

马小平, 李彭, 王拯, 等. 混凝强化一级处理捕获污水有机碳组分的特征分析[J]. 净水技术, 2025, 44(3): 113-122, 178.

MA X P, LI P, WANG Z, et al. Characteristics analysis of organic carbon components captured by coagulation-enhanced primary treatment in wastewater [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(3): 113-122, 178.

## 混凝强化一级处理捕获污水有机碳组分的特征分析

马小平<sup>1,2</sup>, 李彭<sup>2</sup>, 王拯<sup>1,\*</sup>, 林冰洁<sup>3</sup>, 张东<sup>4</sup>, 何义亮<sup>2</sup>

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃兰州 730070; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 3. 上海城投污水处理有限公司, 上海 201203; 4. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082)

**摘要** 【目的】利用混凝强化一级处理捕获有机碳来产酸、产甲烷是资源化的有效技术,但城市污水有机物组成复杂,对不同形态有机物的捕获特征缺乏系统清晰的认知。【方法】因此,分析城市污水中有机物形态与化学组成特征,筛选常用混凝剂并通过响应面法确定最佳混凝条件,最后分析混凝对污水有机碳的捕获效果。【结果】结果表明,城市污水中有机物不同形态化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)组成为:颗粒态(68.7%±2.1%)>胶体态(17.1%±1.9%)>低分子量溶解态(12.7%±0.2%)。絮凝剂+聚丙烯酰胺(polyacrylamide, PAM)的组合相较于单一絮凝剂、絮凝剂+活性污泥组合有较好的捕获效果。聚合氯化铁+PAM对有机碳的捕获率为68.5%±2.6%,其中对各形态的有机物捕获能力为:颗粒态(88.6%±4.3%)>胶体态(48.5%±11.2%)>低分子量溶解态(6.7%±1.5%)。从类别看对低分子量中碳氢化合物类、稠环芳烃类等不饱和物的捕获率最高。从元素组成看,对仅含C、H、O 3种元素组成的溶解态有机物更易捕获。【结论】总之,颗粒态有机物占城市污水主要部分,絮凝主要捕获颗粒态有机物和大分子溶解态不饱和的有机物。

**关键词** 城市污水 混凝强化一级处理 响应面法(RSM) 傅里叶变换 离子回旋共振质谱

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)03-0113-11

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.03.014

## Characteristics Analysis of Organic Carbon Components Captured by Coagulation-Enhanced Primary Treatment of Wastewater

MA Xiaoping<sup>1,2</sup>, LI Peng<sup>2</sup>, WANG Zheng<sup>1,\*</sup>, LIN Bingjie<sup>3</sup>, ZHANG Dong<sup>4</sup>, HE Yiliang<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China

3. Shanghai city sewage treatment Co., Ltd., Shanghai 201203, China;

4. Urban Water Resources Development and utilization <South> National Engineering Research Center, Shanghai 200082, China)

**Abstract** [Objective] Using coagulation-enhanced primary treatment to capture organic carbon for acid and methane production is an effective resource recovery technique. However, the organic composition of municipal wastewater is complex, and there is a lack of systematic and clear understanding of the capture characteristics of different organic forms. [Methods] Therefore, this study analyzed the forms and chemical compositions of organic substances in municipal wastewater, selected common coagulants, determined optimal coagulation conditions using response surface method ology, and finally assessed the coagulation's effect on capturing organic carbon in wastewater. [Results] The result showed that the composition of different forms of chemical oxygen demand (COD<sub>Cr</sub>) in organic matter in municipal wastewater was as follows: particulate (68.7%±2.1%)> colloidal (17.1%±1.9%)> ow molecular weight (12.7%±0.2%). The combination of flocculant + polyacrylamide (PAM) had a better capture effect than that of a single flocculant, flocculant and activated sludge combination. The capture rate of organic carbon was 68.5%±2.6% by polyferric chloride + PAM, and the capture capacity of organic matter in various forms was as follows: particulate state (88.6%±4.3%)>colloidal state (48.5%±

[收稿日期] 2024-03-09

[基金项目] 上海城投水务(集团)有限公司科研项目(KY.WB.23.001)

[作者简介] 马小平(1998—),男,硕士研究生,研究方向为,E-mail:2045633039@qq.com。

[通信作者] 王拯,副教授,E-mail:wangzheng@mail.lzjtu.cn。

11.2%) > low molecular weight dissolved state (6.7%±1.5%), and the capture rate of unsaturated substances such as hydrocarbons and fused cyclic aromatic hydrocarbons in low molecular weight was the highest in terms of category. In terms of elemental composition, it is easier to capture dissolved organic compounds containing only C, H and O elements. [ **Conclusion** ] In conclusion, particulate organic matter accounts for the main part of municipal wastewater. Flocculation mainly captures granular organic matter and macromolecular dissolved unsaturated organic matter.

**Keywords** urban wastewater coagulation-enhanced primary treatment response surface method (RSM) Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

面对人类对资源需求的日渐增加和资源的日渐匮乏之间的矛盾,需要重新认识污染物的价值。城市污水中有丰富的有机碳资源,传统污水处理厂的生物处理工艺以去除为主,有机碳资源未得到充分利用,且在处理过程中消耗大量的电能<sup>[1]</sup>。因此,需要将城市污水的碳资源高效回收并充分利用,以减少碳资源的浪费与工艺能耗<sup>[2]</sup>。

有学者提出,使用高速率活性污泥生物絮凝技术<sup>[3-5]</sup>、膜分离技术<sup>[6-7]</sup>等捕获并分离有机碳源用于水解产酸、产甲烷,实现对资源的充分利用<sup>[8-10]</sup>。但是该方法捕获效率低、流程复杂,且存在不可避免的碳损耗。相较于上述方法,化学强化一级处理碳源浓缩技术更为简单且成熟,通过添加常用絮凝剂<sup>[11-13]</sup>,如聚合氯化铁(PFC)、聚合氯化铝(PAC)、聚合硅酸铝铁(PSAF)等,以及有机絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)、壳聚糖等<sup>[14-15]</sup>来捕获污水中的碳源。通过将PAC与活性炭、磁粉相结合来处理污水,能够去除78%的化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)和72%的总磷(TP),同时出水溶解态化学需氧量(SCOD<sub>Cr</sub>)/总化学需氧量(TCOD<sub>Cr</sub>)的比例大幅度缩减<sup>[2]</sup>。研究<sup>[12]</sup>表明,絮凝剂FeCl<sub>3</sub>、PFC、PSAF城市污水中有机物的捕获主要是颗粒物,对溶解态有机物的捕获率较低,仅有8.5%。可见,絮凝剂对城市污水中悬浮物质有较好的捕获效果,但对溶解态有机物的捕获率极低。而且絮凝剂在城市污水碳源捕获方面使用越来越多,且多数研究聚集在改变污水性质而提高捕获能力,如pH、温度、溶液浓度等<sup>[16-20]</sup>,但对混凝实际的最佳工艺条件并不明确,且对城市污水絮凝前后有机物形态特征与组成变化不清楚。

因此,本研究以城市污水为研究对象,分析城市污水有机碳源形态特征与物质组成,对常规絮凝剂进行筛选并确定絮凝工艺的最佳条件,再分析在最优条件下,对不同形态有机物的捕获特征和低分子质量形态的有机物组成变化,来掌握污水有机物的

组成与絮凝剂对污水有机物的捕获效能,从而为优化实际工艺与研究提高捕获能力方面提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品来源与性质分析

污水和活性污泥分别采集自上海市某污水处理厂的沉砂池出水和曝气池,用聚乙烯桶采集污水与活性污泥,并快速运往实验室进行常规水质检测(表1)与混凝试验。

表1 城市污水常规水质指标  
Tab. 1 Conventional Water Quality Indices of Urban Wastewater

指标	数值
pH值	7.4±0.2
TCOD <sub>Cr</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	290.1±6.1
SCOD <sub>Cr</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	91.5±0.5
总氮(TN)/(mg·L <sup>-1</sup> )	38.9±3.4
TP/(mg·L <sup>-1</sup> )	4.5±0.4
总固体(TS)/(mg·L <sup>-1</sup> )	952.2±65.5
水中挥发性悬浮固体/(mg·L <sup>-1</sup> )	654.2±30.0
活性污泥挥发性悬浮固体/(mg·g <sup>-1</sup> )	499.6±52.0

活性污泥预处理:将活性污泥在500 r/min下离心4 min,倒掉上清液并加去离子水再次离心,并重复3次,离心后的活性污泥用于试验和活性污泥挥发性悬浮固体测定。

### 1.2 混凝沉淀试验

1) 单一絮凝剂混凝试验:将各絮凝剂(20、40、60、80、100 mg/L)、活性污泥(0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 g/L)分别投加在装有500 mL水样的烧杯中,在200 r/min快速搅拌2 min,40 r/min下慢速搅拌10 min。

2) 絮凝剂+PAM试验:先投加絮凝剂,在快速混匀阶段结束后投加助凝剂PAM(4 mg/L)。

3) 活性污泥+絮凝剂试验:先投加活性污泥

(1.5 g/L)并慢速搅拌 15 min,再加入絮凝剂进行快速混匀和慢速絮凝试验。

4) 响应面优化(RSM)试验:PFC和PAC剂量均为40 mg/L,选定絮凝剂PAM的浓度( $X_1$ )、慢速搅拌速度( $X_2$ )与慢速搅拌时间( $X_3$ )3个因素,以 $COD_{Cr}$ 的捕获率为响应值,运用Design-Expert 13中的中心复合设计(CCD),总计40组试验,设计因素如表2所示。

表2 RSM试验设计水平

Tab. 2 Factors and Levels of RSM Experiment

因素	水平		
	-1	0	1
$X_1$	3	6	9
$X_2$	30	55	80
$X_3$	8	14.5	21

### 1.3 污水水质测定方法

#### 1) 常规水质指标测定

$COD_{Cr}$ 采用重铬酸钾滴定法测定(HJ 828—2017);TP用钼酸铵分光光度法测定(GB 11893—89);用总有机碳氮分析仪测定溶解性有机碳(DOC);使用哈希DR6000在254 nm处测定其吸光度,并利用式(1)计算单位浓度的DOC中芳香族化合物含量。

$$S_{UVA} = \frac{2.303U_V}{LC} \quad (1)$$

其中: $S_{UVA}$ —— $SUVA_{254}$ 值,表示单位浓度的DOC中芳香族化合物含量指标, $L/(mg \cdot m)^{[21]}$ ;

$U_V$ —— $UV_{254}$ 值,表示水样在254 nm处的吸光度, $cm^{-1}$ ;

$L$ ——比色皿的宽度,m;

$C$ ——水样的溶解性有机碳质量浓度,mg/L。

#### 2) 污水有机物形态分级

各部分有机物按 $COD_{Cr}$ 计,未过滤的原污水中总有机物为 $TCOD_{Cr}$ ,其中包含颗粒态和溶解态。取180 mL用0.45  $\mu m$ 滤膜过滤后的水样,倒入超滤杯中,在0.2 MPa下,用磁力搅拌器在350 r/min下过滤并收集滤出液在烧杯中。待烧杯中溶液剩余1/6时,得到150 mL的滤出液,为低分子质量溶解态有机物(L $COD_{Cr}$ );再往超滤杯中加入150 mL超纯

水并过滤,弃掉滤出液,如此重复2次,最后再将超滤杯中的溶液用超纯水稀释至180 mL,得到胶体态有机物( $CCOD_{Cr}$ )部分。颗粒态有机物( $PCOD_{Cr}$ )计算如式(2)~式(4)。

$$T_{COD} = P_{COD} + C_{COD} + L_{COD} \quad (2)$$

$$S_{COD} = C_{COD} + L_{COD} \quad (3)$$

$$P_{COD} = T_{COD} - S_{COD} \quad (4)$$

其中: $T_{COD}$ —— $TCOD_{Cr}$ 质量浓度,mg/L;

$P_{COD}$ —— $PCOD_{Cr}$ 质量浓度,mg/L;

$C_{COD}$ —— $CCOD_{Cr}$ 质量浓度,mg/L;

$L_{COD}$ —— $LMCOD_{Cr}$ 质量浓度,mg/L。

#### 3) 低分子质量有机物组分分析

使用HLB柱(200 mg 3 mL)对水样中有机物进行固相萃取,萃取后的样品用傅里叶回旋共振质谱仪(FT-ICR-MS)表征水样低分子质量溶解态[200~1 000 kDa (1 Da=1 u)]有机物组成<sup>[22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝对 $COD_{Cr}$ 和TP的捕获效果

城市污水处理厂使用的常规絮凝剂较多,筛选出捕获能力较强的絮凝剂有利于捕获更多的有机碳,同时磷作为微生物生长必需的元素,同时作为不可再生资源,探究TP的捕获效果也有利于监控磷的流向。因此选取 $COD_{Cr}$ 和TP来表征PFC、PAC、PSAF活性污泥生物絮凝剂的捕获能力。

从活性污泥对城市污水中 $COD_{Cr}$ 和TP的捕获结果(图1)来看,单独投加活性污泥有利于碳源捕获。随着投加量的增加, $COD_{Cr}$ 浓度呈现先增加后

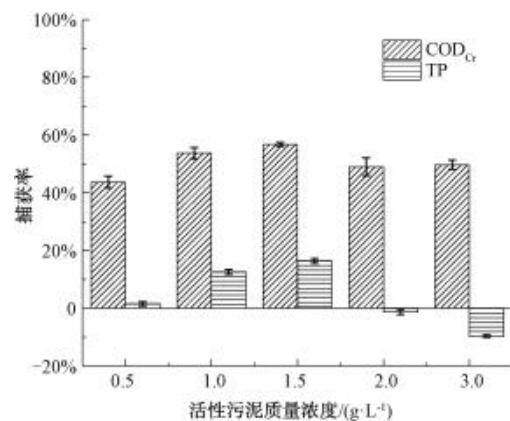


图1 活性污泥对城市污水中 $COD_{Cr}$ 、TP的捕获率

Fig. 1 Capture Rates of  $COD_{Cr}$  and TP in Urban Wastewater by Activated Sludge

减小的趋势,在 1.5 g/L 时捕获率达到  $56.80\% \pm 0.64\%$ ,对 TP 的捕获也有同样的趋势,最高捕获率为  $17.10\% \pm 0.85\%$ ,且在 2 g/L 后呈现负的捕获率,这与先前学者<sup>[12]</sup>的研究相似,在高浓度时有释磷现象。

对比 PFC、PAC、PSAF 的对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的捕获情况,如图 2 所示,三者都随着剂量的增加对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的捕获率也在增加,且增加幅度逐渐变缓。这可能是因为絮凝剂主要捕获污水中的  $\text{PCOD}_{\text{Cr}}$ ,而对  $\text{LMCOD}_{\text{Cr}}$  捕获较少,导致剂量增加也并没有明显

的捕获,其最高捕获率分别为  $73.20\% \pm 1.35\%$ 、 $84.00\% \pm 1.29\%$ 、 $75.50\% \pm 1.90\%$ ;而在增加助凝剂 PAM 后,对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的捕获率均有增加,但增加并不明显,增加幅度在 1%~18%。可能是因为存在有絮凝剂的情况下,对污水中  $\text{PCOD}_{\text{Cr}}$  的捕获较好,而 PAM 主要起助凝作用,对溶解态组分的捕获能力有限,因此并未有太大的捕获率的变化<sup>[22]</sup>。而在加入活性污泥后,与单加絮凝剂对比,捕获效果增加不明显。

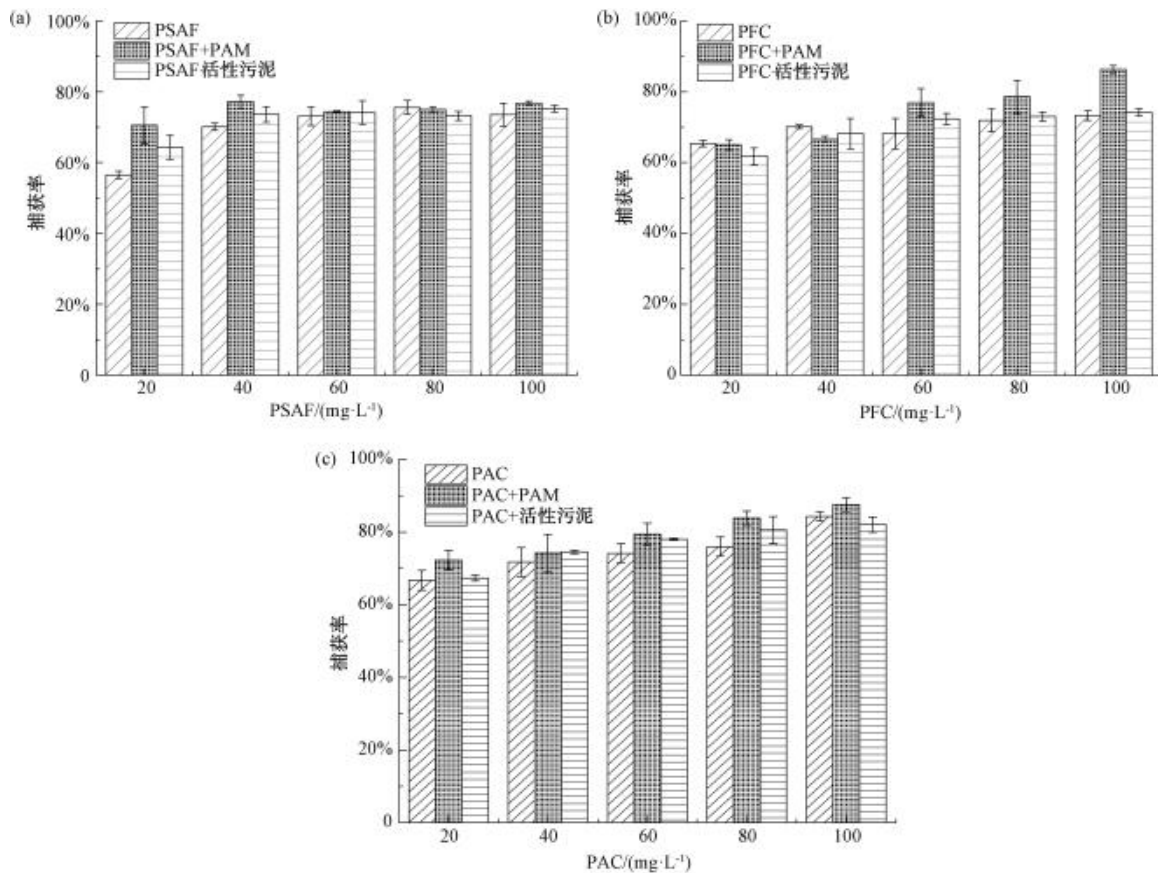


图 2 各絮凝剂对城市污水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的捕获率

Fig. 2 Capture Rates of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  in Urban Wastewater by Each Flocculant

图 3 为絮凝剂对 TP 的捕获情况,可以看出 TP 的捕获率随剂量的增加也有同  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  一样的趋势, PFC 的捕获率在 26.0%~62.8%, PAC 为 43.5%~95.9%, PSAF 为 27.1%~73.5%,可以看出铝基对 TP 的捕获效果最好,而 PSAF 的捕获效果优于 PFC 也可能是铝的存在。加入 PAM 后增加幅度较为明显,且在 100 mg/L 的 PAC+PAM 的捕获率达到  $99.50\% \pm 0.11\%$ 。而在加入活性污泥后,对 TP 的捕获率均呈现负的捕获率。利用活性污泥的吸附作用

来捕获碳源总体上捕获率偏低,且活性污泥其本身带有大量的有机物,可以向水体中释放,导致水体中有机物增加,影响  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的捕获率效果。在投加活性污泥捕获有机碳时,水中氧气含量较低,为缺氧环境,致使释磷菌向水中释放大量的磷和有机物,导致水体 TP 和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  出现负捕获率<sup>[13-15]</sup>。可以看出,在利用活性污泥吸附来捕获有机物时,需要控制活性污泥吸附条件,如溶解氧、水力停留时间等,以提高捕获效果。

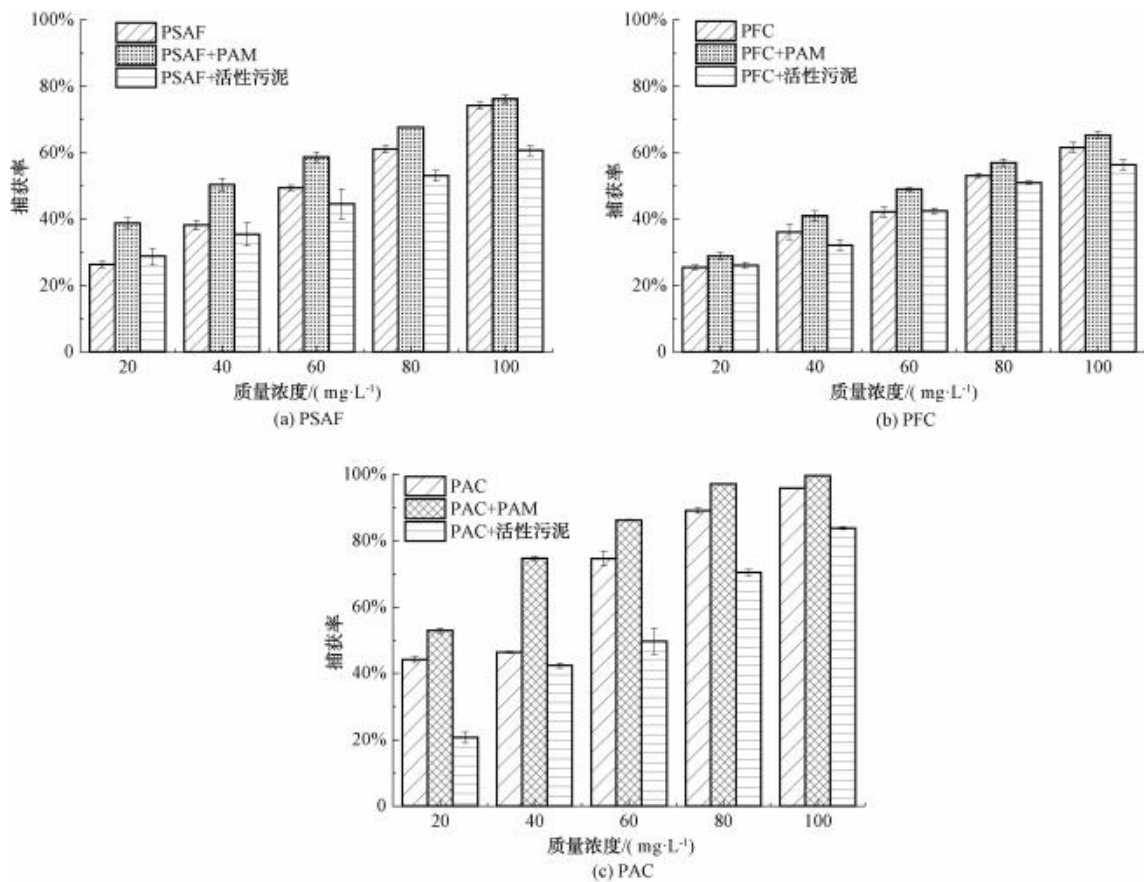


图3 各絮凝剂对城市污水 TP 的捕获率

Fig. 3 Capture Rates of TP in Urban Wastewater by Each Flocculant

从整体上可以看出,无论是对  $COD_{Cr}$  还是 TP 的捕获能力,在低剂量 (20 mg/L) 或者高剂量 (100 mg/L) PAC 都优于其他 2 种絮凝剂。研究<sup>[23-24]</sup>表明, PAC 水解生成的  $Al(OH)_3$  颗粒比 PFC 生成的氢氧化物更小且均有,有更大的比表面积,且通常 PAC 通常具有较高的电荷密度,这使得污水中的细小颗粒和溶解性有机物能够更好地被 PAC 所吸附捕获,从而对  $COD_{Cr}$  和 TP 有更好的捕获效果。且在加入助凝剂后对 TP 的捕获效果有显著增加,而活性污泥无明显的效果,甚至有释磷现象影响磷的捕获。是因为活性污泥在曝气池中的吸收了大量的磷,在利用活性污泥捕获有机碳时,磷的释放会影响污水中磷的捕获效果<sup>[25]</sup>,是影响磷捕获一个重要因素。从结果来看,在高浓度污泥时有磷的释放,这将增加污水中的磷的浓度,给除磷阶段带来困难。

## 2.2 PFC 和 PAC 的工艺优化

为了更加高效地捕获污水中的有机碳,使用

Design-Expert 13 软件对 PFC 和 PAC 的混凝条件进行了工艺优化。通过软件分析,得出 2 个响应面最适用的模型是二次型模型,其数学模型如式 (5) ~ 式 (6)。2 个模型的显著性水平 ( $P$ ) 均小于 0.01,表明该模型极显著,而失拟项均大于 0.05,说明建立的该模型合理。且该模型变异系数 ( $CV$ ) 值分别为  $0.7214 < 10\%$ 、 $1.6 < 10\%$ ,精密度分别为  $16.2878 > 4$ 、 $9.3579 > 4$ ,说明该模型精确度可信,模型可靠;模型相关系数  $R_{PFC}^2 = 0.9484$ 、 $R_{PAC}^2 = 0.8897$ ,校正决定系数  $R_{PFC}^2 = 0.9020$ 、 $R_{PAC}^2 = 0.7905$ ,说明该模型能够较好地说明各因素水平之间的关系,能解释 90.2% 和 79.05% 的响应值变化。

$$Y_{PFC} = 70.6507 + 1.4087X_1 + 0.0867X_2 - 0.1424X_3 - 0.0022X_1X_2 - 0.0054X_1X_3 + 0.0010X_2X_3 - 0.0585X_1^2 - 0.0004X_2^2 + 0.0007X_3^2 \quad (5)$$

$$Y_{PAC} = 43.1585 + 1.7164X_1 + 0.1812X_2 +$$

$$0.694 5X_3 - 0.008 6X_1X_2 + 0.006 7X_1X_3 - 0.000 8X_2X_3 - 0.132 9X_1^2 - 0.001 3X_2^2 - 0.017 0X_3^2 \quad (6)$$

其中:  $Y_{PFC}$  ——PFC 作为捕获剂的响应面模型;  
 $Y_{PAC}$  ——PAC 作为捕获剂的响应面模型。

由图 4、图 5 可知,PFC 随着 PAM 剂量、转速、混凝时间的增加,COD<sub>Cr</sub> 的捕获率也在增加,而

PAC 则先增加后减小。而各个因素的交互相关性并不显著 ( $P > 0.05$ ),说明在该范围内,各个因素间的相互影响较小。而 PAC 较 PFC 的响应面 3D 图呈现清楚的椭圆形结果,等高线图的形状可反映两两因素交互作用的强弱,若等高线的形状越接近椭圆,则两者交互作用越明显<sup>[20]</sup>。随着剂量、转速、混凝时间的增加,对 COD<sub>Cr</sub> 的捕获率先增加后减小。

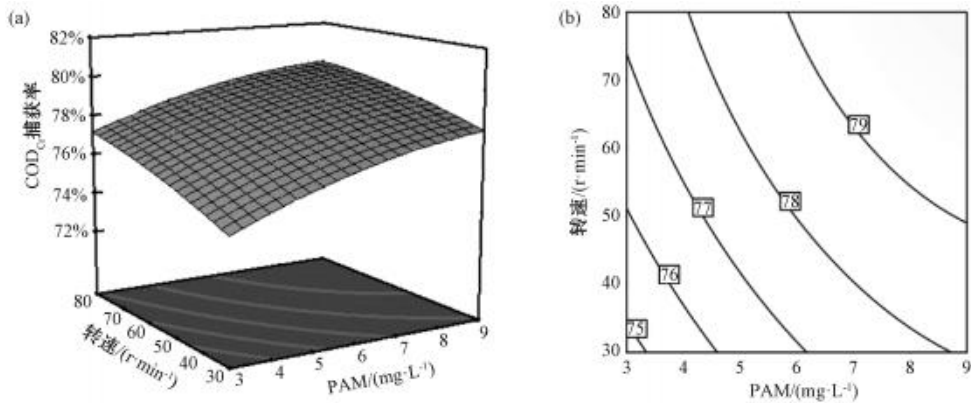


图 4 (a)PFC 3D 响应面图;(b)等高线图  
 Fig. 4 (a) PFC 3D RSM Map; (b) Contour Map

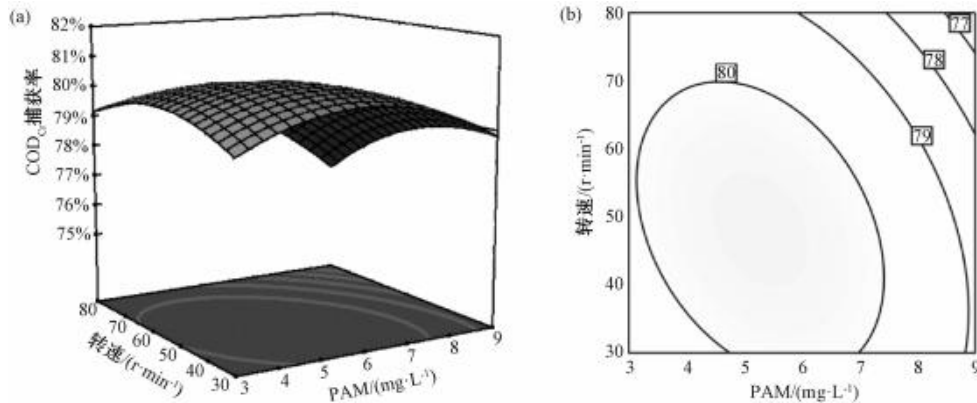


图 5 (a)PAC 3D 响应面图;(b)等高线图  
 Fig. 5 (a) PAC 3D RSM Map; (b) Contour Map

从图 6(a)、(b)的预测值与真实值关系图可知,PFC 和 PAC 的试验值与预测值都有较好的线性。选择 PFC 在 PAM (4.5 mg/L)、转速 (50 r/min)、时间(14.5 min)为最佳条件,作为后续试验条件。而从 PAC 的模型得出在 PAM (5.3 mg/L)、转速 (55 r/min)、时间(13.5 min)为最佳混凝条件。

## 2.3 混凝对各形态有机物的捕获能力

### 2.3.1 城市污水进水有机物形态组成特征与 PFC 对有机物的捕获特征

对城市污水中有机物的解析有利于更加深入了解污水有机物组成,从而更加深入的认识混凝对污水有机碳的捕获特征。如图 7(a)所示,污水有机物物理分级结果,在城市污水中,PCOD<sub>Cr</sub>、SCOD<sub>Cr</sub> 分别

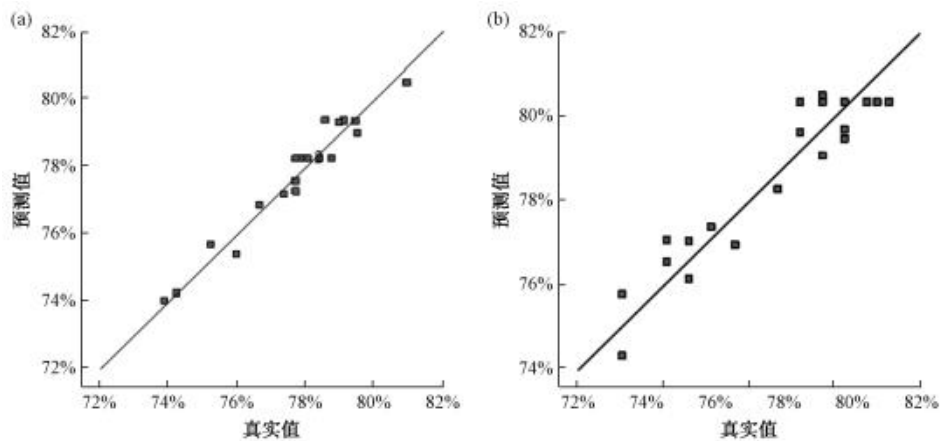


图6 (a)PFC;(b)PACI的预测值和真实值关系

Fig. 6 Predicted and Actual Values of (a) PFC; (b) PACI

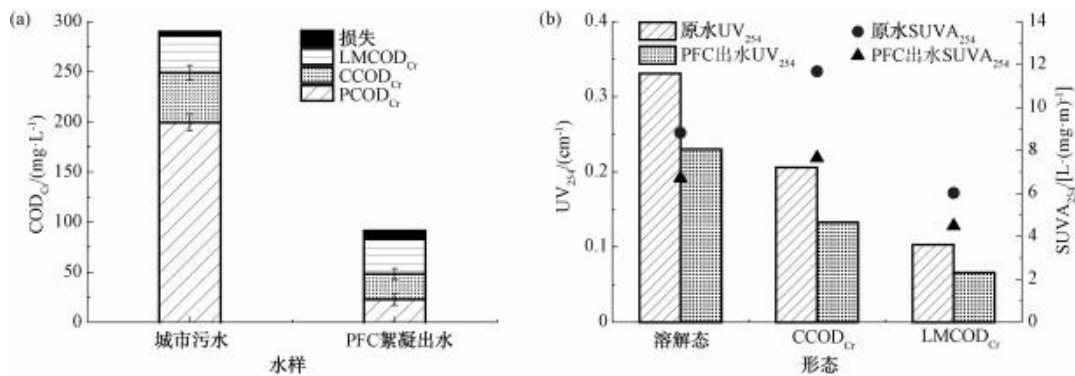


图7 城市污水和PFC絮凝出水有机物变化

Fig. 7 Changes of Organic Matters in Urban Wastewater and Flocculation Effluent of PFC

占污水组成的  $68.7\% \pm 2.1\%$ 、 $31.60\% \pm 0.17\%$ ，而  $CCOD_{Cr}$ 、 $LMCOD_{Cr}$  分别占  $TCOD_{Cr}$  的  $17.1\% \pm 1.9\%$ 、 $12.7\% \pm 0.2\%$ ，其中  $CCOD_{Cr}$  占  $SCOD_{Cr}$  的  $54.3\% \pm 5.9\%$ ，可以看出溶解态中超过一半的有机物的分子质量大于 1 kDa， $CCOD_{Cr}$  占比较多。也有学者研究<sup>[26]</sup>得出，城市污水有机物形态占比中  $SCOD_{Cr}$  为  $30\% \sim 40\%$ <sup>5</sup>，且城市污水中生物聚合物(HP)分子量大于 6 kDa，占比达到  $15.8\% \sim 45.4\%$ ，而腐殖类(HS)的分子量为 0.5~6 kDa，占  $44.4\% \sim 55.3\%$ <sup>[27]</sup>，这与本研究的结果基本一致。

### 2.3.2 PFC 对有机物的捕获特征

综合考虑絮凝剂对有机碳源的捕获效能和工程经济分析，选择 PFC 在其最优条件下混凝捕获作为分析絮凝剂对不同形态有机物的捕获特征。对于絮凝出水，由图 7(a)可知，各形态有机物占比为： $PCOD_{Cr}$  占  $26.4\% \pm 6.4\%$ ， $CCOD_{Cr}$ 、 $LMCOD_{Cr}$  占  $29.5\% \pm 6.4\%$ 、 $39.8\% \pm 1.7\%$ 。与原水相比，PFC 捕获了  $68.5\% \pm 2.6\%$  的有机物，对  $PCOD_{Cr}$ 、 $CCOD_{Cr}$  和

$LMCOD_{Cr}$  捕获了  $88.6\% \pm 4.3\%$ 、 $48.5\% \pm 11.2\%$  和  $6.7\% \pm 1.5\%$ 。从形态组成变化来看，原水中以  $PCOD_{Cr}$  为主要形态，对  $PCOD_{Cr}$ 、 $CCOD_{Cr}$  捕获明显，而对  $LMCOD_{Cr}$  (<1 kDa) 难以捕获，无机金属氢氧化物在去除水中微量溶解低分子质量有机物时效果不明显，分子质量越小，对于絮凝剂来说更难捕获<sup>[1,28]</sup>。

$UV_{254}$  表示水样在 254 nm 处的吸光度，主要有木质素、丹宁、腐殖质和各种含有芳香烃和双键或羟基的共轭体系的有机化合物，是一类有机物的综合指标，该值越大说明含量越大<sup>[29-30]</sup>。而  $SUVA_{254}$  值的大小在不同程度上可以反映系统中有机物成分(共轭不饱和双键)、芳香化程度及其生化特性<sup>[32]</sup>。结果如图 7(b)所示，混凝之后污水中溶解态  $UV_{254}$  从  $0.331 \text{ cm}^{-1}$  降低到  $0.230 \text{ cm}^{-1}$ ，其中  $CCOD_{Cr}$  减小了  $0.073 \text{ cm}^{-1}$ ， $LMCOD_{Cr}$  减小了  $0.037 \text{ cm}^{-1}$ ，可以看出混凝对  $CCOD_{Cr}$  的  $UV_{254}$  降低较明显，而对  $LMCOD_{Cr}$  有机物的  $UV_{254}$  降低相对并不明显。从

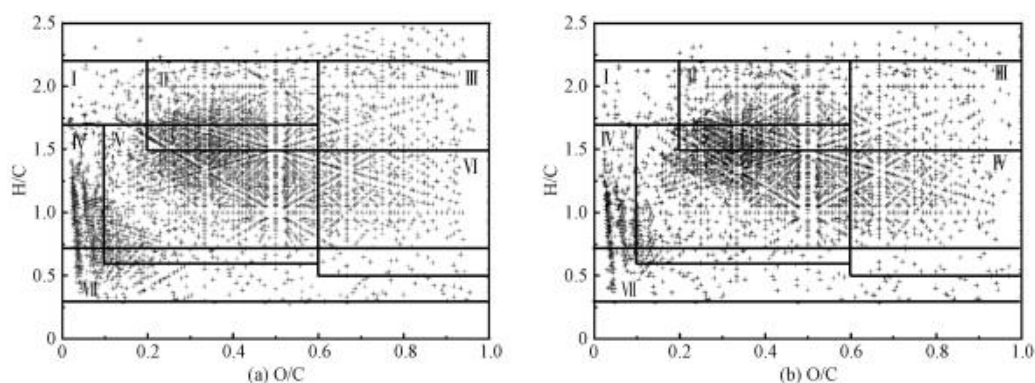
SUVA<sub>254</sub> 来看,与 UV<sub>254</sub> 有相同的变化趋势,在 CCOD<sub>Cr</sub> 中具有更高的芳香化程度;总体下降了 23.9%,其中 CCOD<sub>Cr</sub> 和 LMCOD<sub>Cr</sub> 的 SUVA<sub>254</sub> 降低至 7.68、4.48 L/(mg·m),分别降低了 34.5% 和 25.5%。相比溶解态,CCOD<sub>Cr</sub> 因为分子质量更大,有更多的不饱和有机化合物,UV<sub>254</sub> 值和 SUVA<sub>254</sub> 也更高,而混凝对水中的 LMCOD<sub>Cr</sub> 更难捕获,因而捕获的 LMCOD<sub>Cr</sub> 不饱和芳香烃也更多,这与之前学者<sup>[31]</sup>的研究一致。

### 2.3.3 城市污水与絮凝捕获出水有机物质谱特征

FT-ICR-MS 被用来分析天然水体中复杂溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)组成,H/C、O/C、Almod 分别表示该化学物质的氢碳比、氧碳比和不饱和度,通过这些指标将有机物分为 7 类物质<sup>[32]</sup>,用 Van Krevelen 图表示[图 8(a)]。从图中可以看出,低 H/C 与低 O/C 处,有机物种类丰富,为不饱和碳氢化合物类和稠环芳烃类似物;而在 O/C 为 0.2~0.6 与 H/C 比为 1.0~1.7 处也较为集中,主要为蛋白质和氨基糖、木质素类似化合物。从整个污水处理厂物质种类组成占比来看(表 3),其中木质素类、单宁酸类、蛋白质氨基糖类、不饱和碳氢化合物类、稠环芳烃类、脂类分别占 51.3%、11.3%、9.2%、7.0%、5.7%、1.4%,可以看出污水中木质素类似物为主要组成部分,丰度最高。有机物按 C、H、O、N、S 元素组成划分,可以分为 CHO、CHON、CHOS、CHONS 4 个组分,在原水中 CHON-

DOM、CHO-DOM、CHOS-DOM、CHONS-DOM 分别占 32.4%、28.3%、23.4%、15.9%,以 CHON-DOM 的组成最多,CHO-DOM 次之,而一般来讲自然水体中 CHO-DOM 的含量普遍高于其他种类,而 CHNS-DOM 含量一般最低<sup>[33]</sup>。

从 PFC 絮凝出水中低分子质量 DOM Van Krevelen 图[图 8(a)、(b)]来看,相比于原污水,可以看到低 O/C、H/C 处,以及 O/C 为 0.3, H/C 比为 1.5 处有机物较为明显的减少。而从表 3 也可以看出,混凝对污水中的脂类、不饱和碳氢化合物和稠环芳烃等类似物的捕获率较高,均在 40% 以上。对糖类、蛋白质/氨基糖、木质素类似物的捕获率分别为 25.4%、17.9%、8.6%,捕获率相对较低。而污水中单宁酸类似物不降反增,结合表 3 可知,污水中 CHOS-DOM 也有小幅度的增加,表明在絮凝过程中,存在着有机物之间分子式的改变,有学者对污水厂絮凝出水与原水对比发现,出水中同样有新物质的生成<sup>[28]</sup>。絮凝后 DOM 与原水相比,分子式丰度由原来的 5 847 个减少到 4 723 个,减少了 19.2%; Almod 表示有机物的不饱和度,该值越大则饱和度越低,而原水中有 353 种分子式的 Almod 值>0.67,但捕获率达到了 44.8%,可以得出絮凝对不饱和物质的捕获能力较强。从各部分占比来看,与原水相比,CHO-DOM、CHON-DOM、CHONS-DOM 捕获率在 19%~32%。从以上结果可以看出,混凝对 LMCOD<sub>Cr</sub> 捕获低,且无论是 CCOD<sub>Cr</sub> 还是 LMCOD<sub>Cr</sub>,



注: I 为脂类(lipids); II 为蛋白质/氨基糖类(proteins/amino sugars); III 为糖类(carbohydrates); IV 为不饱和碳氢化合物类(unsaturated hydrocarbons); V 为木质素类(lignins); VI 为单宁酸类(tannins); VII 为稠环芳烃类(condensed aromatics)。

图 8 (a)城市污水;(b)PFC 絮凝出水的低分子质量 DOM 的 Van Krevelen 图

Fig. 8 Van Krevelen Diagram of Low Molecular Weight DOM in (a) Urban Wastewater; (b) Flocculation Effluent of PFC



从光谱分析、质谱分析来看,对不饱和有机物都具有明显的捕获效果。Liu 等<sup>[34]</sup>研究 PFC 对天然有机物的捕获效果发现,PFC 可以有效去除 UV<sub>254</sub> 不饱和有机物,同时 Zhang 等<sup>[35]</sup>通过 PFC+PAM 组合,UV<sub>254</sub> 的去除率达到了 88.08%,对不饱和物质有较好的去除效果,与本研究结果相似。可能是因为不饱和物质通常具有一定的亲和性,带有一定的电荷,容易与絮凝剂发生吸附作用。另外絮凝剂的分子结构可能具有一些活性位点,能够与不饱和物质分子之间形成相互作用,例如氢键、范德华力等,从而使不饱和物质被捕获在絮凝物中。

表 3 城市污水与 PFC 絮凝出水低分子质量 DOM 分子组成  
Tab. 3 Composition of Low Molecular Weight DOM in Urban Wastewater and Flocculation Effluent of PFC

类别	项目	污水有机物分子组成/个	PFC 絮凝有机物分子组成/个	捕获率
元素组成	CHO	1 656	1 132	31.6%
	CHON	1 892	1 493	21.1%
	CHOS	1 368	1 370	-0.15%
	CHONS	931	718	22.9%
	总计	5 847	4 723	19.2%
物质分类	脂质类	82	47	42.7%
	蛋白质/氨基糖类	535	399	25.4%
	糖类	442	404	8.6%
	不饱和碳氢化合物类	410	236	42.4%
	木质素类	2 998	2 460	17.9%
	单宁酸类	663	694	-4.7%
	稠环芳烃类	332	177	46.7%
	-	Almod 值>0.67	353	195

### 3 结论

(1)PCOD<sub>Cr</sub> 是城市污水中有机物的主要形态,LMCOD<sub>Cr</sub> 最少。3 种形态有机物占比:PCOD<sub>Cr</sub> (68.7% ± 2.1%)、CCOD<sub>Cr</sub> (17.1% ± 1.9%)、LMCOD<sub>Cr</sub> (12.7% ± 0.2%);LMCOD<sub>Cr</sub> 中木质素类似物丰度最高,占 51.5%,脂类最低(1.4%);以 CHON 为元素组成的有机物丰度最高,而 CHONS 丰度最低。

(2)PAC+PAM 混凝对 COD<sub>Cr</sub> 和 TP 的捕获率最高。加入 PAM 的捕获能力显著提高 TP 的捕获效果,而加入活性污泥后的捕获能力反而下降。

PFC 和 PAC 的响应面模型显著,选择 PFC 在 PAM 为 4.5 mg/L、转速为 50 r/min、时间为 14.5 min 为最佳条件;PAC 在 PAM 为 5.3 mg/L、转速为 55 r/min、时间为 13.5 min 为最佳混凝条件。

(3)PFC 混凝最易捕获颗粒态有机碳和溶解态中的不饱和组分。对污水有机物有 68.5% ± 2.6% 的捕获率,其中对 PCOD<sub>Cr</sub> 捕获能力最强(88.6% ± 4.3%),CCOD<sub>Cr</sub> 次之(48.5% ± 11.2%),对 LMCOD<sub>Cr</sub> 捕获最少,仅捕获 6.7% ± 1.5%。从光谱分析和 FT-ICR-MS 来看,整体的有机物分子式捕获率 19.2%,对 CHO-DOM 的捕获率最高(31.6%),对脂类、不饱和碳氢化合物和稠环芳烃类似物有 40% 以上的捕获率。

### 参考文献

[ 1 ] ZHEN Y, LINA Z, MIN H, et al. Hydrophobic-modified metal-hydroxide nanoflocculants enable one-step removal of multi-contaminants for drinking water production[J]. iScience, 2021, 24(4): 102491. DOI: 10.1016/j.isci.2021.102491.

[ 2 ] 何秋杭. 强化磁分离污水碳源浓缩资源化技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2018.

HE Q H. Enhanced magnetic separation for sustainable sewage organic matter pre-concentration [ D ]. Beijing: Tsinghua University, 2018.

[ 3 ] RAHMAN A, CLIPPELEIR D H, THOMAS W, et al. A-stage and high-rate contact-stabilization performance comparison for carbon and nutrient redirection from high-strength municipal wastewater [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 737-749. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.206.

[ 4 ] HAO W, LIN-QIAN Y, SANG-NI C, et al. Coagulation enhanced high-rate contact-stabilization process for pretreatment of municipal wastewater: Simultaneous organic capture and phosphorus removal[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298: 121669. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121669.

[ 5 ] 吴晟哲, 杨基先, 邢路路, 等. 一种新兴污水处理碳捕获技术 HiCS 的研究[J]. 给水排水, 2020, 56(s2): 43-46.

WU S Z, YANG J X, XING L L, et al. An emerging carbon capture technology HiCS in wastewater treatment [ J ]. Water & Wastewater engineering, 2020, 56(s2): 43-46.

[ 6 ] MEZOHEGYI G, BILAD M, VANKELECOM F I. Direct sewage up-concentration by submerged aerated and vibrated membranes [ J ]. Bioresource Technology, 2012, 118: 1 - 7. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.05.022.

[ 7 ] AKANYETI I, TEMMINK H, REMY M, et al. Feasibility of bioflocculation in a high-loaded membrane bioreactor for improved energy recovery from sewage [ J ]. Water Science and Technology, 2010, 61(6): 1433-1439.

- [ 8 ] LIN L, TAM L, XIA X, et al. Electro-fermentation of iron-enhanced primary sedimentation sludge in a two-chamber bioreactor for product separation and resource recovery [ J ]. *Water Research*, 2019, 157: 145 – 154. DOI: 10.1016/j.watres. 2019. 03. 075.
- [ 9 ] 解安森. 基于污水碳源捕获的铁基富碳污泥厌氧产甲烷研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.  
XIE A S. Research on anaerobic acidification and methanation of fe-carbon-rich sludge based on carbon capture from wastewater [ D ]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [ 10 ] YIDING G, LIANG G, CHUNJI J, et al. Comparison of primary and secondary sludge carbon sources derived from hydrolysis or acidogenesis for nitrate reduction and denitrification kinetics: Organics utilization and microbial community shift [ J ]. *Environmental research*, 2022, 212: 113403. DOI: 10.1016/j.envres. 2022. 003403.
- [ 11 ] DUAN J, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts [ J ]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100/101/102: 475–502.
- [ 12 ] 张曦宇. 污泥吸附耦合铁盐混凝工艺对污水中 C/N/P 的富集效能及 Fe( III )对富碳污泥特性的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.  
ZHANG X Y. Research on the effect of sludge adsorption coupling iron salt coagulation process on the C/N/P enrichment efficiency of sewage and Fe( III ) on the characteristics of carbon-rich sludge[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [ 13 ] LIN L, LI R, YANG Z, et al. Effect of coagulant on acidogenic fermentation of sludge from enhanced primary sedimentation for resource recovery: Comparison between FeCl<sub>3</sub> and PACl [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 681 – 689. DOI: 10.1016/j.cej. 2017. 05. 130.
- [ 14 ] DE-PAZ-ARROYO G, PICOS-CORRALES L, PEREZ-SICAÍROS S, et al. Flocculants based on responsive polymers and chitosan for removal of metallic nanoparticles as contaminants of emerging concern present in water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 675: 132045. DOI: 10.1016/j.colsurfa. 2023. 132045.
- [ 15 ] YANG Z, JIA S, ZHUO N, et al. Flocculation of copper( II ) and tetracycline from water using a novel pH and temperature-responsive flocculants[J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 132045. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2015. 06. 050.
- [ 16 ] 蔡阳扬, 陶秀萍, 李同, 等. 天然高分子絮凝剂的制备及应用研究 [ J ]. *中国农业科技导报*, 2023, 25(10): 165–172.  
CAI Y Y, TAO X P, LI T, et al. Preparation and application of natural polymer flocculants[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2023, 25(10): 165–172.
- [ 17 ] LIN L, TAM L, XIA X, et al. Electro-fermentation of iron-enhanced primary sedimentation sludge in a two-chamber bioreactor for product separation and resource recovery [ J ]. *Water Research*, 2019, 157: 145 – 154. DOI: 10.1016/j.watres. 2019. 03. 075.
- [ 18 ] WANG J, CHEN Y, WANG Y, et al. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology [ J ]. *Water Research*, 2011, 45( 17 ): 5633–5640.
- [ 19 ] BINEETA S, PRADEEP K. Pre-treatment of petroleum refinery wastewater by coagulation and flocculation using mixed coagulant: Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM) [ J ]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101307. DOI: 10.1016/j.jwpe. 2020. 101317.
- [ 20 ] 严亚萍, 王刚, 姜盛基, 等. 重金属絮凝剂 DTAPAM 对 Cu<sup>2+</sup> 去除条件的响应面优化 [ J ]. *环境科学学报*, 2021, 41( 6 ): 2156–2161.  
YAN Y P, WANG G, JIANG S J, et al. Response surface methodology for optimizing Cu<sup>2+</sup> removal by heavy metal flocculant DTAPAM [ J ]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(6): 2156–2161.
- [ 21 ] WANG X, JI Y, SHI Q, et al. Characterization of wastewater effluent organic matter with different solid phase extraction sorbents [ J ]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127235. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2020. 127235.
- [ 22 ] YANG D, XIXIAN H, HUI Z, et al. Coupled variations of dissolved organic matter distribution and iron (oxyhydr) oxides transformation: Effects on the kinetics of uranium adsorption and desorption [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129298. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2022. 129298.
- [ 23 ] ZHANG Z, WANG J, LIU D, et al. Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: Effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance [ J ]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57(7): 162–169.
- [ 24 ] JOHN B. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment* [ M ]. London: IWA Publishing, 2016.
- [ 25 ] RAHMAN A, CLIPPELEIR D H, THOMAS W, et al. A-stage and high-rate contact-stabilization performance comparison for carbon and nutrient redirection from high-strength municipal wastewater [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 737–749. DOI: 10.1016/j.cej. 2018. 09. 206.
- [ 26 ] ZHANG H, ZHANG Y, SHI Q, et al. Characterization of low molecular weight dissolved natural organic matter along the treatment trait of a waterworks using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [ J ]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5197–5204.
- [ 27 ] WENXIANG J, YECHAO T, AIMIN L, et al. Unravelling relationships between fluorescence spectra, molecular weight distribution and hydrophobicity fraction of dissolved organic matter in municipal waste water [ J ]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136359. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2022. 136359.

(下转第 178 页)

表4 应急投加系统设计参数  
Tab. 4 Design Parameters of Emergency Dosing System

项目	规模/( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	投加量/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	投加质量分数	投料设备及规格
高锰酸钾投加系统	10万	0.5~2.5	4%	隔膜计量泵2台,单台投加量为650 L/h,压力为0.3 MPa
活性炭投加系统	10万	15~25	5%~10%	干粉投加机1台,规格为100 kg/h

11月,为13.52 NTU,出厂水平均浑浊度为0.22 NTU,出厂水其余水质指标均100%达标。水厂二期药耗与电耗均比一期省,一、二期具体能耗对比如表5所示。

表5 二期工程能耗对比  
Tab. 5 Comparison of Energy Consumption between Two Phases of the Project

能耗参数	一期工程	二期扩建工程
平均药耗/( $\text{元} \cdot \text{m}^{-3}$ )	0.061	0.051
平均电耗/( $\text{元} \cdot \text{m}^{-3}$ )	0.142	0.138

## 7 主要结论

(1)与平流沉淀池相比,高效澄清池具有占地面积小、工程投资省、运行电费低、药剂费用少等诸多优点。

(2)旋流气浮澄清池是在传统澄清池基础上改良的新工艺,对于低温低浑浊度水质絮凝效果明显。

(3)对原水应急投加高锰酸钾和活性炭,能有

效应对突发状况引起的短时原水水质恶化状况。

## 参考文献

- [1] 刁小莉,袁吕贵,周晓良,等.旋流气浮澄清池:202021441680.8[P].2021-04-23.  
DIAO X L, YUAN L G, ZHOU X L, et al. Spiral flow air flotation clarification tank: 202021441680.8[P]. 2021-04-23.
- [2] 胡坤,李龙伟,车爱伟,等.高效澄清池及V型滤池在孟加拉国大型水厂的应用[J].中国给水排水,2022,38(6):72-75.  
HU K, LI L W, CHE A W, et al. Application of high efficiency clarifier and V-type filter in a large-scale water supply plant in Bangladesh[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(6): 72-75.
- [3] 司徒菲,胡新立,黄智,等.高标准强化常规处理工艺在桂林市某水厂二期工程中的应用[J].净水技术,2022,41(6):149-155.  
SITU F, HU X L, HUANG Z, et al. Application of high standard enhanced conventional treatment process in the second phase project of a WTP in Guilin City [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(6): 149-155.
- [28] 周玲玲,张永吉,孙丽华,等.铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J].环境科学,2008(5):1187-1191.  
ZHOU L L, ZHANG Y J, SUN L H, et al. Characteristic of natural organic matter removal by ferric and aluminium coagulation [J]. Environmental Science, 2008(5): 1187-1191.
- [29] 何晨,何丁,陈春茂,等.傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质组成分析中的应用[J].中国科学:地球科学,2022,52(12):2323-2341.  
HE C, HE D, CHEN C M, et al. Application of fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry in molecular characterization of dissolved organic matter [J]. Scientia Sinica (Terrae), 2022, 52(12): 2323-2341.
- [30] 石彦丽.城市污水处理过程中溶解性有机物的分级表征[D].西安:西安建筑科技大学,2014.  
SHI Y L. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter in the wastewater treatment process [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [31] 姚宇.污水厂出水溶解性有机物的分子量分级表征及自然光解特性[D].西安:西安建筑科技大学,2020.  
YAO Y. Molecular weight classification and natural photolysis characteristics of dissolved organic matter in sewage [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.
- [32] 许航,温昕,王月婷,等.基于FT-ICR MS分析水处理中DOM分子特性的演变[J].中国给水排水,2021,37(7):34-41.  
XU H, WEN X, WANG Y T, et al. Evolution of dissolved organic matter molecular properties analyzed by FT-ICR MS in water treatment process [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(7): 34-41.
- [33] 杨锐,李宇杰,刘洁,等.不同絮凝剂对生活污水处理中溶解性有机物的影响[J].水处理技术,2022,48(5):90-94.  
YANG R, LI N J, LIU J, et al. Influence of different flocculants on dissolved organic matter in domestic sewage treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(5): 90-94.
- [34] LIU H, LIU B, GAO Y, et al. Insight into control mechanism of polymeric ferric titanium composite coagulant on membrane fouling: Role of natural organic matters [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 322: 124255. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124255.
- [35] ZHANG S, CAO J, ZHENG Y, et al. Insight into coagulation/flocculation mechanisms on microalgae harvesting by ferric chloride and polyacrylamide in different growth phases [J]. Bioresource Technology, 2024, 393: 130082. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.130082.