方 鑫,万俊力,聂小保,等.水解产物晶型转变对铁盐混凝除藻的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):152-160.
Fang X, Wan J L, NieX B, et al. Effect of crystaltransformation of hydrolysis products on coagulation performance of iron salt for algae removal [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):152-160.

水解产物晶型转变对铁盐混凝除藻的影响

方 鑫[1],万俊力[1,2*],聂小保[1,2],涂栾林[1],孙士权[1,2],赵宇新[3] (1.长沙理工大学水利与海洋工程学院,湖南 长沙 410114；2.洞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.东能卓环勘察设计有限公司,湖南 长沙 410116)

摘要：蓝藻暴发会危及饮水安全,混凝是自来水厂的关键除藻技术,铁盐为最常用的混凝剂之一.为进一步探明铁盐除藻机制,以铜绿微囊藻及藻源有机物为处理对象,考察水解产物晶型转变对除藻效果和混凝过程的影响.结果表明,水解产物发生晶态、晶相及晶型转变主要受混凝剂投加量和 pH 值影响,随着投加量和 pH 值上升,主要水解产物 FeO(OH)被无定形 $Fe(OH)_3$(PDF#22-0346)替代,随后转化为 Fe_3O_4,最终向准晶态 $Fe(OH)_3$(PDF#38-0032)转变.水解产物的晶态和晶型变化会影响藻絮体表面特性,投加量为 0.7mmolFe/L 时的藻絮体 S_{BET} 和 V_t 值最大,有利于吸附藻源有机物而处理效果最优.在 0.1~0.5mmolFe/L 投加范围内,主要水解产物的晶型转变对除藻效果、藻絮体粒径及其增长速率的影响更为显著.

关键词：铁盐；混凝；水解产物；晶型转变；除藻
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0152-09

Effect of crystal transformation of hydrolysis products on coagulation performance of iron salt for algae removal. FANG Xin[1], WAN Jun-li[1,2*], NIE Xiao-bao[1,2], TU Luan-lin[1], SUN Shi-quan[1,2], ZHAO Yu-xin[3] (1.School of Hydraulic and Ocean Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China；2.Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China；3.Dongneng Zhuohuan Survey and Design Co., Ltd., Changsha 410116, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：152~160

Abstract：Outbreak of blue-green algae posesa threat todrinking water safety. Coagulation is a key technology for algae removal in waterworks, andiron salt is one of the most commonly used coagulants. To further explore the mechanism of iron salt for removing algae, *Microcystis aeruginosa* and algal organic matters were selected as the target pollutants. The effect of crystal transformation of the main hydrolysis products on removal efficiency and coagulation process was investigated. The results indicated thatthe transformationof crystalline state, crystalline phase, and crystal form of hydrolysis products were mainly affected by the coagulant dosage and pH value. With the increase of dosage and pH, the main hydrolysis product FeO(OH) was replaced by amorphous $Fe(OH)_3$(PDF#22-0346), and then converted to Fe_3O_4. Amorphous $Fe(OH)_3$ finally transformed into quasicrystal$Fe(OH)_3$(PDF#38-0032). The surface characteristics of algal flocs were affected by the crystalline state and crystal form change of hydrolysis products. The maximum S_{BET} and V_t values of algal flocs were observed at a dosage of 0.7mmolFe/L, which werebeneficial to adsorb algal organic matters andresulted in the optimal treatment efficiency. Within the range of 0.1~0.5mmolFe/L, the crystal transformation of the main hydrolysis products had a more significant effect on algae removal efficiency, particle size and growth rate of algal flocs.

Key words：iron salts；coagulation；hydrolysis products；crystal transformation；algae removal

近年来水源型河湖的季节性藻华引起的水生态和水质问题备受关注,其中蓝藻水华最具普遍化和常态化[1-2].蓝藻是负电性较强的浮力型藻类[3-4],引发水华的适宜 pH 值为 8.6~9.9[5-6].蓝藻水华会增加水体浊度,消耗溶解氧,并释放大量藻源有机物(AOM),包括胞内有机物(IOM)和胞外有机物(EOM),导致诸多供水安全问题如产生藻毒素、嗅味化合物和消毒副产物等[7-8],对人类健康构成严重威胁.

常规水处理工艺流程“混凝-沉淀-砂滤”对水中藻细胞特别是 AOM 的去除效果有限,但混凝仍是自来水厂最基本和最重要的除藻处理技术[3,9].研究表明[1,10-11]AOM 会阻碍混凝剂水解产物与藻细胞表面的电中和作用,使藻絮体形成缓慢,并且蓝藻在受到胁迫时可通过液泡调节细胞体积和密度以及蓝

收稿日期：2025-05-22
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52570026);国家重点研发计划项目(2022YFE0105600);东能卓环勘察设计有限公司技术开发项目(2024ZKHX175)
* 责任作者, 讲师, wanjunli@csust.edu.cn

藻藻团特有的气囊结构,使混凝生成的絮体结构疏松而导致沉降时间延长,进一步提高了处理难度.国内外广泛运用的除藻混凝剂为铝盐或铁盐,具有安全性高、成本低廉和不破坏藻细胞等优势,但也存在投加量较大、AOM 的去除效果不易提升以及水中残留铝或残留铁较多等问题[9-13].由于蓝藻具有特殊的理化性质和原水水质条件[3-6],相比于铝盐,铁盐在电中和能力、絮凝沉降性、pH 值适用范围和同步除磷等方面[14]更有利于处理蓝藻污染水源水.此外,铁盐和亚铁盐联用可通过延续絮凝作用、增强抑藻效果和降低药剂成本等[11,14-15]提高除藻效率.

目前关于铁盐混凝除藻的研究大多集中在混凝剂选择、投加量控制和混凝条件优化等方面[14],主要目标是在最大限度地去除藻类污染物和尽量减少藻细胞完整性的损害之间取得平衡.铁盐通过水解反应和聚合反应形成结构、稳定性和混凝效能各异的羟基化产物[3],这些水解产物通过电性中和、吸附架桥或网捕卷扫与藻类污染物作用生成絮体并聚集沉淀是铁盐混凝除藻的基础,并且其形态结构差异和聚集程度均会影响混凝过程以及混凝效果[13-16].此外,蓝藻及其相关污染物的多种微生物学和理化特征使混凝过程更为复杂[4],经典的胶体凝聚机理可能无法描述铁盐处理蓝藻污染水源水的潜在混凝机制.前人已经开展了大量针对铁盐水解特性的研究,铁盐的水解反应过程十分复杂,聚合反应机理一般归纳为羟桥、氧桥与缩聚结晶 3 个过程,聚合物的形成及后续的沉淀过程取决于水解条件和诸多错综复杂的因素[14-18].作为过渡金属,铁离子单体因极化能力强而迅速形成初聚体、晶核或晶簇,可在强制水解(包括 Fe^{3+}的加碱水解和 Fe^{2+}的氧化水解)条件下聚集成结晶性较差的羟氧化物或氢氧化物,然后经溶解−重结晶机制或结构调整而转化为具有稳定晶相结构的固相产物[18-20].有研究表明铁盐水解在低聚物区域内形成的沉淀为 γ−FeO(OH)和无定形 $Fe(OH)_3$,而在高聚物区域内形成 α−FeO(OH)、β−FeO(OH)和无定形 $Fe(OH)_3$ 沉淀[20-21].由于 pH 值和投加量可以控制铁盐水解产物形态并影响潜在混凝机制,提高 pH 值和投加量均利于形成无定形 $Fe(OH)_3$ 沉淀从而包裹污染物[16],由此可知现阶段较为成熟的强化混凝除藻技术实质是通过网捕卷扫作用提高藻类污染物的去除效率[13-14],并且主要取决于无定形氢氧化物沉淀的特性.长期以来关于铝盐混凝剂各种水解产物的形成、稳定性和转化的研究比铁盐混凝剂更为系统全面,研究者从颗粒聚集和再稳定、表面吸附和覆盖、微絮体形成和动力学、改进的 DLVO 模型模拟等方面对羟基铝及氢氧化铝的混凝行为进行了详细分析和讨论[22],然而关于铁盐混凝剂水解产物的晶态、晶相变化以及晶型转变对混凝效果影响的研究较为有限.

因此,本文选取蓝藻水华优势藻种铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)及其相关污染物为研究对象,以混凝剂投加量为主要影响因素,将铁盐和亚铁盐混凝剂进行联用处理含藻原水,结合结构和形貌表征方法分析混凝剂水解产物晶态及晶相结构的转化行为,并探讨主要水解产物的晶态、晶相及晶型转变对除藻效果和混凝过程的影响,可为混凝除藻技术的优化提供理论支撑.

1　材料与方法

1.1　试剂与原水

在实验中所用主要化学试剂为六水三氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)、七水硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和氯化钠(NaCl)等,购自国药集团化学试剂有限公司,试剂等级均为分析纯,超纯水采用 Milli−Q 纯水系统制取.采用 BG−11 培养基培养铜绿微囊藻,藻种(菌株编号:FACHB−905)购自中国科学院水生生物研究所.

实验原水包括原藻水溶液、移除 EOM 的藻溶液和 EOM 水溶液,配制方法如下:原藻水溶液采用稳定生长期的铜绿微囊藻藻液、KH_2PO_4 溶液与自来水按一定比例配制,参照蓝藻水华发生时水体中藻细胞密度一般在 10^4~10^8cells/mL 范围[2,13,23],控制藻细胞密度在$(1.1±0.1)×10^6$cells/mL;将处于稳定生长期的铜绿微囊藻藻液在 4000*g* 离心力的条件下离心 15min,将分离出的藻细胞按原藻水溶液的藻细胞密度和 TP 浓度配制成移除 EOM 的藻溶液;将分离出的上清液使用 0.45μm 滤膜过滤后,加入一定比例的 KH_2PO_4 溶液与自来水配制成 EOM 水溶液,按原藻水溶液控制 TP 浓度.本实验原水中的叶绿素 a(Chl−a)仅由铜绿微囊藻贡献,因此采用 Chl−a 间接表示藻细胞密度.

实验期间原水的主要水质指标如下:浊度为

(13.3±1.2)NTU,Chl-a 为(0.51±0.06)mg/L,TOC 浓度为(5.22±0.14)mg/L,TP 浓度为(0.69±0.05)mg/L,水温为(25±1)℃,pH 值为(8.8±0.2).

1.2 实验方法

混凝实验采用混凝试验搅拌机(六联搅拌机,ZR4-6,深圳中润,中国)进行操作,混凝杯罐采用尺寸为 110mm×110mm×170mm 的有机玻璃方杯,容积为 1500mL.混凝实验操作步骤如下:每个方杯加入 1000mL 实验原水,采用 Fe^{2+}:OH^-:Fe^{3+}为 1:7.5:1.5 的物质的量投配比例[24]向实验原水中投加铁盐和亚铁盐混凝剂,以铁离子总物质的量浓度计量的投加量为 0.1,0.3,0.5,0.7,1.0 和 2.0mmolFe/L(其中 Fe^{2+}:Fe^{3+}的物质的量投配比例为 1:1.5,同时投加);以 200r/min 的转速搅拌 1min,然后以 50r/min 的转速搅拌 19min,最后静置沉淀 10min;在此期间连续测定藻絮体粒径.在混凝时长分别为 1,5,10,15,20,25 和 30min 时,于液面下 2cm 处取水样测定 Zeta 电位.采用自动电位滴定仪(APT,907Titrando,Metrohm 公司,瑞士)在线测定原水混凝 0~30mim 的 pH 值.

混凝及静置沉淀结束后,收集方杯液面下 2cm 处水样以及方杯底部的藻絮体.测定所收集水样的 pH 值、TP、UV_{254}、TOC、浊度和 Chl-a 等水质指标.所收集藻絮体立即置于超低温保存箱(DW-86W100J,青岛海尔,中国)中-50℃预冻 12h,然后转移至冷冻干燥箱(SJIA-12N-80A,宁波双嘉,中国)中真空干燥至恒重,将干燥处理后的藻絮体研磨至 200~300 目并进行表征分析.

1.3 表征分析方法

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD,SmartLab 9kW,Rigaku 公司,日本)分析藻絮体样品的物质组成和晶型,2θ 扫描范围为 10°~80°,扫描速率为 6°/min,通过 MDI Jade 6.5 软件进行数据分析;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS50,Thermo Scientific 公司,美国)分析藻絮体样品的分子结构和表面官能团,检测波数范围为 400~4000cm^{-1},使用 KBr 压片法制样;采用比表面积与孔径分析仪(BET,Tristar Ⅱ 3020,Micromeritics 公司,美国)测试藻絮体样品的 N_2 吸附-脱附等温线,并进行比表面积和孔径分析;采用扫描电子显微镜(SEM,Sigma HD S4800,Zeiss 公司,德国)观察藻絮体样品和铁盐水解产物的表面形貌.

1.4 测试分析方法

采用便携式浊度仪(2100Q,HACH 公司,美国)测定实验原水和混凝后水样的浊度;采用紫外-可见分光光度仪(UV-vis,UV1800,Shimadzu 公司,日本)测定实验原水和混凝后水样的 Chl-a 和 TP 浓度,通过无水乙醇超声法测定 Chl-a 浓度[25],通过钼锑抗分光光度法测定 TP 浓度.采用总有机碳/总氮分析仪(TOC,MultiN/C 3100,Analytik Jena 公司,德国)测定实验原水和混凝后水样的 TOC 浓度.采用纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS90,Malvern 公司,英国)测定实验原水和混凝过程中水样的 Zeta 电位.采用全自动电位滴定仪(907Titrando,Metrohm 公司,瑞士)自动测定混凝过程中水样的 pH 值.采用激光粒度仪(Masterizer2000,Malvern 公司,英国)进行藻絮体的粒径分析,选用中位粒径(d_{50})作为粒径参数.

实验原水中铜绿微囊藻及其相关污染物的去除率计算公式为:

$$去除率(\%)=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100$$

式中:C_0 表示实验原水中浊度(NTU)、Chl-a(mg/L)、TOC(mg/L)、UV_{254} 和 TP(mg/L)的值;C_t 表示混凝后水样中浊度(NTU)、Chl-a(mg/L)、UV_{254}、TOC(mg/L)和 TP(mg/L)的值.

2 结果与讨论

2.1 混凝水解产物的晶型转变行为

2.1.1 XRD 和 FT-IR 分析 图 1 为铁盐和亚铁盐联用处理含藻原水生成藻絮体的 XRD 和 FT-IR 测定结果.图 1(a)中藻絮体 XRD 谱图衍射峰的位置和强度存在较大差异,表明混凝水解产物的晶态、晶相及晶型随混凝剂投加量增加而发生了明显变化.由于 XRD 适用于晶态物质的物相和晶体结构分析,晶态良好的样品谱图由多个独立窄峰组成,衍射峰的半高峰宽一般为 0.1°~0.2°[26].在 0.1~1.0mmolFe/L 的混凝剂投加量范围内,藻絮体样品均呈现出宽化的衍射峰并且部分宽峰相互重叠,说明藻絮体中主要包含非晶态结构的无定形水解产物[26-27].当投加量为 2.0mmolFe/L 时,衍射峰变窄但未出现强特征峰,说明在高投加量条件下形成水解产物的晶化程度增高,由非晶态向准晶态或晶态结构转化.投加量为 0.1mmolFe/L 时生成的藻絮体呈现出分别对应于 $Fe(OH)_3$(PDF#22-0346)和 FeO(OH)(PDF#18-0639)

的衍射峰[19-20],并且后者的特征峰强度略高于前者,说明该条件下形成的混凝水解产物以 FeO(OH)为主.随着混凝剂投加量升高,FeO(OH)在 2θ 为 26.7°、28.4°、33.4°和 41.2°处的衍射峰减弱甚至消失,而在 2θ 为 35.0°和 62.7°处对应于 $Fe(OH)_3$(PDF#22−0346)的衍射峰强度明显增大,说明无定形 $Fe(OH)_3$ 成为优势水解产物.当投加量为 0.7mmolFe/L 及以上时,藻絮体分别在 2θ 为 16.8°、30.1°、35.5°、43.1°、57.0°和 62.6°处出现对应于 Fe_3O_4(PDF#19−0629)的衍射峰[24].混凝剂投加量提高至 2.0mmolFe/L 时,藻絮体分别在 2θ 为 14.2°、26.4°、36.4°、46.9°、53.1°和 62.6°处出现的新衍射峰与 $Fe(OH)_3$(PDF#38−0032)完全匹配[27].在低投加量条件下,藻絮体中 FeO(OH)和无定形 $Fe(OH)_3$ 同时存在,提高投加量使 FeO(OH)转化为 Fe_3O_4,并且絮体中一直存在的 $Fe(OH)_3$ 发生了明显的晶态变化和晶型转变,说明铁盐和亚铁盐的投加量是影响混凝处理过程中水解产物发生晶态、晶相及晶型转变的关键因素.

图 1(b)显示经铁盐和亚铁盐混凝处理后,铜绿微囊藻及其相关污染物的部分官能团仍然留存在藻絮体中,位于 3420cm^{-1} 处的宽吸收峰是与水相关的羟基(−OH),在 2930 和 2440cm^{-1} 处出现的吸收峰分别归属于−CH_2 和 C=O 键的伸缩振动,在 1630 和 1540cm^{-1} 处的吸收峰分别对应酰胺肽键中 C−N 伸缩振动和 N−H 变形振动[28-29],随着铁盐和亚铁盐投加量的升高,上述特征峰的强度和位置没有出现明显变化,说明该类官能团主要存在于藻细胞 IOM 中或活性较低,在混凝过程中并未直接与混凝水解产物发生化学反应,推测其留存在藻絮体中主要与无定形 $Fe(OH)_3$ 的网捕卷扫作用有关.在 1400cm^{-1} 附近显示的宽吸收峰为与磷酸根相关的 P−O 拉伸振动[30],在 400~900cm^{-1} 范围内的吸收峰可归属为 Fe−O 键[24],随着混凝剂投加量升高 P−O 吸收峰的强度明显降低,表明混凝过程中生成了 $FePO_4$ 沉淀,但在藻絮体中的浓度占比逐渐降低导致其红外特征峰减弱.位于 1050~1200cm^{-1} 范围的吸收峰对应 EOM 中多糖等组分的 C−OH 伸缩振动[4,28],该官能团可以提升藻细胞的亲水性,并为混凝剂的水解产物提供了附着位点[31].随着混凝剂投加量的增加,位于 816cm^{-1} 处的 Fe−OH 吸收峰[32]红移至 870cm^{-1} 处,表明混凝剂水解产物与藻细胞 AOM 活性官能团的分子间相互作用增强;位于 580cm^{-1} 附近的 Fe−O 吸收峰[33]则蓝移至 460cm^{-1} 处,表明铁盐和亚铁盐的水解产物出现分子结构的调整和变化,一般 460cm^{-1} 处的吸收峰归因于 Fe_3O_4 中的 Fe−O 伸缩振动[33],证实提高铁盐和亚铁盐投加量能够促使水解产物之间发生转化,这与 XRD 分析结果一致.

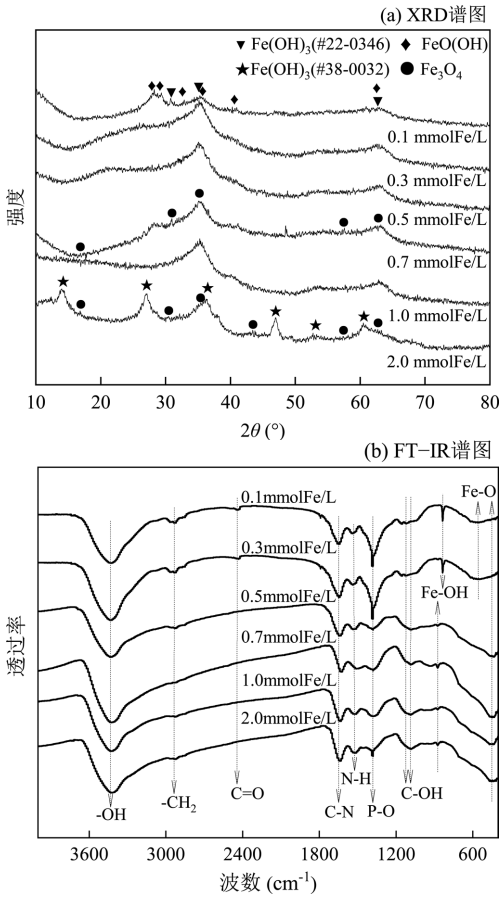


图 1　藻絮体随混凝剂投加量变化的 XRD 和 FT−IR 谱图

Fig.1　XRD and FT−IR spectra of algal flocs with the change of coagulant dosage

2.1.2　表面特性分析　采用铁盐和亚铁盐处理含藻原水,所生成藻絮体的 N_2 吸附−脱附等温线测定结果如图 2 和表 1 所示.图 2(a)中的藻絮体样品都具有 IV 型 N_2 吸附−脱附曲线和 H4 型滞后环,在相对压力(P/P_0)为 0.40~0.99 的范围内样品出现宽化滞后环,表明藻絮体中存在较为丰富的中孔孔隙[34].由图 2(b)可知藻絮体的孔径集中分布在 2~200nm 范围内,其中 2~50nm 范围内的孔径所占比例最大,表明藻絮体以介孔结构为主,具有较强吸附能力和较快吸附速度,但吸附容量偏低,有利于快速吸附含藻原水中的大分子有机物,而对溶解态小分子有机物的吸附

作用较为有限.

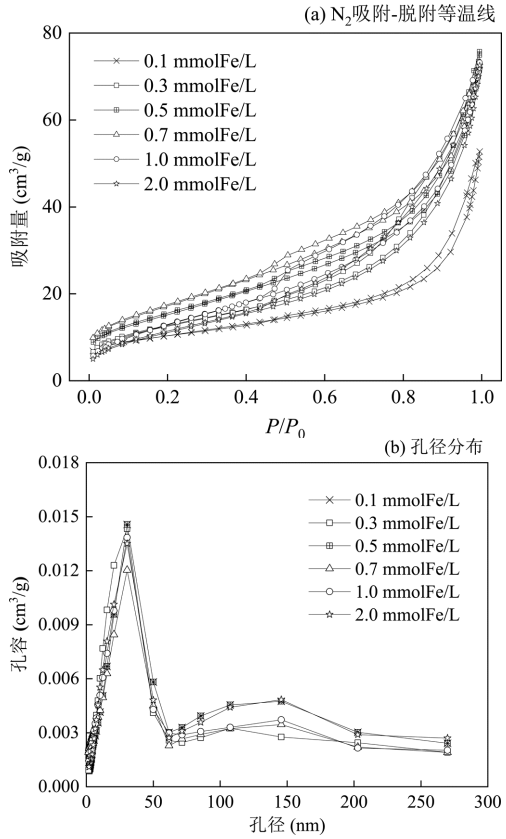


图 2 藻絮体随混凝剂投加量变化的 N_2 吸附−脱附等温线和孔径分布

Fig.2 N_2 adsorption−desorption isotherms and pore size distribution of algal flocs with the change of coagulant dosage

由表 1 可知,随着混凝剂投加量的增加,藻絮体的 BET 比表面积(S_{BET})和平均孔容(V_t)先升高而后降低,平均孔径(D_p)的变化趋势则与之相反.与其他几种投加条件相比,混凝剂投加量为 0.7mmolFe/L 时,藻絮体具有最大 S_{BET} 和 V_t 值以及最小 D_p 值,表明该投加量条件下生成的藻絮体具有更大的比表面积、相对发达的孔隙结构以及与藻细胞 AOM 尺寸更为接近的孔径,显然更有利于吸附和容纳更多目标污染物从而达到最高去除效果.结合图 1 中 XRD 分析结果可知,铁盐和亚铁盐投加量增加至 1.0mmol Fe/L 以上时,主要水解产物 $Fe(OH)_3$ 的晶态变化和晶型转变导致藻絮体的 S_{BET} 明显降低,但 V_t 的变化幅度相对较小,说明准晶态或晶态结构的晶粒没有完全堵塞或填充所有孔隙.以 XRD、FT−IR 和 N_2 吸附−脱附等温线测定结果为依据,后续选取最低、最佳和最高混凝剂投加条件下生成的藻絮体进行 SEM 表征分析.

表 1 藻絮体的 BET 比表面积、平均孔容和平均孔径

Table 1 BET surface area, average porosity and average porous diameter of algal flocs

混凝剂投加量(mmolFe/L)	S_{BET}(cm^2/g)	V_t(cm^3/g)	D_p(nm)
0.1	35.71	0.076	8.38
0.3	44.39	0.107	9.36
0.5	54.34	0.111	8.07
0.7	61.37	0.113	7.26
1.0	47.32	0.108	8.81
2.0	40.34	0.106	10.16

2.1.3 SEM 分析 混凝剂投加量分别为 0.1,0.7 和 2.0mmolFe/L 时生成藻絮体的 SEM 图如图 3 所示,三种藻絮体的表面形貌差异较大.投加量最低时,藻絮体整体呈云团状的松散结构,粒径为 3~5μm 的藻细胞分布在不规则形态絮状物中,絮状物表面的孔隙结构清晰可见.由局部放大图观察到絮状物由大量粒径约为 10nm 的细微颗粒组成,结合 XRD 分析结果可知,这些纳米级颗粒为 $FeCl_3$ 水解生成的非晶态 $Fe(OH)_3$ 和 FeO(OH),并且与藻细胞之间存在明显空隙,推测该空隙为藻细胞表面亲水性 EOM 捕获水分子形成的水化层[35],能够阻碍絮状水解产物直接接触铜绿微囊藻的细胞壁或细胞膜,表明该条件下 $Fe(OH)_3$ 和 FeO(OH)主要与 EOM 组分发生作用.

投加量为 0.7mmolFe/L 时,藻絮体结构转变为较为致密的状态,诸多藻细胞镶嵌在铁盐和亚铁盐的水解产物中,同时观察到藻细胞表面和周围附着一些分散的片块状颗粒.由局部放大图观察到水解产物的粒度分布十分均匀,组成颗粒之间存在大量小于 50nm 孔径的孔隙,粒径约为低投加量条件下生成絮状颗粒的 2~3 倍,并且主要水解产物 $Fe(OH)_3$ 和 Fe_3O_4 破坏了水化层的屏障作用,从而与铜绿微囊藻表面紧密结合.由于藻细胞仍然保持球形或椭圆形,并且细胞壁的表面结构完整无破损,表明该条件下的混凝化学反应未造成藻细胞受损变形.

投加量升至 2.0mmolFe/L 时,藻絮体呈现为不规则团块状,表面粗糙且伴有较多中孔孔隙,大量混凝剂水解产物将藻细胞覆盖或包裹,少量能在絮体表面观察到的藻细胞表面附着了更多分散颗粒,并且细胞塌缩或变形十分明显,表明该条件下主要水

解产物不仅完全破坏了水化层,而且对藻细胞造成的损伤程度较高,存在藻细胞结构解体和内容物泄漏的风险.由局部放大图可知,不规则团块状的藻絮体主要由诸多近球形纳米颗粒组成,与前两种条件下生成的混凝剂水解产物相比,纳米颗粒之间相互粘结并聚集成团簇状,呈现出相对密实的表面结构,表面孔隙数量减少但孔径明显增大,这与藻絮体的 N_2 吸附−脱附等温线测定结果相符.

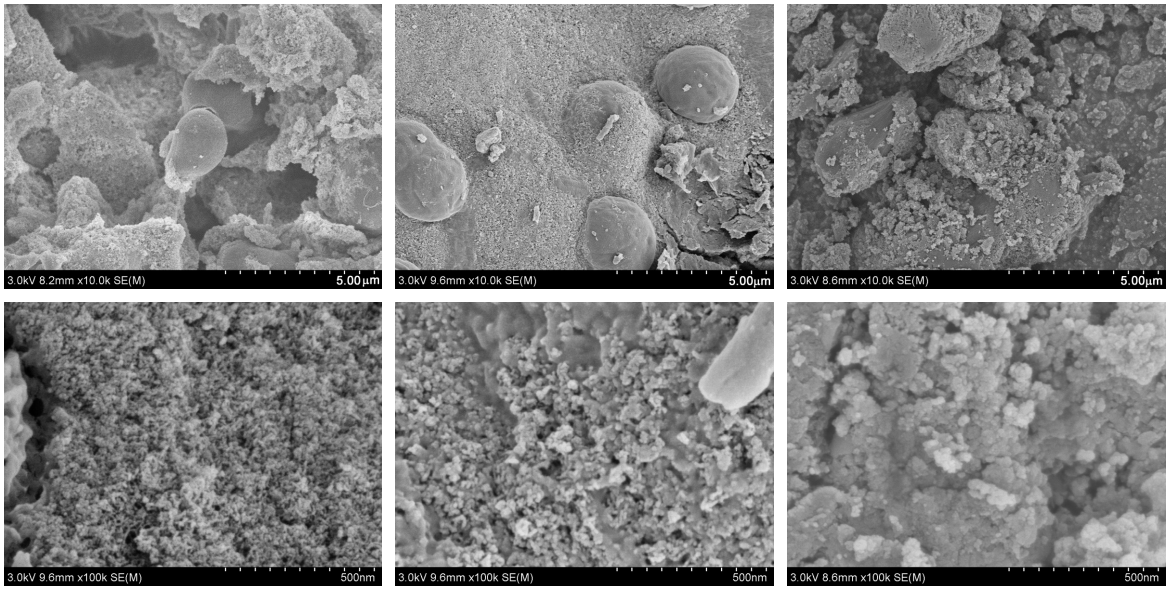


图 3　藻絮体的 SEM 原视图和局部放大图

Fig.3　Original view and partial enlarged view of algal flocs SEM images

2.2　水解产物晶型转变对混凝特性的影响

2.2.1　对混凝效果的影响　将铁盐和亚铁盐联用处理实验原水的混凝效果如图 4 所示.由图可知在不同混凝剂投加量条件下,3 种水溶液的 TP 去除效果优于其他水质指标,EOM 水溶液的 TP 去除率略优于两种含藻原水,TP 去除率随投加量增加先呈上升趋势而后稳定在 91.0%±1.0%,表明投加量继续增加对 TP 去除效果的影响相对较小,即水中 TP 混凝去除与主要水解产物 $Fe(OH)_3$ 晶型转变之间的关联度较低.EOM 水溶液的 UV_{254} 和 TOC 去除率随投加量增加先升高后下降,并且均在 0.7mmolFe/L 条件下去除率最高,结合 XRD 和表面特征分析结果可知,该条件下主要水解产物的晶态和晶型以及表面孔隙结构都有利于 EOM 组分的去除.移除 EOM 的藻溶液和原藻水溶液混凝后的浊度变化趋势相似,浊度去除率随投加量的增加先升高而后降低,在 0.7~1.0mmolFe/L 投加范围内的浊度控制效果优于其他投加量条件,表明主要水解产物由 FeO(OH)转变为 $Fe(OH)_3$(PDF#22−0346)晶型时的浊度去除效果最佳.与最高浊度去除率相比,移除 EOM 的藻溶液和原藻水溶液在投加量为 2.0mmolFe/L 时的去除率分别下降 1.5%和 5.3%,移除 EOM 的藻溶液中浊度物质主要包括藻细胞,原藻水溶液的浊度则由藻细胞及其 EOM 形成,表明该条件下浊度去除效果降低的主要原因包括混凝水解产物的晶型转变,以及 EOM 组分对混凝的干扰作用.原藻水溶液移除 EOM 后,Chl−a 去除效果整体提升约 8.0%,表明 EOM 组分会阻碍混凝水解产物与藻细胞之间的相互作用.移除 EOM 的藻溶液的 Chl−a 去除率随投加量增加先升高而后趋于平缓并且稳定在 82.0%以上,表明主要水解产物的晶型由 $Fe(OH)_3$(PDF#22−0346)转变为 $Fe(OH)_3$(PDF#38−0032)对水中移除 EOM 藻细胞的混凝去除效果影响较小.原藻水溶液的 Chl−a 去除率随投加量增加先升高后降低,投加量为 0.7mmolFe/L 时 Chl−a 去除效果达到最优,在投加量为 2.0mmolFe/L 时 Chl−a 去除率下降 2.8%,降低幅度介于移除 EOM 的藻溶液和原藻水溶液的浊度去除降幅之间,结合同条件下目标污染物的去除效果对比以及藻絮体的表征分析,证实最低和最高投加量条件下水解产物的晶态、晶相和晶型转变以及藻

细胞 EOM 组分的阻碍作用对铁盐和亚铁盐联用混凝除藻具有一定的负面效应.

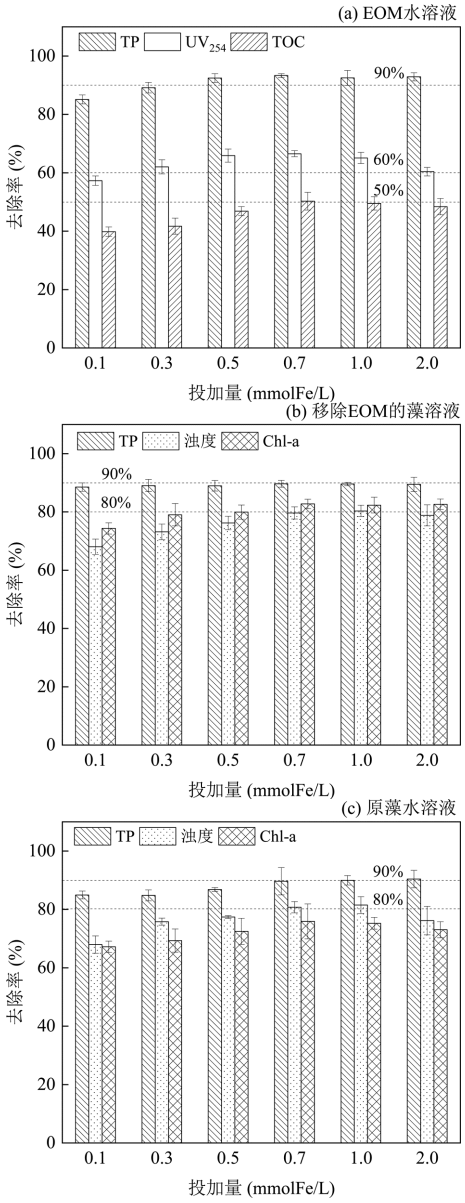


图 4 铜绿微囊藻及其相关污染物的去除效果

Fig.4 Removal efficiency of *Microcystis aeruginosa* andits related pollutants

1.搅拌 20min;2.静置 10min

图 5 为在 0.7mmolFe/L 的混凝剂投加条件下,3 种实验原水在混凝过程中的 Zeta 电位测定结果.由图可知原藻水溶液、移除 EOM 的藻溶液和 EOM 水溶液的 Zeta 电位分别为−38.9,−27.6 和−17.4mV,表明三者均呈电负性,EOM 层明显影响了铜绿微囊藻的表面特性使其 Zeta 电位降低,Zeta 电位反映微藻分散系统的稳定性,其绝对值越高表示藻细胞之间的静电斥力越大[10],因此电负性最强的原藻水溶液絮凝相对最难,这与藻细胞去除效果相符,也证实了 EOM 会阻碍水解产物与藻细胞之间的电中和作用而降低混凝效果.3 种实验原水的 Zeta 电位在快速搅拌阶段(0~1min)就迅速上升,随后在慢速搅拌以及静置沉淀阶段(1~30min)趋于稳定.这表明铁盐和亚铁盐快速生成大量带正电荷的水解产物,通过压缩双电层和电性吸附等作用与藻细胞及其 EOM 组分结合,中和部分电荷从而减弱了藻细胞间的静电排斥作用,使其脱稳并相互接近,然后在主要水解产物 $Fe(OH)_3$ 的网捕卷扫作用下聚结成藻絮体[17,35].

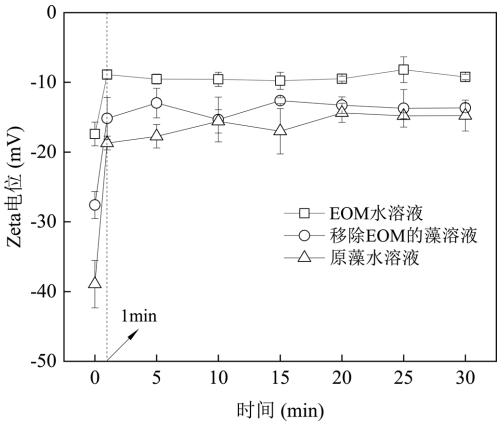


图 5 混凝过程中絮体的 Zeta 电位变化

Fig.5 Zeta potential changes of flocs in the coagulation process

2.2.2 对混凝过程的影响 图 6 为铁盐和亚铁盐联用处理含藻原水的混凝过程中,水中 pH 值和絮体粒径(d_{50})的实时测定结果.由图 6(a)可知不同投加量条件下 pH 值的变化趋势相似,pH 值在混凝初期急剧上升,于 10s 内达到最大值,然后在 10~60s 范围内快速下降,在混凝处理进行 300s 后趋于稳定,这与混凝过程中 Zeta 电位发生显著变化的时段相对应,说明混凝过程中 pH 值的变化可以反映水解产物特性及其对混凝效果的影响.混凝剂投加量为 0.1,0.7 和 2.0mmolFe/L 时的最终 pH 值分别为 6.80,8.58 和 9.31,与之对应条件下生成藻絮体的 XRD 谱图、N_2 吸附−脱附曲线和 SEM 图等具有明显区别,表明水中 pH 值也是混凝水解产物发生晶态、晶相及晶型转变的关键影响因素,在弱碱性条件下水解生成的无定形 $Fe(OH)_3$(PDF#22−0346)活性高[15-16]而利于提高混凝效率.图 6(b)显示不同投加量条件下藻絮

体粒径的动态变化趋势相似,在混凝 0~300s 范围内 d_{50} 快速增长,然后随着反应时间延长 d_{50} 不再增长并保持在相对稳定的值,与水中 pH 值趋于稳定的反应时长一致,说明混凝初期的 pH 值变化对混凝过程中藻絮体粒径增长的影响较大.在混凝处理进行 300s 后,投加量为 0.1,0.7 和 2.0mmolFe/L 时对应的 d_{50} 均值分别为 47,149 和 184μm,即 d_{50} 均值分别相差 102 和 35μm,3 种投加量所对应的优势水解产物分别为 FeO(OH)(PDF#18−0639) 、 $Fe(OH)_3$(PDF#22−0346) 和 $Fe(OH)_3$(PDF#38−0032),表明水解产物的晶态、晶相及晶型转变均会影响藻絮体粒径大小,并且晶态和晶相变化的影响更加明显.

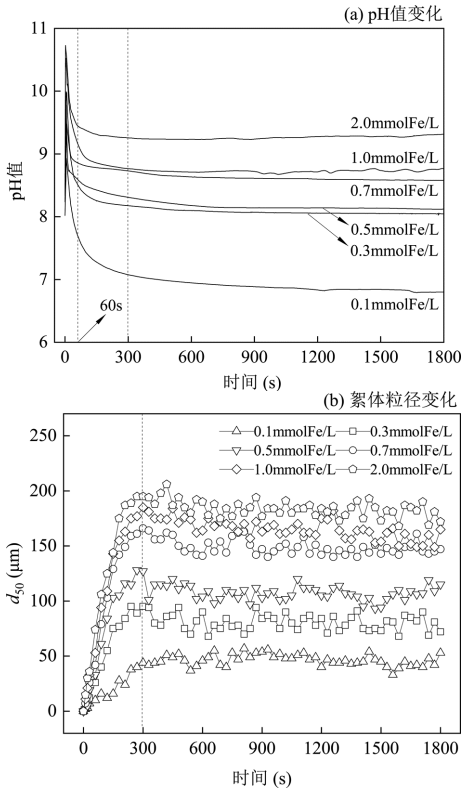


图 6　混凝过程中 pH 值和絮体粒径的动态变化

Fig.6　Dynamic changes of pH value and floc particle sizein the coagulation process

对不同投加量条件下藻絮体粒径在混凝过程中的动态变化(0~300s 范围)进行线性拟合,结果如表 2 所示.相关系数 R^2 均大于 0.92,表明混凝初期 d_{50} 与反应时长呈现出良好的线性正相关关系.拟合的 k 值随着投加量增加而增大,说明投加量对混凝初期的藻絮体粒径增长具有重要影响.并且在混凝处理的 0~300s 范围内,投加量为 0.1,0.7 和 2.0mmolFe/L 时对应的 k 值分别相差 0.4642 和 0.0842,差值大幅度降低,证实低投加量范围内生成水解产物的晶态、晶相及晶型转变对絮体粒径增长的影响更为显著.

表 2　藻絮体粒径随混凝时间变化的线性拟合方程参数

Table 2　Linear fitting equation parameters of algal flocs particle size with the change of coagulation time

方程	$y=k\cdot x+b$					
混凝剂投加量 (mmolFe/L)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
k	0.1413	0.3507	0.4709	0.6055	0.6517	0.6897
b	0.2004	5.1389	8.2276	12.294	17.238	24.019
R^2	0.9510	0.9422	0.9274	0.9385	0.9420	0.9305

注:k为藻絮体粒径的增长速率,b为拟合所得常数,R^2为相关系数.

3　结论

3.1　混凝剂投加量和水中 pH 值是水解产物发生晶态、晶相及晶型转变的关键影响因素.随着投加量增加,无定形 $Fe(OH)_3$(PDF#22−0346)替代 FeO(OH)成为主要水解产物,随后转化为 Fe_3O_4,并最终向准晶态 $Fe(OH)_3$(PDF#38−0032)转变.

3.2　不同投加量条件下主要水解产物的晶态变化和晶型转变会影响藻絮体表面特性,0.7mmolFe/L 时生成的藻絮体具有最大 S_{BET} 和 V_t 值,能吸附和容纳更多藻源有机物而达到最优除藻效果.

3.3　在混凝剂 0.1~0.5mmolFe/L 投加范围内,主要水解产物的晶态、晶相及晶型转变对除藻效果、藻絮体粒径及其增长速率的影响更为显著.

参考文献:

[1] 温成成,董志龙,李　凯,等.人工强制混合藻华控制研究进展:理论、技术与机制 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5801−5817.
Wen C C, Dong Z L, Li K, et al. Review on the control of algal blooms via artificial mixing: theory, technologies and mechanism [J]. China EnvironmentalScience, 2024,44(10):5801−5817.

[2] Zhang H Y, Li L L, Cheng S Z, et al. Enhanced *Microcystis Aeruginosa* removal and novel flocculation mechanismsusing a novel continuous co−coagulation flotation (CCF) [J]. Science of the Total Environment, 2023,857:159532.

[3] Wang L L, Al−Dhabi N A, Huang X, et al. Suitability of inorganic coagulants for algae−laden water treatment: Trade−off between algae removal and cell viability, aggregate properties and coagulant residue [J]. Journal ofHazardousMaterials, 2024,471:134314.

[4] 左延婷,李爱民,程　士,等.蓝藻 AOM 特征与 DBPs 生成关系的研究进展 [J]. 中国环境科学, 2021,41(1):421−430.
Zuo Y T, Li A M, Cheng S, et al. Research progress on relationship between algal organic matter characteristics and disinfection byproducts formation [J]. China EnvironmentalScience, 2021,41(1):421−430.

[5] Fang J, Li Y D, Su M, et al. Mitigating harmful cyanobacterial blooms in drinking water reservoirs through in−situ sediment resuspension [J].

Water Research, 2024,267:122509.

[6] 黄钰铃,纪道斌,陈明曦,等.水体 pH 值对蓝藻水华生消的影响 [J]. 人民长江, 2008,39(2):63-65.
Huang Y L, Ji DB, ChenM X, et al. Effect of pH value onformation and disappearing of cyanobacterial blooms in water [J]. Yangtze River, 2008,39(2):63-65.

[7] Li L, Gao N Y, Deng Y, et al. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystic aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds [J]. Water Research, 2012,46(4):1233-1240.

[8] 刘任静,蒋文涛,徐凯仁,等.流体切应力对铜绿微囊藻细胞活性的影响 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):896-903.
LiuR J, Jiang W T, Xu K R, et al. Effect of fluid shear stress on activity of *Microcystis aeruginosa* cells [J]. China Environmental Science, 2023,43(2):896-903.

[9] Ma J Y, Xia W, Fu X, et al. Magnetic flocculation of algae-laden raw water and removal ofextracellular organic matter by using composite flocculant of Fe_3O_4/cationic polyacrylamide [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,248:119276.

[10] Li N, Wang P C, Wang S H, et al. Electrostatic charges on microalgae surface: Mechanism and applications [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10:107516.

[11] Ghernaout B, Ghernaout D, Saiba A. Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: A review [J]. Desalination and Water Treatment, 2010,20:133–143.

[12] 杨瑾晟,姜 磊,芦 津,等.絮凝控制高浓度藻华对水质和植被恢复的影响 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):561-567.
Yang J S, Jiang L, Yan J, et al. Effects of controlling heavy cyanobacterial blooms through flocculation on water quality and submerged macrophyte restoration [J]. China Environmental Science, 2023,43(2):561-567.

[13] 廖敏妃,聂小保,万俊力,等.磷酸钙结晶与 PFS 混凝联用去除铜绿微囊藻和 DOC [J]. 中国环境科学, 2023,43(6):3166-3172.
Liao M F, Nie X B, Wan J L, et al. Simultaneous removal of *Microcystis aeruginosa* and DOC by PFS coagulation combined with $Ca_3(PO_4)_2$ crystallization [J].China Environmental Science, 2023,43(6):3166-3172.

[14] Ren B X, Weitzel K A, Duan X D, et al. A comprehensive review on algae removal and control by coagulation-based processes: mechanism, material, and application [J]. Separation and Purification Technology, 2022,293:121106.

[15] Kibuye F A, Zamyadi A, Wert E C. A critical review on operation and performance of source water control strategies for cyanobacterial blooms: Part I-chemical control methods [J]. Harmful Algae, 2021,109:102099.

[16] Gonzalez-Torres A, Putnam J, Jefferson B, et al.Examination of the physical properties of*Microcystis aeruginosa* flocs produced oncoagulation with metal salts [J]. Water Research, 2014,60:197-209.

[17] Cheng W P.Comparison of hydrolysis/coagulation behavior ofpolymeric and monomeric iron coagulantsin humic acid solution [J]. Chemosphere, 2002,47:963-969.

[18] 王红宇,赵华章,栾兆坤,等.聚合氯化铁对浊度和腐殖酸的絮凝特性研究 [J]. 环境科学, 2004,25(3):65-68.
Wang H Y, Zhao H Z, Luan Z K, et al. Removal of turbidity and effect of humic acid in flocculation by polyferricchloride [J]. Environmental Science, 2004,25(3):65-68.

[19] Yang Y, Wang P, Liu Y. Species distribution of ferric hydrolysates in microwave enhanced Fenton-likeprocess and possible mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,178:293-297.

[20] Schwertmann U, Friedl J, Stanjek H. From Fe(Ⅲ) ions to ferrihydrite and then to hematite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999,209(1):215-223.

[21] Tang H X, Stumm W. The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species—I. Preformed polymers by base addition; II. Preformed polymers in various concentrations [J]. Water Research, 1987,21(1):115-128.

[22] Tang H X, Xiao F, Wang D S. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminumclusters formed by PACl and alum: A critical review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015,226:78-85.

[23] 章 开,乔铁军,欧阳峰,等.深圳水源水藻类去除中试研究 [J]. 给水排水, 2007,33(2):25-29.
Zhang K, QiaoT J, OuyangF, et al. Pilot plant research on algae removal of raw water in Shenzhen [J]. Water & Wastewater Engineering, 2007,33(2):25-29.

[24] 张羽涵,万俊力,邓 芸,等.磁核颗粒自生成的磁絮凝除藻特性 [J]. 环境科学与技术, 2019,42(10):95-100.
Zhang Y H, Wan J L, Deng Y, et al. Characteristics of algae removal by magnetic flocculationof self-generated magnetic particles [J]. Environmental Science & Technology, 2019,42(10):95-100.

[25] 李鹏飞,孙 昕,杨 娌,等.藻类叶绿素 a 提取的优化研究 [J]. 化工学报, 2019,70(9):3421-3429.
Li P F, Sun X, Yang L, et al. Optimization of extraction protocol of chlorophyll a from algae [J]. CIESC Journal, 2019,70(9):3421-3429.

[26] Xu H Z, Qiu Y L, Sun A W, et al. Interfacial modification of NiSe by controllable nanoscale amorphous phase $Fe(OH)_3$layers to achieve efficient water-splitting performance [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024,90:498-507.

[27] Qiu S, Sun Z J, Cang R B, et al. A core–shell structured design for enhanced supercapacitor performance: coating $Ni(OH)_2$/$Fe(OH)_3$ over $NiMoO_4$ nanofibers [J]. RSC Advances, 2024,14(51):38208-38221.

[28] Zhang X Y, Liang H Q, Zeng M X, et al. Unraveling the roles of algal extracellular and intracellular organic mattersin photosensitized degradation of tetracycline: Insights from triplet excitedalgal organic matters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025,491:137908.

[29] Wang Z M, Zhang S, Cheng S Z, et al. A novel solution for the in-situ *Microcystis aeruginosa* capture and flotation removal using fly ash derived buoyant cenospheres [J]. Journal of Cleaner Production, 2024,470:143302.

[30] 蒋佳佳,万俊力,方 鑫,等.高含量金属对污泥生物炭磷形态与释放的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(9):5026-5034.
Jiang J J, Wan J L, Fang X, et al. Effect of high-content metals on the phosphorus forms and release of sludge-derived biochar [J]. China Environmental Science, 2024,44(9):5026-5034.

[31] Du W J, Xu X, An L L, et al. Simultaneous removal of *Microcystis aeruginosa* and microplastics by oxidation enhanced coagulation [J]. Environmental Pollution, 2025,366:125555.

[32] Kaur A, Singh H, Kang T S, et al. Sustainable preparation of $Fe(OH)_3$and α-Fe_2O_3nanoparticles employing Acacia catechu extract for efficient removal of chromium (VI) from aqueous solution [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021,16:100593.

[33] Du W J, Xu X, An L L, et al. Effect of nano Fe_3O_4-(CMC-Na)-PFS coagulant on coagulation-ultrafiltrationprocess for treatment of algae-rich water [J]. Desalination and Water Treatment, 2024,317:100307.

[34] Xia W, Li S, Wu G Y, et al. Recycling waste iron-rich algal flocs as cost-effective biochar activator for heterogeneous Fenton-like reaction towards tetracycline degradation: Important role of iron species and moderately defective structures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,460:132377.

[35] Yang S M, Wu M Y, Hou L, et al. Evaluation of ferrate (VI) for enhanced coagulation of algae-rich water: Mechanisms of *Microcystis aeruginosa* cell dehydration [J]. Separation andPurificationTechnology, 2023,308:122960.

作者简介：方 鑫(2001-),男,湖南衡阳人,长沙理工大学硕士研究生,主要从事水处理除藻技术研究.发表论文 3 篇.1826484106@qq.com.