

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20230524003

文章编号: 1672-9331(2023)04-0055-09

引用格式: 万俊力, 张羽涵, 聂小保, 等. 浏阳河长沙段含藻水的自气浮混凝特性研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(4): 55-63.

Citation: WAN Junli, ZHANG Yuhuan, NIE Xiaobao, et al. Characteristics of self-flotating coagulation for treating algae-laden water in Changsha section of Liuyang River[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(4): 55-63.

# 浏阳河长沙段含藻水的自气浮混凝特性研究

万俊力<sup>1,2</sup>, 张羽涵<sup>1,3</sup>, 聂小保<sup>1,4</sup>, 张巍<sup>1</sup>, 方鑫<sup>1</sup>, 孙士权<sup>1,3</sup>

(1. 长沙理工大学 水利与环境工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 长沙理工大学 洞庭湖水环境治理与生态修复湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114; 3. 长沙理工大学 湖南省环境保护河湖疏浚污染控制工程技术中心, 湖南 长沙 410114; 4. 长沙理工大学 水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**【目的】改进蓝藻水华治理的化学混凝法, 解决藻渣分离和收集等问题, 优化化学混凝条件以提高目标污染物的去除率, 同时降低二次污染风险。【方法】针对浏阳河长沙段含藻水的水质特征, 提出具有自气浮作用的混凝处理新方法, 即采用铝盐、亚铁盐、亲水性二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )和碳酸钠进行含藻水的混凝处理, 通过响应曲面二次回归模型确定除藻控磷的最佳混凝参数, 结合混凝效果及藻絮体的表征分析探讨含藻水的混凝机理和自气浮特性。【结果】当 $n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$  ( $n$ 为物质的量)和 $m(\text{Si}):m(\text{Fe}+\text{Al})$  ( $m$ 为质量)分别为1.75:1和1:2且投药量为0.525 mmol/L时, 藻细胞和总磷去除效果以及藻絮体的自气浮效果最优, 残余铝、铁的质量浓度降至水质标准限值以下。含藻水自气浮混凝处理的关键在于目标污染物与铝盐、亚铁盐水解产物及亲水性 $\text{SiO}_2$ 之间的复杂相互作用: 在混凝反应初期, 压缩双电层和电性中和作用使藻细胞脱稳并凝聚; 在混凝反应中后期, 吸附架桥、网捕卷扫作用以及 $\text{Si}-\text{C}$ 等官能团使目标污染物得以去除; 总磷的高效去除源自磷酸铁和磷酸铝沉淀的生成, 残余铝、铁的有效控制与亲水性 $\text{SiO}_2$ 的吸附作用相关;  $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{CO}_3^{2-}$ 发生双水解反应生成的 $\text{CO}_2$ 气泡通过碰撞黏附在藻絮体上, 从而使藻絮体自行上浮。【结论】用自气浮混凝方法处理含藻水, 高效、稳定且安全, 在洞庭湖水系藻类污染的应急处理或长效治理方面极具应用潜力。

**关键词:** 含藻水; 铝盐; 铁盐; 自气浮; 混凝机理

**中图分类号:** X52

**文献标志码:** A

## 0 引言

洞庭湖的保护与管理需要严格控制流域内水系的富营养化。现阶段氮、磷营养盐的高负荷输入和内源性释放使洞庭湖水系的水质呈加速下降趋势, 局部水域已出现明显的蓝藻水华现象<sup>[1-2]</sup>, 严重影响了水环境健康和供水水质安全。

在蓝藻水华治理技术中, 化学混凝法因其适用范围广、操作便捷、经济高效和环境风险相对较低等优势成为处理蓝藻水华的关键方法之一。铝盐和铁盐作为传统无机混凝剂, 对铜绿微囊藻具

有良好的去除效果, 且能较好地保持藻细胞的完整性, 被广泛应用于化学混凝法的除藻实践中<sup>[3-4]</sup>。但用铝盐除藻, 所生成的藻絮体的密度较低、沉降速度较小; 而用铁盐除藻, 需要较大的投药量, 药剂成本和污泥处置成本增加<sup>[5-6]</sup>。因此, 在水净化过程中将铝盐和铁盐混凝剂混合后投加, 在保证水质的同时可降低混凝剂的投药量<sup>[7]</sup>。在使用铝盐和铁盐混凝除藻时, 水中残余铝的富集可能会诱发肠道、神经、骨骼、造血和呼吸系统疾病<sup>[8]</sup>, 而残余铁不仅会加重水体色度, 还可能促进铜绿微囊藻的生长代谢, 并加大微囊藻毒素的生成潜能<sup>[9]</sup>。有研究表明, 二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )

收稿日期: 2023-05-24; 修回日期: 2023-07-08; 接受日期: 2023-07-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0105600); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4613); 郴州市国家可持续发展议程创新示范区专项资金资助项目(2021sfq15)

通信作者: 孙士权(1980—)(ORCID: 0000-0002-0887-9318), 男, 教授, 主要从事蓝藻水华防治技术方面的研究。

E-mail: shiquan\_sun@csust.edu.cn

的介入可减小  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的水化作用,促进其水解成低正电荷密度的羟基态并吸附在颗粒表面,实现对水中残余铝、铁浓度的控制<sup>[10]</sup>。此外,混凝生成的藻絮体通常呈下沉状态,这在一定程度上造成了打捞困难及二次污染等问题,而藻絮体的上浮分离需要通过气浮法来实现。常规气浮法需要设置操作复杂的溶气气浮设备,这将增加设备成本、建造成本和能耗等。 $\text{Fe}^{2+}$  易被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  易水解为  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  进一步发生水解反应生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀物和  $\text{CO}_2$  气体<sup>[11]</sup> 分别具有混凝和促使藻絮体自行上浮的作用。

因此,本研究将对浏阳河长沙段含藻水进行自气浮混凝处理,通过响应曲面法(response surface methodology, RSM)和方差分析(analysis of variance, ANOVA)确定除藻控磷的最佳混凝参数,考查最佳投药量时含藻水的自气浮混凝效果和影响因素,并结合藻絮体的表征分析探讨含藻水的混凝机理和自气浮特性。

## 1 材料与试验

### 1.1 试剂与试验原水

试验所用碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸铝( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )等试剂为分析纯级别,均购自国药集团化学试剂有限公司,亲水性  $\text{SiO}_2$  (质量分数为 99.8%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,铜绿微囊藻藻种(FACHB-905)购自中国科学院武汉水生生物研究所。

用于确定最佳混凝参数的试验原水为模拟含藻水,由实验室培养的铜绿微囊藻、电解质溶液和纯水(Smart2Pure 12 UV/UF, Thermo Scientific, 美国)配制而成,由文献[5]可知,其藻细胞密度为  $0.98 \times 10^6 \sim 1.24 \times 10^6$  个/mL。用于探讨残余铝、铁控制效果和混凝机理的试验原水为 2022 年 8 月取自浏阳河长沙段的实际含藻水。通过显微镜观察,实际含藻水的优势藻种为铜绿微囊藻。主要水质参数见表 1。

表 1 浏阳河长沙段水样的主要水质参数

Table 1 Major water quality parameters of the water sample from Changsha section of Liuyang River

pH	水温/℃	TP/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	OD <sub>680</sub>	总铁/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	总铝/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
7.89	23.5	0.775	0.277	1.455	0.190

注:OD<sub>680</sub>表示 680 nm 波长处的光吸收值;TP表示总磷。

### 1.2 试验方法

采用六联混凝试验搅拌机(ZR4-6, 深圳中润, 中国)进行混凝试验,混凝罐为容积 1.5 L 的有机玻璃槽(外轮廓尺寸 11 cm×11 cm×17 cm),试验原水的体积为 1 000 mL。混凝试验的操作步骤为:以 400 r/min 的转速搅拌试验原水 30 s,其间快速投加铝盐、亚铁盐和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,在搅拌结束时投加亲水性  $\text{SiO}_2$ ,然后以 200 r/min 的转速搅拌 1 min,再以 50 r/min 的转速搅拌 10 min,最后静置 30 min。

在混凝时间分别为 30 s、60 s、90 s、5 min、10 min、20 min、30 min、40 min 时,于上清液液面以下 2 cm 处取水样,测定电动电位(Zeta 电位)。在混凝静置完成后,收集液面下 2 cm 处的水样,测定其 pH、OD<sub>680</sub>、TP、残余铝和残余铁浓度。收集上浮的藻絮体,立即对一部分藻絮体进行载玻片制作,并及时用数码显微系统观察藻絮体与气泡的形态;将另一部分藻絮体置于超低温保存箱(DW-86W100J, 青岛海尔, 中国)中,在 -50 ℃ 的温度下预冻 12 h,再在冷冻干燥箱(SJIA-12N-80A, 宁波双嘉, 中国)中真空干燥 24 h,然后对冻干后的样品进行表征分析。

### 1.3 分析方法

采用离子计(PXSJ-216F, 雷磁, 中国)测定原水和混凝沉淀后水样的 pH,采用自动电位滴定仪(907 Titrand, 万通, 瑞士)在线监测混凝全过程的 pH。分别采用钼锑抗分光光度法、邻菲罗啉分光光度法和铬天青 S 分光光度法测定原水和混凝沉淀后水样的 TP、总铁和总铝浓度,检测仪器均为紫外可见分光光度计(UV-2600, 岛津, 日本)。采用紫外可见分光光度计(UV-2600, 岛津, 日本)测定试验原水和混凝后水样的 OD<sub>680</sub>。采用纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS90, 马尔文, 英国)测定试验原水和混凝后水样的 Zeta 电位。采用场发射扫描电镜(SEM)(GeminiSEM 300, 蔡司, 德国)分析藻絮体的表面形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(Nicolet iS5, 赛默飞, 美国)分析藻絮体的官能团。采用 X 射线衍射仪(XRD)(D8 Advance, 布鲁克, 德国)分析藻絮体的物相组成。

采用软件 Design Expert 12(State-Ease, 美国)中的 RSM,以  $n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$  ( $n$  表示物质的量)和  $m(\text{Si}):m(\text{Fe}+\text{Al})$  ( $m$  表示质量)为输入变量,TP 去除率和 OD<sub>680</sub> 去除率为输出响应量,设计二因素

三水平混凝试验。输入变量的取值范围见表2,其中 $n(\text{Fe}):n(\text{Al})$ 的值固定为2:1。建立二次回归模型对试验数据进行拟合,根据拟合模型的显著性水平 $P$ 、失拟值、相关性系数的平方( $R^2$ )等指标进行方差分析,评价输入变量对输出响应量影响的显著性及拟合模型的合理性,从而得到除藻控磷的最佳混凝参数。

表2 输入变量的水平值

Table 2 Level values of input variables

输入变量	符号	水平值		
		-1	0	+1
$n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$	$A$	1.00	1.75	2.50
$m(\text{Si}):m(\text{Fe}+\text{Al})$	$B$	0.25	0.50	0.75

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝效果

#### 2.1.1 除藻控磷效果

二因素三水平试验的13组混凝试验方案及输出响应量的试验值见表3( $r_1$ 、 $r_2$ 分别代表TP去除率、 $\text{OD}_{680}$ 去除率)。

表3 二因素三水平试验方案及试验值

Table 3 Jar tests and experimental values for the two-variable and three-level experiments

编号	输入变量		输出响应量	
	$A$	$B$	$r_1/\%$	$r_2/\%$
1	1.00	0.25	75.45	80.96
2	1.75	0.25	82.19	83.46
3	2.50	0.25	6.38	13.33
4	1.00	0.50	76.10	82.59
5	1.75	0.50	85.07	89.64
6	2.50	0.50	15.16	18.21
7	1.00	0.75	81.66	83.68
8	1.75	0.75	84.62	85.29
9	2.50	0.75	12.07	15.38
10	1.75	0.50	86.65	95.00
11	1.75	0.50	89.71	95.00
12	1.75	0.50	85.27	91.55
13	1.75	0.50	85.55	88.23

输入变量和输出响应量之间的关系如式(1)~(2)二次多项式编码方程所示:

$$r_1 = 86.84 - 33.27A + 1.46B + 1.26AB - 39.42A^2 - 4.43B^2 \quad (1)$$

$$r_2 = 91.25 - 33.39A + 0.92B + 0.10AB - 38.70A^2 - 5.27B^2 \quad (2)$$

式(1)~(2)中的线性项和二次项分别表示单

一变量的影响和变量间相互作用的影响;正数项表示促进作用,负数项表示抑制作用;各变量前的常数越大,说明该变量产生的影响越大<sup>[12]</sup>。

在方差分析中,各响应量二次回归模型的显著性检验结果见表4。 $r_1$ 、 $r_2$ 二次回归模型的 $P$ 值均小于0.05,说明该模型合理。 $P$ 值可反映输入变量对响应量影响的显著性。在线性项中,输入变量对 $r_1$ 、 $r_2$ 的影响力均为 $A$ 的影响较大(显著)、 $B$ 的影响较小(不显著),说明 $n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 对除藻控磷效果的影响比 $m(\text{Si}):m(\text{Fe}+\text{Al})$ 对除藻控磷效果的影响显著,且 $B$ 对应于 $r_1$ 的 $P$ 值比对应于 $r_2$ 的小,二次交互项 $AB$ 的 $P$ 值大于0.05。此外, $r_1$ 、 $r_2$ 的失拟值分别为0.686 5、0.666 5,均不显著( $P>0.05$ ),说明模型较稳定,试验误差对模型造成的影响较小<sup>[12]</sup>。

表4 二次回归模型的显著性检验

Table 4 Significance of quadratic regression models

项目	$r_1$		$r_2$	
	$P$ 值	是否显著	$P$ 值	是否显著
模型	<0.000 1	显著	<0.000 1	显著
$A$	<0.000 1		<0.000 1	
$B$	0.075 3		0.445 6	
$AB$	0.185 8		0.942 3	
$AA$	<0.000 1		<0.000 1	
$BB$	0.003 6		0.016 0	
失拟值	0.686 5	不显著	0.666 5	不显著

在方差分析中,各响应量的二次回归模型的拟合统计数据见表5。 $r_1$ 和 $r_2$ 的变差系数分别为2.58%、3.91%,均小于10%,说明模型较精确<sup>[13]</sup>;  $R^2$ 分别为0.998 3、0.995 6,因此拟合模型可接受<sup>[14]</sup>;信噪比分别为68.466、41.546,均大于4,说明信号强度较好。综上所述,各响应量的二次回归模型是合理的。

表5 二次回归模型的拟合统计数据

Table 5 Fit statistics of quadratic regression models

统计参数	变差系数/%	$R^2$	信噪比
$r_1$	2.58	0.998 3	68.466
$r_2$	3.91	0.995 6	41.546

采用三维响应曲面图直观反映 $n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 和 $m(\text{Si}):m(\text{Fe}+\text{Al})$ 及其相互作用对TP和 $\text{OD}_{680}$ 去除率的影响,如图1所示。

当 $n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 从1:1增至1.75:1时,TP和 $\text{OD}_{680}$ 去除率增大;当 $n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 达到1.75:1时,TP和 $\text{OD}_{680}$ 去除率最高,分别为89.71%、95.00%;当 $n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 从1.75:1增至2.5:1



时, TP 和  $OD_{680}$  去除率下降。当  $n(\text{CO}_3^{2-}) : n(\text{Fe+Al})$  处于相同水平时,  $m(\text{Si}) : m(\text{Fe+Al})$  的影响不显著, 对应  $P$  值大于 0.05; 当  $m(\text{Si}) : m(\text{Fe+Al})$  接近 1:2 时, TP 和  $OD_{680}$  去除率相对较高。因此, 除藻控磷的最佳混凝参数  $n(\text{CO}_3^{2-}) : n(\text{Fe+Al})$  和  $m(\text{Si}) : m(\text{Fe+Al})$  可分别取为 1.75:1 和 1:2。

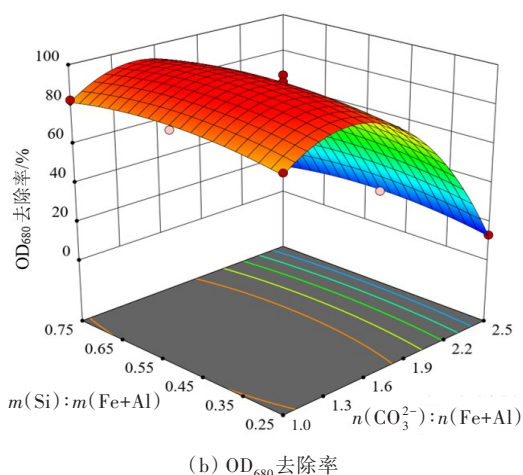
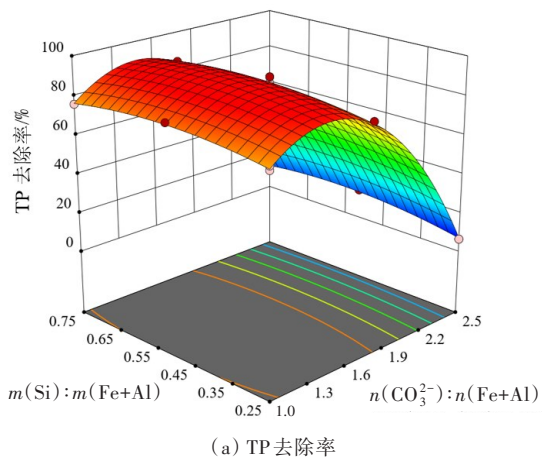


图1 TP 和  $OD_{680}$  去除率的响应曲面图

Fig. 1 Response surface diagrams of TP removal and  $OD_{680}$  removal

### 2.1.2 残余铝、铁控制效果

在最佳混凝参数条件下, 对浏阳河长沙段含藻水进行自气浮混凝处理时, 不同投药量(以 Fe 和 Al 计)对混凝后水溶液中残余铝、铁控制效果的影响如图 2 所示。混凝后上清液的 pH 稳定在 7.84~7.90, 说明自气浮混凝投药量对原水水样的 pH 影响甚微。随着投药量从 0.175 mmol/L 增至 0.350 mmol/L, 残余铝的质量浓度从 0.278 mg/L 逐渐降至 0.220 mg/L, 残余铁的质量浓度从 0.888 mg/L 大幅减小至 0.313 mg/L。在投药量为 0.525 mmol/L 时, 上清液中的残余铝和残余铁的质量浓度分别为

0.178、0.205 mg/L, 分别低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的限值 0.200、0.300 mg/L, 说明自气浮混凝对于残余铝、铁的控制效果较好。随着投药量继续增至 0.875 mg/L, 残余铝质量浓度的下降幅度有所减小, 残余铁的质量浓度先小幅降低, 而后有所升高, 说明此时  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的投加量过大(以 Fe 计), 对控制上清液中的残余铁不利。综合考虑残余铝、铁的控制效果, 浏阳河长沙段水样自气浮混凝的最佳投药量为 0.525 mmol/L。

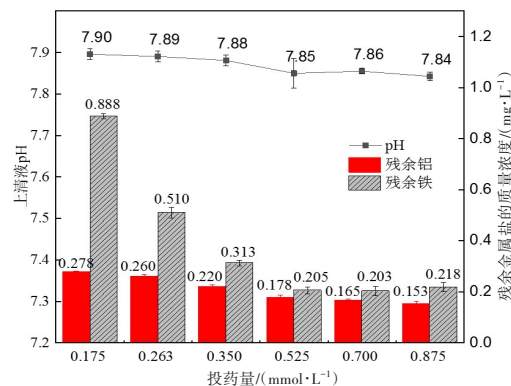


图2 不同投药量下残余铝、铁的质量浓度

Fig. 2 Residual Al/Fe mass concentration at different dosages

### 2.1.3 藻絮体自气浮效果

在对浏阳河长沙段含藻水自气浮混凝处理后, 不同投药量下藻絮体的自气浮情况如图 3 所示。在混凝结束后, 藻絮体陆续呈团块状自行上浮, 如图 3(a)~3(f) 所示。随着投药量从 0.175 mmol/L 增至 0.525 mmol/L, 自气浮的团块状藻絮体尺寸变大、数量变多, 且杯罐中气泡数量增加, 气泡大小不一。从图 3(d) 可以看出, 当投药量达到最佳时, 气泡数量最多, 团块状藻絮体尺寸最大, 杯罐底部残留的藻絮体最少, 藻絮体自气浮的程度最高, 完成自气浮所需时间约为 2 h。随着投药量的继续增加, 杯罐底部藻絮体的自气浮趋势明显减弱, 藻絮体中虽仍有气泡产生, 但漂浮在水面的藻絮体的数量明显减少。从图 3(f) 可以看出, 当投药量为 0.875 mmol/L 时, 只在底部藻絮体的表面观察到少量气泡, 藻絮体无明显自气浮现象。藻絮体的自气浮效果进一步说明对浏阳河长沙段水样进行混凝处理时, 最佳投药量取为 0.525 mmol/L 是合适的。此外, 杯罐中上清液的颜色随着投药量的增加先降低, 而后略有升高, 这与 2.1.2 中残余铁的质量浓度的变化趋势一致。

洞庭湖水系为由湘江、资江、澧水、沅江及其

一二级支流等最终汇入洞庭湖的水系组成的水网系统。浏阳河是湘江的一级支流,由文献[15-16]可知浏阳河长沙段含藻水的水质具有一定的代表性,自气浮混凝法适用于处理洞庭湖水系的同类型藻类污染水。

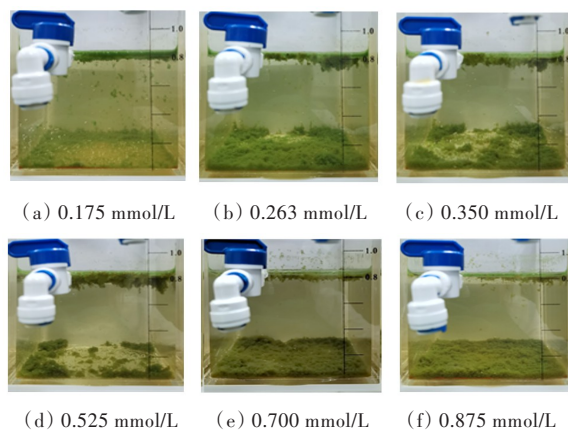


图3 不同投药量下藻絮体自气浮情况

Fig. 3 Self-flotation of algal flocs at different dosages

## 2.2 混凝机理

### 2.2.1 藻絮体的表面形貌分析

图4所示为铜绿微囊藻团和藻絮体湿样品的表面形貌。

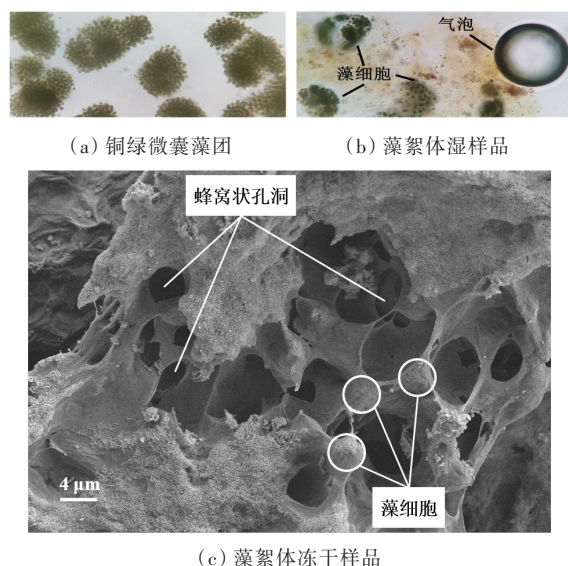


图4 铜绿微囊藻团和藻絮体样品的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of *Microcystis aeruginosa* clusters and algal flocs

不同于图4(a)中混凝前呈藻团状的铜绿微囊藻细胞,在最佳投药量条件下,铜绿微囊藻细胞与混凝剂的水解产物相结合生成藻絮体,同时产生微小气泡,如图4(b)所示。在图4(c)所示的藻絮体的SEM图中,藻细胞通过胞间丝状结构相连,藻

絮体中出现了大小不一的蜂窝状孔洞结构。胞间丝状结构可能是由胞外有机物(extracellular organic matter, EOM)产生的,其可促进藻细胞结合,而蜂窝状孔洞结构可能是由藻絮体冷冻干燥过程中逸出的气泡导致的,这进一步印证了2.1.3节中藻絮体的自气浮现象。

### 2.2.2 藻絮体的物相结构分析

图5和图6分别为藻絮体样品的FTIR和XRD图谱。

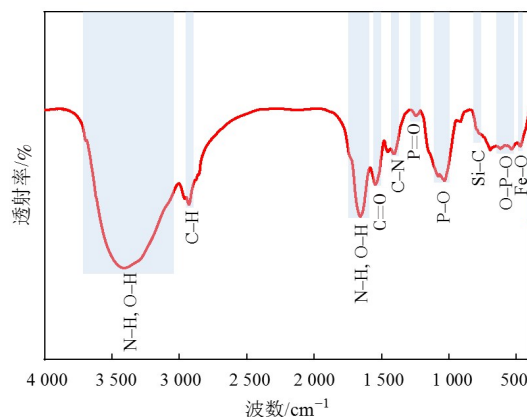


图5 藻絮体的FTIR图

Fig. 5 FTIR spectrum of algal flocs

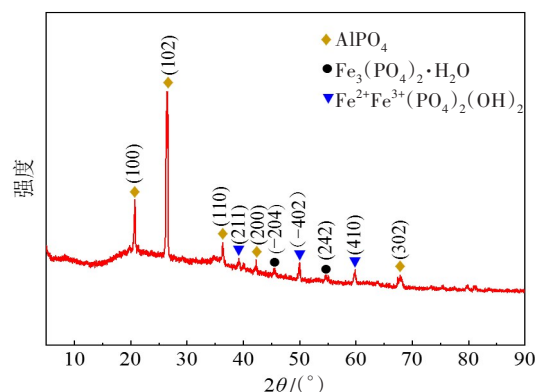


图6 藻絮体的XRD图

Fig. 6 XRD spectrum of algal flocs

由图5可知,藻絮体在 $3415\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰对应于N-H和O-H的变形振动, $2923\text{ cm}^{-1}$ 处为C-H的反对称伸缩振动, $1650$ 、 $1542$ 、 $1400\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰分别为O-H的变形振动和N-H的弯曲振动、C=O的伸缩振动以及C-N的振动<sup>[17-18]</sup>。 $1232\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰属于P=O的伸缩振动<sup>[19]</sup>。 $1079\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰为P-O的伸缩振动,是由铝盐水解产物与磷通过化学沉淀、离子交换和内球络合等作用形成 $\text{AlPO}_4$ 沉淀导致的<sup>[20]</sup>。在 $779\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为Si-C的振动<sup>[21]</sup>,这

可能是由亲水性  $\text{SiO}_2$  在混凝过程中与藻细胞发生化学反应导致的。藻絮体在  $613$ 、 $529$ 、 $471\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰,相对于  $634$ 、 $539\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{O-P-O}$  的变形振动<sup>[17]</sup>以及  $498\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Fe-O}$  的变形振动<sup>[22]</sup>发生了偏移,这可能是由官能团  $\text{O-P-O}$  和  $\text{Fe-O}$  发生相互作用导致的。

分析图 6 可知,藻絮体在  $20.7^\circ$ 、 $26.4^\circ$ 、 $36.3^\circ$ 、 $42.2^\circ$ 、 $67.8^\circ$  处的特征峰分别为  $\text{AlPO}_4$  (JCPDS No.10-0423) 的  $(100)$ 、 $(102)$ 、 $(110)$ 、 $(200)$ 、 $(302)$  晶格面,这与图 5(a) 中  $\text{P-O}$  的伸缩振动相符。在  $45.2^\circ$ 、 $54.9^\circ$  处的特征峰分别为  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS No.37-0481) 的  $(-204)$ 、 $(242)$  晶格面,在  $39.3^\circ$ 、 $49.8^\circ$ 、 $59.6^\circ$  处的特征峰分别为  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  (JCPDS No.33-0668) 对应于  $(211)$ 、 $(-402)$ 、 $(410)$  晶格面,这进一步证实  $\text{O-P-O}$  和  $\text{Fe-O}$  发生了相互作用。铝盐、铁盐的水解产物与磷发生相互作用产生的沉淀,不仅有利于水中磷的去除,也可以增强混凝处理方法对残余铝、铁的控制效果。同时,密度较小、结构疏松、分散均匀且形态不定的亲水性  $\text{SiO}_2$ ,可以与铝盐和亚铁盐水解产物进行有效接触进而发生吸附<sup>[10]</sup>。由此可推断,含藻水自气浮混凝处理的关键在于目标污染物与铝盐、亚铁盐水解产物以及亲水性  $\text{SiO}_2$  之间复杂的相互作用关系。

### 2.2.3 混凝过程 pH 和 Zeta 电位分析

浏阳河长沙段水样在自气浮混凝过程中 pH 和 Zeta 电位的变化情况如图 7 所示。

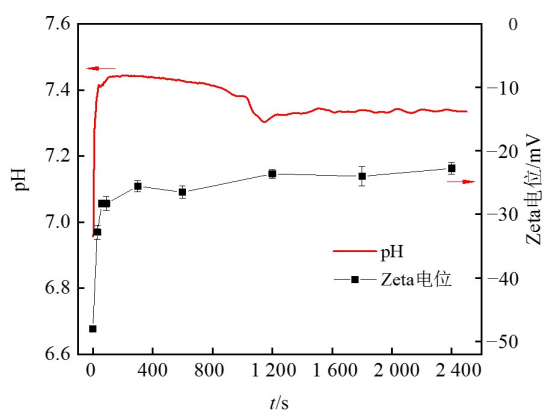


图 7 混凝过程中的 pH 和 Zeta 电位

Fig. 7 The pH and Zeta potential during the coagulation

从图 7 可以看出,原水水样的 Zeta 电位为  $-47.93\text{ mV}$ ,在加入混凝剂后,在快速搅拌阶段,Zeta 电位迅速上升至  $-28.71\text{ mV}$ ,pH 也快速升高并在混凝反应的前  $20\text{ s}$  内达到最大值  $7.45$ ,而后缓

慢下降。由此推测,在混凝反应初期,铝盐、铁盐水解产物通过压缩双电层和电性中和作用使铜绿微囊藻细胞发生脱稳并凝聚。在混凝的中、慢速搅拌阶段,Zeta 电位趋于稳定,并保持在  $-23.10\text{ mV}$  左右,pH 略有下降,而后回升并稳定在  $7.30$  附近。由此推测,在混凝反应中后期,铝盐、铁盐水解产物与铜绿微囊藻细胞之间的反应以吸附架桥和网捕卷扫为主。

### 2.2.4 藻絮体自气浮分析

在含藻水的混凝过程中,藻絮体产生自气浮现象的关键在于  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  发生双水解反应,产生  $\text{CO}_2$  气泡并与藻絮体发生相互作用。结合 2.2.1 节中藻絮体的表面形貌分析可知,混凝过程中产生的  $\text{CO}_2$  气泡黏附在藻絮体表面,且部分被藻絮体包裹。 $\text{CO}_2$  气泡在产生的初始阶段,与藻絮体发生碰撞,一部分黏附在藻絮体上,另一部分继续上浮直至破裂。当藻絮体上黏附的气泡达到一定数量后,部分气泡合并,气泡尺寸变大,大尺寸气泡或脱附,或破裂,或黏附在其他悬浮状藻絮体表面。在气泡的浮力作用下,与足量气泡紧密黏附的藻絮体密度减小,呈团块状自行上浮,直至漂浮于水面上<sup>[23]</sup>。图 8 为混凝过程中藻絮体自气浮示意图。

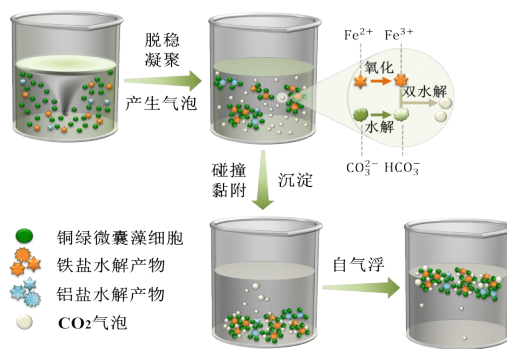


图 8 藻絮体自气浮示意图

Fig. 8 Schematic diagram of algal flocs self-floating

## 3 结论

采用硫酸铝、硫酸亚铁、亲水性  $\text{SiO}_2$  和碳酸钠混凝处理含藻水,除藻控磷效果最优的  $n(\text{CO}_3^{2-}) : n(\text{Fe}+\text{Al})$  和  $m(\text{Si}) : m(\text{Fe}+\text{Al})$  的值分别为  $1.75:1$  和  $1:2$ ,TP 和  $\text{OD}_{680}$  去除率分别高达  $89.71\%$  和  $95.00\%$ 。对于以铜绿微囊藻为优势藻种的浏阳河



长沙段含藻水,混凝条件下的最佳投药量为0.525 mmol/L(以Fe和Al计),残余铝和残余铁的质量浓度均低于GB 5749—2022中规定的限值,且藻絮体自气浮程度最高。

在混凝反应初期,铝盐、铁盐水解产物通过压缩双电层和电性中和作用使铜绿微囊藻细胞发生脱稳并凝聚。在混凝反应中后期,铝盐、铁盐水解产物与铜绿微囊藻细胞之间的反应以吸附架桥和网捕卷扫为主,Si—C等官能团也有助于藻细胞的去除。TP的去除主要是通过 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlPO}_4$ 生成沉淀来完成的,残余铝、铁的控制取决于亲水性 $\text{SiO}_2$ 与混凝水解产物的吸附作用。 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 发生双水解反应生成的 $\text{CO}_2$ 气泡与藻絮体发生碰撞,黏附在藻絮体上或被其包裹,致使藻絮体浮力增大从而自行上浮至水面。在2 h内大部分藻絮体以团块状结构完成自气浮,实现藻絮体与水的有效分离。

因此,自气浮混凝方法的研究成果可为洞庭湖水系藻类污染的应急处理或长效治理提供基础数据和技术支撑。

#### [参考文献]

- [1] 盛丰,张彬,盛鑫斌,等.铁山水库流域非点源污染负荷研究[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2023,20(2):82-91. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220117001.  
SHENG Feng, ZHANG Bin, SHENG Xinbin, et al. Non-point source pollution load in Tieshan Reservoir Basin[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2023, 20(2): 82-91. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220117001.
- [2] 刘珂,吴莎,陈婧,等.新型单级强化自养脱氮系统关键因子优化研究[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2022,19(2):28-36. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.02.003.  
LIU Ke, WU Sha, CHEN Jing, et al. Optimization of key factors for a novel single-stage enhanced autotrophic nitrogen removal system [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022, 19(2): 28-36. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.02.003.
- [3] WANG Y H, ZHUO S G, LI N, et al. Influences of various aluminum coagulants on algae floc structure, strength and flotation effect [J]. Procedia Environmental Sciences, 2011, 8: 75-80. DOI: 10.1016/j.proenv.2011.10.014.
- [4] SUN F, PEI H Y, HU W R, et al. The lysis of *Microcystis aeruginosa* in  $\text{AlCl}_3$  coagulation and sedimentation processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193/194: 196-202. DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.043.
- [5] GONZALEZ-TORRES A, PUTNAM J, JEFFERSON B, et al. Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts [J]. Water Research, 2014, 60: 197-209. DOI: 10.1016/j.watres.2014.04.046.
- [6] DUAN J M, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100/101/102: 475-502. DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00067-2.
- [7] 李勤卓,程继夏,顾军农,等.铁-铝盐混凝剂混合投加工工艺控制溶解性残余铝的机理[J].环境工程学报,2021,15(2):580-587. DOI: 10.12030/j.cjee.202005084.  
LI Mengzhuo, CHENG Jixia, GU Junnong, et al. Mechanism of controlling dissolved residual aluminum in simultaneous addition of iron and aluminum salt coagulants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 580-587. DOI: 10.12030/j.cjee.202005084.
- [8] HAO W D, HAO C Y, WU C R, et al. Aluminum induced intestinal dysfunction via mechanical, immune, chemical and biological barriers [J]. Chemosphere, 2022, 288: 132556. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132556.
- [9] WANG C, WANG X, WANG P F, et al. Effects of iron on growth, antioxidant enzyme activity, bound extracellular polymeric substances and microcystin production of *Microcystis aeruginosa* FACHB-905 [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 231-239. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.06.010.
- [10] AN G Y, YUE Y, WANG P, et al. Deprotonation and aggregation of  $\text{Al}_{13}$  under alkaline titration: a simulating study related to coagulation process [J]. Water Research, 2021, 203: 117562. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117562.
- [11] 邢伟,黄文敏,李敦海,等.铁盐除磷技术机理及铁盐混凝剂的研究进展[J].给水排水,2006,32(2):88-91. DOI: 10.13789/j.cnki.ww1964.2006.02.027.  
XING Wei, HUANG Wenmin, LI Dunhai, et al. Mechanism of iron salt phosphorus removal technology and research progress of iron salt coagulant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(2): 88-91. DOI: 10.13789/j.cnki.ww1964.2006.02.027.
- [12] DOLATABADI M, ŚWIERGOSZ T, AHMADZADEH S. Electro-Fenton approach in oxidative degradation of dimethyl phthalate: the treatment of aqueous leachate from landfills [J]. Science of the Total Environment, 2021, 772: 145323. DOI: 10.1016/j.

- scitotenv.2021.145323.
- [13] LANAN F A B M, SELVARAJOO A, SETHU V, et al. Utilisation of natural plant-based fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*) coagulant and okra (*Abelmoschus esculentus*) flocculant for palm oil mill effluent (POME) treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104667. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104667.
- [14] BELLO M M, NOUROUZI M M, ABDULLAH L C, et al. POME is treated for removal of color from biologically treated POME in fixed bed column: applying wavelet neural network (WNN)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 106–113. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.06.053.
- [15] 符哲, 郭晶, 黄代中, 等. 洞庭湖的富营养演变特征及影响因素[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2636–2645. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2021042005.
- FU Zhe, GUO Jing, HUANG Daizhong, et al. The evolution and influencing factors of eutrophication in Dongting Lake[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(8): 2636–2645. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2021042005.
- [16] ZHANG Y H, NIE X B, SUN S Q, et al. Preparation and application of Fe-Al-SiO<sub>2</sub> poly-coagulants for removing *Microcystis aeruginosa* from water [J]. Inorganics, 2023, 11(5): 210. DOI: 10.3390/inorganics11050210.
- [17] ZHAO Y, WANG Z H, CHEN M Y, et al. Effects of nitrogen to phosphorus ratios on algal growth and arsenate metabolism by *Microcystis aeruginosa* with dissolved organic phosphorus and nitrate as nutrients [J]. Algal Research, 2023, 69: 102922. DOI: 10.1016/j.algal.2022.102922.
- [18] 涂栾林, 万俊力, 张羽涵, 等. 磁性藻基炭对铁盐除藻的助凝特性[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 61–67. DOI: 10.19672/j.cnki.1003-6504.2021.05.008.
- TU Luanlin, WAN Junli, ZHANG Yuhan, et al. Coagulation-supporting characteristics of magnetic algae-derived biochar for algae removal by iron salts[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(5): 61–67. DOI: 10.19672/j.cnki.1003-6504.2021.05.008.
- [19] WANG X Y, SHI C, HAO X D, et al. Synergy of phosphate recovery from sludge-incinerated ash and coagulant production by desalinated brine [J]. Water Research, 2023, 231: 119658. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119658.
- [20] WANG X, XU H, JIAO R Y, et al. Coagulation removal of phosphorus from a Southern China Reservoir in different stages of algal blooms: performance evaluation and AIP matching principle analysis [J]. Science of the Total Environment, 2021, 782: 146849. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146849.
- [21] MARTIN L M A, SHENG J A, ZIMBA P V, et al. Testing an iron oxide nanoparticle-based method for magnetic separation of nanoplastics and microplastics from water [J]. Nanomaterials, 2022, 12(14): 2348. DOI: 10.3390/nano12142348.
- [22] LI S J, JIANG F, LEI T, et al. Phosphorus removal by in situ sprayed ferric chloride in Dianchi Lake: efficiency, stability, and mechanism [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 131: 320–328. DOI: 10.1016/j.psep.2019.09.021.
- [23] ZHANG H Y, LI L L, CHENG S Z, et al. Enhanced *Microcystis aeruginosa* removal and novel flocculation mechanisms using a novel continuous co-coagulation flotation (CCF) [J]. Science of the Total Environment, 2023, 857: 159532. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159532.

## Characteristics of self-flotating coagulation for treating algae-laden water in Changsha section of Liuyang River

WAN Junli<sup>1,2</sup>, ZHANG Yuhan<sup>1,3</sup>, NIE Xiaobao<sup>1,4</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, FANG Xin<sup>1</sup>, SUN Shiquan<sup>1,3</sup>

(1. School of Hydraulic and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 3. Engineering and Technical Center of Hunan Provincial Environmental Protection for River-Lake Dredging Pollution Control, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 4. Key Laboratory of Water-Sediment Sciences and Water Disaster Prevention of Hunan Province, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract: [Purposes]** In order to improve the chemical coagulation method for treating cyanobacterial blooms and solve the problems of algal flocs separation and collection, chemical conditions of coagulation were



optimized to increase removal efficiencies of target pollutants and reduce the risk of secondary pollution. [Methods] Based on the water quality characteristics of algae-laden water in Changsha section of Liuyang River, a new method of coagulation treatment with self-flotation was proposed. Aluminium salts, ferrous salts, hydrophilic silicon dioxide and sodium carbonate were used to treat algae-laden water. The optimal coagulation parameters for algae and phosphorus removal were determined by the quadratic regression model of the response surface methodology. The coagulation mechanism and self-flotation characteristics were discussed by combining coagulation effect and characterization analysis of algal flocs. [Findings] When  $n(\text{CO}_3^{2-}) : n(\text{Fe}+\text{Al})$  ( $n$  for the amount of matter) and  $m(\text{Si}) : m(\text{Fe}+\text{Al})$  ( $m$  for mass) were of 1.75:1 and 1:2 respectively, and the coagulant dosage was of 0.525 mmol/L, the highest removal efficiency of algal cells and total phosphorus, as well as the best degree of algae flocs self-flotating were achieved. Residual aluminum and iron concentrations were within the limit values of water quality standard. The self-floating coagulation treatment of algae-laden water was decided by the complex interactions between target pollutants and hydrolysis products of aluminum salt, ferrous salt, and hydrophilic silicon dioxide. In the early stage of coagulation, algal cells were destabilized and coagulated by compression of double electronic layer and electronic neutralization. In the middle and late stages of coagulation, target pollutants were removed by adsorption bridging, sweeping flocculation and functional groups of Si-C. The removal of total phosphorus and residual aluminum/iron depended on the formation of  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{AlPO}_4$ . Effective control of residual aluminum/iron was related to the adsorption of hydrophilic  $\text{SiO}_2$ . The algal flocs could be adhered with  $\text{CO}_2$  bubbles generated by double hydrolysis reaction between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  through collision to achieve self-flotation. [Conclusions] The treatment of algae-laden water by self-flotation coagulation method is highly efficient, stable and safe, with great application potential in emergency treatment or long-term treatment of algae pollution in the Dongting Lake water system.

**Key words:** algae-laden water; aluminum salt; iron salt; self-flotation; coagulation mechanism

**Manuscript received:** 2023-05-24; **revised:** 2023-07-08; **accepted:** 2023-07-08

**Foundation item:** The National Key R&D Program of China (2022YFE0105600); The Natural Science Foundation of Hunan Province (2020JJ4613); The Special Fund for Building Chenzhou National Sustainable Development Agenda Innovation Demonstration Zone of Hunan Province (2021sfq15)

**Corresponding author:** SUN Shiquan (1980—) (ORCID: 0000-0002-0887-9318), male, professor, research interest: cyanobacterial bloom control technology. E-mail: shiquan\_sun@csust.edu.cn

(责任编辑:石月珍;校对:赵冰;英文编辑:汪进婷)