溶解性有机质发生了明显的变化。如图 6c~6d 所示, S-EPS 中的腐殖酸和富里酸类物质的 荧光峰明显增强,并且在谱图底部出现了芳香类蛋白质的荧光峰,说明S-EPS 中的蛋白质含量上升。而B-EPS 中芳香类蛋白质的荧光峰强度有所减弱,表明蛋

白质含量减少。而当NaClO含量达到3.0 mg·L<sup>1</sup>时, 无论是S-EPS还是B-EPS,其中各区域的荧光峰都显 著增强,说明蛋白质、腐殖质、富里酸等物质的含量均 有所上升,如图6e~6f。这与实际测得的蛋白质绝对 含量的变化趋势吻合,表明次氯酸钠强化二价铁盐混 凝能够通过调节不同形态EPS中组分的含量提高含藻 污泥的脱水性能。



图6 次氯酸钠强化二价铁盐混凝对含藻污泥胞外聚合物(EPS)浓度的影响

Fig. 6 Effect of sodium hypochlorite-enhanced ferrous salt coagulation on the EPS concentration in algae-containing sludge

# 3 结论

采用次氯酸钠强化二价铁盐混凝法处理高藻 水,对藻类与水质的影响、含藻污泥脱水性能的影响 等方面进行综合分析,并探究了作用机理,总结出以 下结论: (1)次氯酸钠强化二价铁盐混凝能够提升含藻 污泥的脱水性能与效果,当NaClO的质量浓度为 1.5~2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,脱水性能达到最佳;

(2) NaClO 的氧化性促使 Fe<sup>2+</sup>原位生成 Fe<sup>3+</sup>, 继而形成 Fe(OH)<sub>3</sub>,强化了对高藻水的混凝作用,同时降解了部分亲水性胞外聚合物,提高了含藻污泥

#### 的脱水性能;

(3)次氯酸钠强化二价铁盐混凝能够优化高藻水的净化效果,溶解性有机碳的去除率由74%上升至90%,且水中的腐殖质类大分子和芳香族化合物的含量也有所下降。

#### 作者贡献说明:

唐玉霖:方案设计,机制分析; 吴梦怡:论文撰写,试验操作,数据收集; 孙天晓:数据整理; 王慕,张旻,王远:问题分析,论文修改。

# 参考文献:

- [1] CARMICHAEL W W, BOYER G L. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: implications for the North American Great Lakes [J]. Harmful Algae, 2016, 54: 194.
- [2] 朱喜, 胡明明. 中国淡水湖泊蓝藻暴发治理与预防 [M]. 北京: 中国淡水湖泊蓝藻暴发治理与预防, 2014.
  ZHU X, HU M M. Control and prevention of cyanobacteria outbreak in freshwater lakes in China [M]. Beijing: China Water & Power Press, 2014.
- [3] LIANG J, ZHANG S, HUANG J, et al. Comprehensive insights into the inorganic coagulants on sludge dewatering: comparing aluminium and iron salts [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2019, 94(5): 1534.
- [4] DRIKAS M, CHOW C W K, HOUSE J, et al. Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria [J]. Journal American Water Works Association, 2001, 93(2): 100.
- [5] 郦光梅,金宜英,李欢,等.无机调理剂对污泥建材化的影响研究[J].中国给水排水,2006,(13):82.
  LI G M, JIN Y Y, LI H, *et al.* Study on effects of inorganic conditioner on sludge reuse as building materials [J]. China Water & Wastewater, 2006, (13):82.
- [6] 陈敏竹,莫建能,卢伟,等.高藻水处理方案探讨[J].给水排水,2009,45(7):28.
  CHEN M Z, MO J N, LU W, *et al.* Discussion on the high algae content water treatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2009, 45(7):28.
- [7] MA M, LIU R, LIU H, et al. Chlorination of microcystis aeruginosa suspension: cell lysis, toxin release and degradation [J]. J Hazard Mater, 2012, 217: 279.
- [8] WEI H, TANG Y, SHOEIB T, *et al.* Evaluating the effects of the preoxidation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO, and KMnO<sub>4</sub> and reflocculation on the dewaterability of sewage sludge [J]. Chemosphere, 2019, 234: 942.

- [9] MA M, LIU R, LIU H, *et al.* Effect of moderate preoxidation on the removal of Microcystis aeruginosa by KMnO<sub>4</sub>-Fe(II) process: significance of the in-situ formed Fe(III) [J]. Water Research, 2012, 46(1): 73.
- XU Y, WANG G, YANG W, et al. Dynamics of the water bloom-forming microcystis and its relationship with physicochemical factors in Lake Xuanwu (China) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17(9): 1581.
- [11] LIU B, QU F, CHEN W, et al. Microcystis aeruginosa-laden water treatment using enhanced coagulation by persulfate/Fe (II), ozone and permanganate: comparison of the simultaneous and successive oxidant dosing strategy [J]. Water Research, 2017, 125: 72.
- [12] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation - emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701.
- [13] MA C, PEI H, HU W, et al. Significantly enhanced dewatering performance of drinking water sludge from a coagulation process using a novel chitosan-aluminum chloride composite coagulant in the treatment of cyanobacteria-laden source water [J]. Rsc Advances, 2016, 6(66): 61047.
- [14] LI X, PEI H, HU W, et al. The fate of Microcystis aeruginosa cells during the ferric chloride coagulation and flocs storage processes [J]. Environmental Technology, 2015, 36(7): 920.
- [15] HO L, DREYFUS J, BOYER J, et al. Fate of cyanobacteria and their metabolites during water treatment sludge management processes [J]. Science of the Total Environment, 2012, 424: 232.
- [16] QI J, LAN H, LIU H, et al. Simultaneous surface-adsorbed organic matter desorption and cell integrity maintenance by moderate prechlorination to enhance microcystis aeruginosa removal in KMnO<sub>4</sub>-Fe (II) process [J]. Water Research, 2016, 105; 551.
- [17] 钱爱娟, 潘嵘, 孙凤, 等. 蓝藻胞外聚合物的污染和调控研究 进展 [J]. 环境污染与防治, 2017, 39(8): 916.
  QIAN A J, PAN R, SUN F, *et al.* Contannination and regulation trends of cyanobacterial extracellular polymeric substances [J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39 (8): 916.
- [18] SPONZA D T. Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady- and unsteadystate activated sludge systems [J]. Process Biochemistry, 2002, 37(9): 983.
- [19] HE D Q, WANG L F, JIANG H, et al. A fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 272: 128.