

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.11.005

混凝强化一级处理对市政污水组分的影响

田晓宇¹, 周政¹, 王秉政¹, 李激^{1,2,3}

(1. 江南大学 环境与生态学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 江苏高校水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

摘要: 针对污水处理厂低碳、资源化的需求,以 FeCl_3 为混凝剂考察了混凝强化一级处理对污水组分的影响,通过混凝烧杯实验研究不同投加量下出水碳/氮/磷组分及比例、溶解性有机物(DOM)特征与反硝化碳源保留效果。结果表明,当 FeCl_3 投加量为20 mg/L时SS去除率达到96.7%;当 FeCl_3 投加量 ≥ 30 mg/L时, Fe^{3+} 水解产物过量导致出水SS浓度回升,同时溶解性Fe出现累积(>1.0 mg/L)。物料平衡分析显示,当 FeCl_3 投加量为20和50 mg/L时分别有88.2%与93.3%的TP转移至污泥,污泥相磷由磷灰石无机磷(AP)主导转为非磷灰石无机磷(NAIP)与AP并重,混凝机制由吸咐架桥/电中和主导向网捕卷扫转变;COD以相转移为主,分别有57.9%和53.9%的COD进入污泥;溶解性无机氮(DIN)基本存留于出水中。随着投药量的增加,出水碳氮比(C/N)降至3.22,B/C升至0.64。DOM去除特征随投药量的增加而改变,高分子质量、高芳香性腐殖质优先被去除;低投药量可保留挥发性脂肪酸(VFAs),反硝化速率达到4.47 mg/(gVSS·L);高投药量易导致乙酸碳源损失,反硝化速率较原水下降54.6%。综合碳、磷组分回收与下游反硝化适配, FeCl_3 投加量在吸咐架桥与电中和作用主导的10~20 mg/L最优。

关键词: 化学强化一级处理; 碳磷转向; 溶解性有机物; 反硝化碳源

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)11-0034-10

Effects of Coagulation-enhanced Primary Treatment on Municipal Wastewater Components

TIAN Xiaoyu¹, ZHOU Zheng¹, WANG Bingzheng¹, LI Ji^{1,2,3}

(1. School of Environment and Ecology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Materials, Suzhou 215009, China)

Abstract: In response to the low-carbon and resource-recovery demands of wastewater treatment plants, this study examined the impact of coagulation-enhanced primary treatment on wastewater components using FeCl_3 as the coagulant. Jar tests were conducted to assess effluent C/N/P fractions and ratios, dissolved organic matter (DOM) characteristics, and the preservation of denitrification carbon sources under different FeCl_3 dosages. At dosage of 20 mg/L, suspended solids (SS) removal reached 96.7%. When the dosage was ≥ 30 mg/L, excess iron hydrolysis products caused SS to rebound and led to the accumulation of soluble Fe (>1.0 mg/L). The mass balance showed that 88.2% and 93.3% of influent TP was transferred to sludge at 20 mg/L and 50 mg/L, respectively. Meanwhile, sludge phosphorus shifted

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3804703)

通信作者: 李激 E-mail: lij@jiangnan.edu.cn

from apatite phosphorus (AP) dominance to co-dominance of non-apatite inorganic phosphorus (NAIP) and AP. This indicated a transition of the coagulation mechanism from adsorption bridging/charge neutralization to sweep flocculation. COD was primarily transferred across phases, with 57.9% and 53.9% entering the sludge, while dissolved inorganic nitrogen (DIN) largely remained in the effluent. With increasing dosage, the effluent C/N ratio declined to 3.22, while B/C ratio increased to 0.64. The removal characteristics of DOM changed with increasing dosage. High-molecular weight and highly aromatic humic substances were preferentially removed. Volatile fatty acids (VFAs) were effectively preserved under low dosages, giving a denitrification rate of 4.47 mg/(gVSS·L). High dosages tended to deplete acetate and reduced the denitrification rate by 54.6% relative to raw wastewater. Considering carbon/phosphorus recovery and compatibility with downstream denitrification, the optimal dosage of FeCl_3 was 10–20 mg/L, primarily driven by adsorption bridging and electric neutralization.

Keywords: chemically enhanced primary treatment; carbon and phosphorus redistribution; dissolved organic matter; denitrification carbon source

传统活性污泥法处理过程具有“以能消能”和“污染物转嫁”特征,能耗高并排放大量温室气体^[1]。近年来,随着城市化进程加速推进,市政污水排放量逐年攀升^[2],排放要求趋严,这导致污水处理工艺流程延长,能耗、药耗增加,污水处理厂碳排放问题愈发突出,在“双碳”目标背景下引起广泛关注^[3]。据报道,污水中含有丰富的化学能(14.7~17.8 kJ/gCOD)^[4],可涵盖处理能耗^[5];同时,污水中的无机磷组分可回收为电池级磷酸铁原料等高附加值产品^[6-7]。因此,改变传统活性污泥处理工艺,优先转向回收污水中的碳磷组分,对污水处理厂的资源化转型具有重要意义。

目前,围绕污水碳源浓缩与回收已发展出多种技术路线。高负荷活性污泥法(HRAS)通过生物絮凝与细胞贮存作用捕获有机物,可实现约60%的进水有机碳捕获,但面临除磷能力不足(13%~38%)、污泥沉降性较差以及约10%~20%的有机物被矿化等问题,从而削弱了“碳捕获-能量回收”的整体效率^[8-11]。膜分离技术(如厌氧膜生物反应器AnMBR、高负荷膜生物反应器HR-MBR)能高效截留有机物并实现液相浓缩,其有机物转向率>70%,但膜擦洗曝气能耗较高,约占总能耗的40%^[12-13]。同时AnMBR还存在溶解性甲烷损失的问题^[14]。相比较而言,化学强化一级处理(CEPT)具有工艺成熟度高、水力停留时间短、处理稳定、可实现同步碳磷转向的特点^[15],近年来在低碳、资源化的污水处理系统构建研究中受到关注^[16]。且CEPT通过提高一

级段截留有机物,可降低后续生化段需氧负荷,从机制上具有削减曝气能耗的潜力^[17]。其中铁盐混凝强化一级处理的污泥产甲烷效率高^[18],且有助于磷酸铁的回收,得到广泛研究^[19]。

然而,现有研究多聚焦于污泥资源、能源回收路径方面^[20],而铁盐混凝强化一级处理对污水组分转化的探讨不足,药剂投加缺少指导性,对下游生化单元设计和应用的边界约束不清晰,限制了对工艺集成设计的系统性考量。为此,系统研究了不同 FeCl_3 投加量下混凝强化一级处理的C/N/P组分转化规律、溶解性有机物(DOM)的组分变化及碳源保留情况。研究成果可为基于CEPT的污水处理系统碳源管理、工艺设计提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 实验用水

实验用水取自无锡市某污水处理厂的曝气沉砂池出水, pH为 7.26 ± 0.10 , SS、 NH_4^+-N 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、COD、 BOD_5 、TN、TP分别为 (224.5 ± 32.5) 、 (32.2 ± 1.8) 、 (6.1 ± 1.1) 、 (0.01 ± 0.009) 、 (268.5 ± 28.7) 、 (121.5 ± 5.4) 、 (38.9 ± 2.3) 、 (5.1 ± 1.1) mg/L。

1.2 混凝烧杯实验

混凝烧杯实验采用ZR4-6六联搅拌机, $\text{Fe}(\text{III})$ 投加量(以Fe计)分别为0、5、10、20、30、40、50 mg/L, 重复三次。实验程序为:先300 r/min快速搅拌1 min,再50 r/min慢速搅拌10 min,静置沉淀30 min后取上清液进行水质分析,取底部沉淀物进行组分分析。

1.3 水质指标分析方法

COD采用重铬酸盐法测定,并通过0.22 μm 与1.5 μm 滤膜分级获得溶解性COD(sCOD, <0.22 μm)、胶体COD(cCOD, 0.22~1.5 μm)和颗粒态COD(pCOD, >1.5 μm)。BOD₅采用标准稀释接种法测定。水样经0.45 μm 滤膜过滤后,分别采用纳氏试剂分光光度法、紫外分光光度法和N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 NO_2^--N 。TP、溶解性总磷(STP)、溶解性活性磷酸盐(SRP)、溶解性无机磷(DIP)、溶解性有机磷(DOP)及颗粒态磷(PP)均采用钼锑抗分光光度法测定。其中,TP为水样直接消解后测定值;STP为水样经0.45 μm 滤膜过滤后消解测定值;SRP为过滤后水样直接测定值;PP由TP与STP之差计算得到;DIP通过水样加盐酸煮沸前后SRP浓度差计算;DOP由STP减去SRP与DIP之和计算得到。溶解性Fe浓度采用岛津AAF-7000F原子吸收分光光度计测定。

1.4 絮凝特性分析方法

快速混合阶段结束后,于液面下2 cm处取样,采用Litesizer 500纳米粒度与Zeta电位分析仪测定絮体粒径及Zeta电位。絮凝反应结束后立即取样,采用奥林巴斯CX31RTSF生物显微镜拍摄絮体图像,并利用Image J软件根据絮体投影面积和周长进行线性拟合,所得拟合斜率为絮体分形维数(D_f)。

1.5 沉积物不同磷组分分析方法

沉淀物中磷形态采用SMT分级提取法测定^[21]。取0.2 g干燥样品,经450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧3 h后加入20 mL盐酸溶液(3.5 mol/L),室温振荡16 h,测定TP;样品以20 mL、1 mol/L盐酸溶液室温振荡16 h,测得无机磷(IP),其残渣经450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧3 h后再以1 mol/L盐酸溶液提取,测定有机磷(OP);另取样品以20 mL、1 mol/L氢氧化钠溶液振荡16 h,取上清液并加3.5 mol/L盐酸溶液酸化测定非磷灰石无机磷(NAIP),氢氧化钠提取残渣再以1 mol/L盐酸溶液振荡16 h测定磷灰石无机磷(AP)。提取液中磷浓度均采用钼锑抗分光光度法测定。

1.6 溶解性有机物表征分析

三维荧光激发发射矩阵光谱(3D-EEM)采用日立F-7000荧光分光光度计测定,激发波长(λ_{ex})为200~400 nm,发射波长(λ_{em})为290~550 nm,步长均为5 nm,扫描速度为12 000 nm/min, PMT电压为450 V,用于表征原水及CEPT出水中DOM的荧光

特性;紫外吸光特性采用岛津UV-1900紫外-可见分光光度计测定,扫描范围为200~800 nm;有色溶解性有机物(CDOM)与荧光溶解性有机物(FDOM)指数通过R语言staRdom(v1.1.30)程序包计算;凝胶渗透色谱(GPC)分析中,水样经0.22 μm 滤膜过滤后,采用岛津LC-20ADXR液相色谱系统及RID-20A示差折光检测器进行测定,流动相为超纯水,流速为1.0 mL/min,柱温为40 $^{\circ}\text{C}$,进样体积为50 μL ,色谱柱为水相高分子专用凝胶柱,由LabSolutions GPC软件计算数均分子质量(M_n)、重均分子质量(M_w)以及多分散系数PDI(M_w/M_n),用于表征DOM的分子质量分布;取1 mL滤液经色谱纯甲酸酸化后,采用岛津GC-2030AF气相色谱仪对挥发性脂肪酸(VFAs)进行定性与定量分析。

1.7 反硝化潜力及反硝化速率测试

取污水处理厂缺氧池活性污泥,测试前用纯水洗泥三次以去除残留污染物。取1 L活性污泥,投加0.18 g硝酸钾(NO_3^--N 浓度为25 mg/L)和0.18 g乙酸钠碳源,在磁力搅拌条件下测定1 h内 NO_3^--N 浓度的变化,计算反硝化潜力(v_p);取三组各1 L活性污泥,静置沉淀后撇去上清液保留500 mL浓缩泥水,分别加入500 mL原水、10 mg/L的CEPT预处理出水,并投加0.18 g硝酸钾(NO_3^--N 浓度为25 mg/L),在磁力搅拌条件下测定 NO_3^--N 浓度的变化,计算反硝化速率(v)。反硝化潜力和各组反硝化速率测试均重复三次。

2 结果与讨论

2.1 不同投加量下CEPT效率分析

混凝后上层悬浮絮体的光学显微图像显示,随 FeCl_3 投加量增加,絮体整体尺寸增大、结构变得更密实,对轻质颗粒物的捕获效率提高,从而强化了初沉分离效果。同时上清液中悬浮的松散絮体数量明显增加,投药量 ≥ 30 mg/L后,出现棕黄色松散絮体,为无定形(氢)氧化铁絮体^[22],具有较大比表面积,可通过表面吸附与共沉淀去除正磷酸盐及部分溶解性有机物,并进一步捕获胶体颗粒^[23]。分形维数结果显示,在投药量为10、20、30、40、50 mg/L时,絮体分形维数分别为1.397、1.577、1.676、1.668、1.667,即随投药量增加,悬浮絮体的分形维数同步增大,但在20 mg/L以上投药量下分形维数改变不显著,这些絮体松散易破碎且难以沉降,可能随出

水进入后续处理单元。

Zeta电位能够反映污水中悬浮颗粒的表面电性及分散体系的稳定性。其绝对值越小,颗粒间静电斥力越弱,体系稳定性越差,悬浮颗粒越易发生团聚后沉淀去除。当 FeCl_3 投加量为0、5、10、20、30、40、50 mg/L时,出水pH分别为7.26、7.18、7.11、6.92、6.84、6.70、6.61,相应悬浮颗粒的Zeta电位分别为-12.92、-11.77、-11.37、-10.14、-8.01、-7.69、-3.04 mV,即随着 FeCl_3 投加量的增加,出水pH和悬浮颗粒Zeta电位绝对值显著下降。值得注意的是,投药量为5~20 mg/L时,Zeta电位变化较小,但出水SS显著下降,分别由35.0 mg/L下降至24.5、12.0和7.5 mg/L,同时胶体粒径先增至2 000 nm以上,然后逐渐减小,投药量为5~10 mg/L时出水溶解性Fe无明显残余(<0.2 mg/L),在投药量为20 mg/L下残余溶解性Fe增至0.64 mg/L。上述结果表明,低投药量下以吸附架桥机理为主,铁盐水解形成的多核聚合物通过吸附架桥连接胶体颗粒污染物,使胶体粒径增加,随着颗粒污染物去除,铁盐水解产物也沉淀去除,残余较少。相比之下,投药量在30~50 mg/L时,Zeta电位绝对值快速降低,出水溶解性Fe浓度提高至0.83、1.00和1.26 mg/L,离子浓度增大,压缩双电层与电中和作用明显。此时悬浮胶体粒径显著增至4 000~10 000 nm,与镜检观察到的松散悬浮絮体一致,表明网捕卷扫机制占主导,过量铁盐水解生成大量无定形氢氧化物沉淀,导致出水SS与残余溶解性Fe升高。

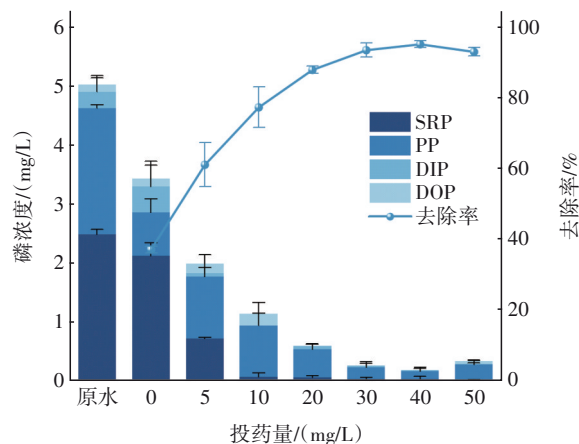
2.2 碳氮磷组分转向去除特征及物料平衡分析

2.2.1 不同投药量下氮磷组分的转向去除特征

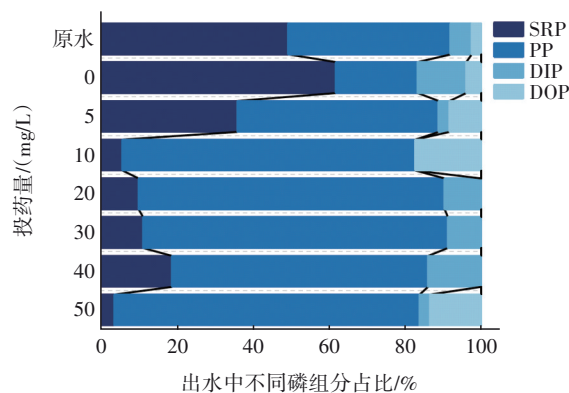
不同 FeCl_3 投加量下出水磷组分分布见图1(a)和(b)。原水TP为5.05 mg/L,SRP与PP分别为2.49、2.15 mg/L。未加药时出水TP仅降至3.44 mg/L,SRP占比达62%,说明沉淀主要去除颗粒态磷,对溶解性磷的去除效果有限。投加 FeCl_3 后SRP快速下降,投量为10 mg/L时降至0.067 mg/L,出水DIP未检出;投量为20~30 mg/L时TP降至0.59~0.26 mg/L且SRP稳定低于0.06 mg/L,残留磷以PP为主(约为80%);投量为40~50 mg/L时TP基本稳定,PP与DOP占比略回升。

污泥相中磷组分分布见图1(c)和(d)。可知, FeCl_3 的投加促进了磷向污泥相转移:NAIP由原水的约1.22 mg/g升至投药量为5~30 mg/L时的1.93~

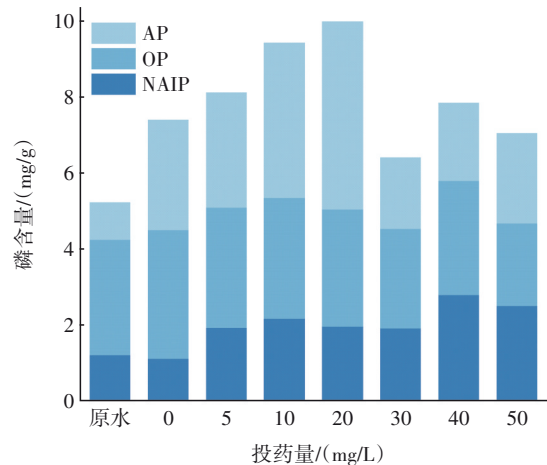
2.17 mg/g,并在投药量为40~50 mg/L时保持较高水平(2.52~2.81 mg/g);OP在高投药量下降低(约为2.17 mg/g),AP在投药量为20 mg/L时达到峰值(约为4.98 mg/g)而后开始降低。总体而言,磷主要以铁结合态无机磷(NAIP/AP)在污泥相中富集,这与Ping等^[24]关于Fe/P增加后磷去除机制由吸附捕获向Fe-P沉淀主导的结果一致。



a. 出水中不同磷组分浓度



b. 出水中不同磷组分占比



c. 沉淀物中不同磷组分含量

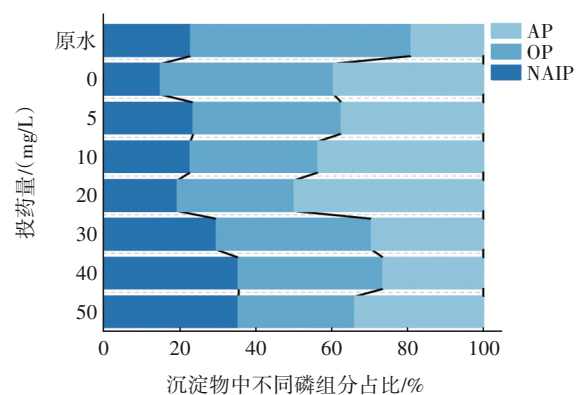


图1 不同 FeCl_3 投加量下CEPT过程中出水与沉淀物的磷组分分布特征

Fig.1 Distribution characteristics of phosphorus fractions in effluent and precipitates during CEPT under different FeCl_3 dosages

原水无机氮浓度为38.24 mg/L,以 NH_4^+-N 为主(32.13 mg/L,84%), NO_3^--N 为6.09 mg/L。无药剂投加而仅靠常规沉淀时,出水 NH_4^+-N 与 NO_3^--N 分别为31.14、5.77 mg/L,总去除率不足3%。随投药量由5 mg/L增至50 mg/L, NH_4^+-N 由30.52 mg/L降至29.02 mg/L, NO_3^--N 由5.15 mg/L降至4.74 mg/L, NO_2^--N 浓度始终低于0.01 mg/L。总体而言, FeCl_3 对氮组分的影响很小, NH_4^+-N 与 NO_3^--N 占比分别为84%~87%和13%~16%,总无机氮去除率仅为5%~12%,各组分占比稳定。

2.2.2 不同有机物组分的转向去除特征

不同 FeCl_3 投加量下出水COD组分的变化见表1。原水总COD为268.5 mg/L,pCOD、cCOD、sCOD浓度分别为56.8、101.7、110.0 mg/L,相应的占比为21%、38%、41%,以溶解性与胶体态为主。无药剂投加下,仅靠沉淀可使COD降至204.6 mg/L,去除率为23.8%,pCOD和cCOD降至34.5、69.3 mg/L,而sCOD为100.8 mg/L,占比为49%。投加 FeCl_3 后COD去除显著增强:投量为5~10 mg/L时出水COD降至127.8~140.7 mg/L,去除率达47.6%~52.5%,其中cCOD较原水降低75%以上;sCOD降至87.4~92.4 mg/L,占比为66%~69%,主要通过絮体吸附去除。投药量增至20~30 mg/L,COD进一步降至110.2~113.0 mg/L,网捕卷扫作用增强,颗粒态与胶体态COD进一步去除,出水sCOD占比提高至66%~81%。投药量继续提高至40~50 mg/L,COD去除趋于平稳,且pCOD略有回升,可能由过量 Fe^{3+} 水解产

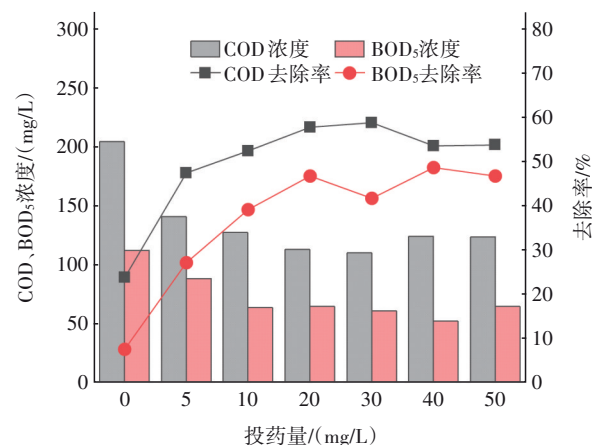
物吸附溶解性有机物形成胶体颗粒残余在上清液所致^[25]。

表1 不同 FeCl_3 投加量下出水COD组分变化

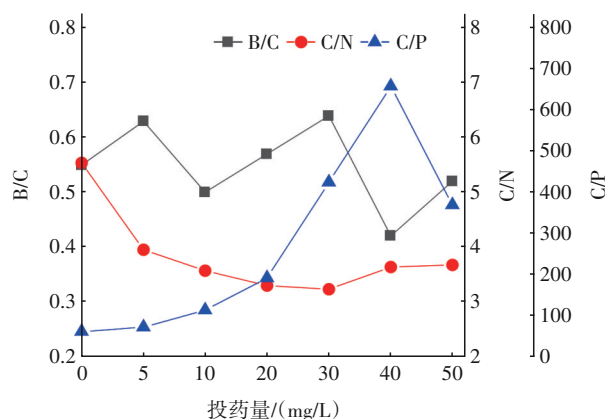
Tab.1 Changes in COD composition of effluent under different FeCl_3 dosages

投药量/ (mg/L)	COD浓度/(mg/L)			占比/%		
	pCOD	cCOD	sCOD	pCOD	cCOD	sCOD
0	34.5	69.3	100.8	17	34	49
5	24.5	23.8	92.4	17	17	66
10	22.0	18.4	87.4	17	14	69
20	18.0	20.3	74.7	16	18	66
30	14.0	6.5	89.7	13	6	81
40	44.3	3.0	77.0	36	2	62
50	30.7	25.0	68.2	25	20	55

不同投药量下的有机物去除效果见图2。



a. COD和BOD₅的去除



b. 碳氮磷比例变化

图2 不同 FeCl_3 投加量下有机物去除效果与碳氮磷比例变化
Fig.2 Organic matter removal and changes in carbon, nitrogen, and phosphorus ratios during CEPT under different FeCl_3 dosages

当投药量 ≥ 10 mg/L时,BOD₅由121.5 mg/L降至

62.3~64.6 mg/L,去除率为39.2%~48.7%,与COD变化一致,说明主要去除颗粒/胶体可生物降解组分。未经处理下,原水B/C仅为0.45;在投药量 ≤ 30 mg/L下,B/C提高至0.50~0.64;但进一步增加投药量后,B/C骤降至0.42,表明高投药量引起可生物利用碳源的损失。C/N随投药量增加由7.02(原水)降至3.22~3.67,同时C/P显著升高,出水营养比发生明显改变。

2.2.3 不同投药量下碳氮磷组分的物料平衡分析

随投药量增加,碳氮磷组分的转向去除规律明显不同,体现了混凝过程由吸附架桥与电中和机制主导转为网捕卷扫机制主导不同组分在水相和污泥相间迁移转化的差异。为阐明该过程,以污水组分为基准,对20 mg/L的最优投药量和50 mg/L的高投药量工况进行物料平衡核算,结果如图3所示。

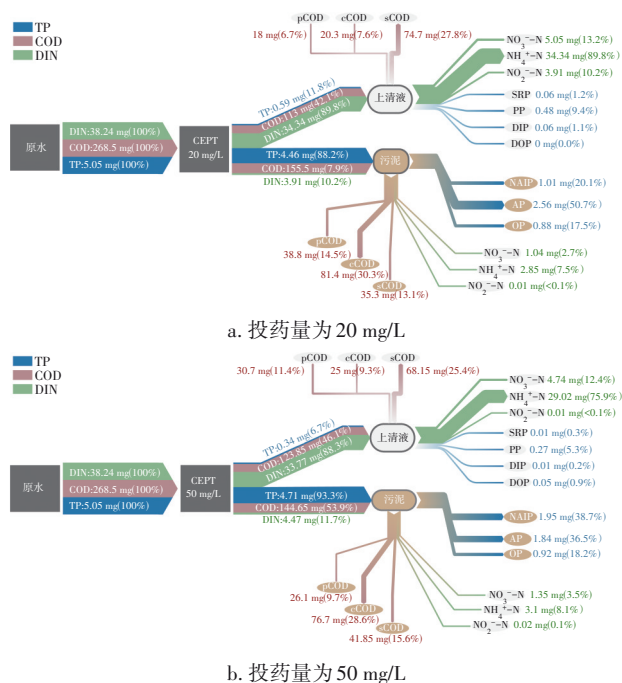


图3 投药量为20和50 mg/L时CEPT过程中C/N/P组分的物料平衡分析

Fig.3 Mass balance analysis of C/N/P fractions during CEPT at FeCl_3 dosage of 20 mg/L and 50 mg/L

在两种投药量下碳、氮、磷组分均明显分流。磷组分易转移至污泥相,20和50 mg/L投药量下分别有88.2%与93.3%的TP进入污泥,出水仅保留11.8%与6.7%。两种工况出水残余磷均以颗粒态为主,PP约占出水TP的79%~81%。污泥中的磷以无机态富集且比例稳定,NAIP与AP合计约占污泥TP的80%,但组分比例明显不同,投药量为20 mg/L

时以AP为主,占50.7%;投药量为50 mg/L时转为NAIP与AP并重,NAIP升至38.7%,体现磷转向机制由吸附架桥与电中和主导转为网捕卷扫主导。有机组分亦以相转移为主,20 mg/L投药量下57.9%的COD进入污泥,高投药量时降至53.9%,且出水pCOD由6.7%升至11.4%。氮组分基本保留在出水中,仅有10.2%~11.7%的DIN转移至污泥相。

2.3 不同投药量下出水DOM特征分析

2.3.1 溶解性有机物的光谱特征

CDOM是溶解性有机物中具有颜色和光活性的组分。不同投药量下CDOM指标变化见表2。吸收系数 a_{254} 和 a_{300} 可反映CDOM的浓度和芳香性^[26],原水中分别为972.72、94.97 m^{-1} ,随 FeCl_3 投加量增加, a_{254} 和 a_{300} 持续下降,表明 FeCl_3 优先去除芳香性较强、紫外区吸收能力较高的CDOM组分。 E_2/E_3 和 E_4/E_6 用于指示CDOM的相对分子质量和腐殖化程度^[27-28]。原水的 E_2/E_3 和 E_4/E_6 分别为42.69和13.18,随 FeCl_3 投加量增加, E_2/E_3 整体升高,表明混凝过程中优先去除了分子质量高、结构较复杂的CDOM,出水中残留的CDOM以低分子质量组分为主。 E_4/E_6 在中低投药量(≤ 20 mg/L)下变化不大(13~17),而在投药量为30 mg/L时陡增至26.63,表明在中高投药量下,CDOM的腐殖化程度明显降低,结构趋于简单。

光谱斜率参数 $S_{275-295}$ 、 $S_{350-400}$ 及其比值 S_R 可反映CDOM的分子质量分布和结构紧密程度^[29],原水的 $S_{275-295}$ 、 $S_{350-400}$ 分别为0.035 9和0.015 5 nm^{-1} 。随 FeCl_3 投加量增加, $S_{275-295}$ 持续升高,而 $S_{350-400}$ 整体下降。 S_R 整体升高,并在投药量为40 mg/L下达到峰值3.86,随后在投药量为50 mg/L时降至3.40,进一步证明随 FeCl_3 投加量增加,高分子质量、芳香性较强的CDOM被优先去除,出水中的CDOM以低分子质量、结构较简单的组分为主。

原水EEM光谱呈双峰结构,短波长区($\lambda_{\text{Ex}}=275\sim 305$ nm, $\lambda_{\text{Em}}=320\sim 360$ nm)和长波长区($\lambda_{\text{Ex}}=300\sim 330$ nm, $\lambda_{\text{Em}}=400\sim 480$ nm)分别对应可溶性微生物副产物的蛋白、辅酶及低分子质量有机酸类荧光组分和腐殖质类荧光组分^[30],可溶性微生物副产物主要由污水管网中微生物代谢有机质产生^[31]。仅靠沉淀,两类峰强均有所降低,分别由2 890和1 917降至2 583和1 167。随着 FeCl_3 投加量增加,EEM光谱形态不变,但荧光强度明显变化:可溶性微生物

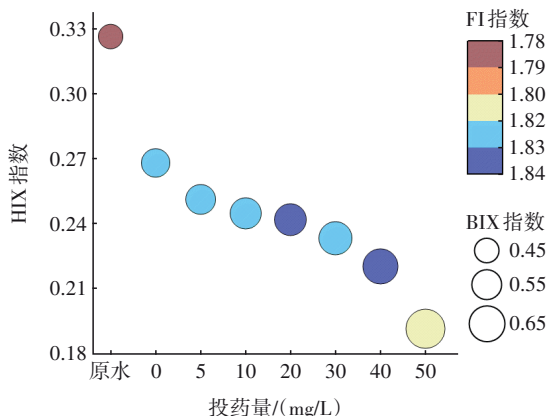
副产物的荧光响应随投药量增加明显增强,投药量为 5、10、20、30、40、50 mg/L 时,荧光强度分别为 2 870、3 120、3 720、4 000、4 020、3 840;而腐殖质类有机物峰强先增后减,整体变化幅度较小,上述投药量下荧光强度分别为 1 250、1 333、1 417、1 417、1 333、1 167。由于腐殖质具有荧光自淬灭特征,污水中含量较高的腐殖质类有机物可能掩蔽了整体荧光响应信号,而随着 FeCl_3 投加,这部分具有荧光自淬灭的芳香性腐殖质类有机物被去除,使整体荧光增强。这与 CDOM 分析结果一致。荧光指数结果进一步量化了

FDOM 组成的变化趋势。荧光指数(FI)由原水的 1.78 升至 1.81~1.84,表明出水 DOM 的微生物来源特征增强;腐殖化指数(HIX)随 FeCl_3 投加量增加而持续下降,由原水的 0.326 7 降至 0.191 7,降幅约 41%,指示 DOM 腐殖化程度和芳香性显著降低(见图 4)。与之相对应,自生源指数(BIX)由原水的 0.422 2 升至 0.678 7,显示出水中微生物自生有机物比例增加。总体而言, FeCl_3 的投加显著改变了溶解性有机物的结构特征,使其由高腐殖化、结构复杂的组分向低腐殖化、相对简单的组分转变。

表 2 不同 FeCl_3 投加量下 CDOM 特征分析

Tab.2 Characteristics of CDOM under different coagulant dosages

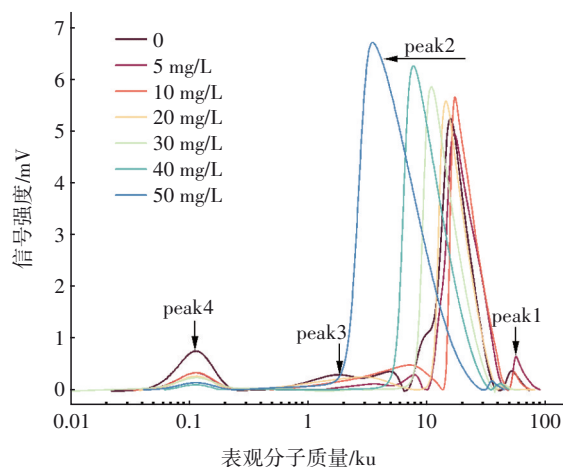
投药量/(mg/L)	a_{254}/m^{-1}	a_{300}/m^{-1}	E_2/E_3	E_4/E_6	$S_{275-295}/\text{nm}^{-1}$	$S_{350-400}/\text{nm}^{-1}$	S_R
0	888.05	84.90	48.72	13.70	0.035 6	0.017 0	2.09
5	890.88	77.38	59.10	17.21	0.037 2	0.018 2	2.05
10	878.44	72.76	62.87	16.00	0.037 6	0.018 3	2.06
20	858.67	67.50	58.69	14.96	0.038 6	0.015 5	2.48
30	848.68	60.05	65.74	26.63	0.040 0	0.013 2	3.03
40	821.39	56.47	63.49	22.71	0.040 4	0.010 5	3.86
50	805.56	50.54	82.52	15.79	0.041 5	0.012 2	3.40

图 4 不同 FeCl_3 投加量下水 FDOM 特征分析Fig.4 Characteristics of effluent FDOM under different FeCl_3 dosages

2.3.2 不同投药量下水 DOM 的分子质量分布

不同投药量下水 DOM 的表观分子质量分布如图 5 所示。 M_n 和 M_w 可反映 DOM 的平均分子质量分布,多分散系数 PDI 则反映了分子质量分布的相对宽度。投药量为 0 时 DOM 的分子质量分布宽且组成复杂,DOM 整体 M_n 为 2 258 u, M_w 为 18 121 u, PDI 高达 8.03,分子质量差异显著。原水中 10~20 ku 的中高分子质量有机物(peak2, $M_n=16 591$ u)占比最高,达到了 87.33%,为原水中 DOM 的主要组

分。分子质量在 30 ku 以上的高分子质量有机物(peak1, $M_n=53 722$ u)、分子质量为 1~10 ku 的中低分子质量有机物(peak3, $M_n=2 102$ u)以及分子质量在 1 ku 以下的低分子质量有机物(peak4, $M_n=101$ u)占比分别为 3.43%、5.56% 和 3.68%。

图 5 不同 FeCl_3 投加量下水 DOM 的表观分子质量分布
Fig.5 Apparent molecular weight distribution of DOM in effluent under different FeCl_3 dosages

在 5 和 10 mg/L 的低投药量下,DOM 分子质量分布收窄,中高分子质量有机物(peak2)仍占主导,且占比提高至 88.28% 和 90.65%;高分子质量有机

物(peak1)占比分别变为5.07%、1.80%,低分子质量有机物(peak4)占比由3.68%降至1.63%和1.45%。总体 M_n 升高至4753和4914 u, M_w 提高至23233和23203 u,相应PDI降为4.89和4.72。投药量为20 mg/L时,中高分子质量有机物(peak2)占比提升至93.90%,高分子质量有机物(peak1)占比大幅降至0.32%,中低分子质量有机物(peak3)基本被去除,同时低分子质量有机物(peak4)的信号强度明显降低。此时总体 M_w 降至18948 u,PDI进一步降至3.94,反映高分子质量和中低分子质量组分进一步被削减,DOM集中于中高分子质量。

投药量提升至30~50 mg/L后,中高分子质量有机物(peak2)占比分别提升至94.68%、98.83%和98.52%,分布范围扩展至2~20 ku,最高峰中心分子质量由原水的20 ku左右偏移至约3 ku,且信号有所增强,peak2的 M_n 由16591 u分别降低至14016、10192和4902 u。peak2的变化一方面由于大分子腐殖质和多糖、蛋白类有机物电负性更强,优先与铁盐混凝剂反应被去除,使10 ku以上有机物峰强显著削减;另一方面随着混凝剂投加量增加, Fe^{3+} 及其水解产物的残余量逐渐增多,同时出水pH由原水的7.36下降至投药量为50 mg/L时的6.37, H^+ 浓度提升了近10倍,压缩双电层与电中和作用更强,分子内和分子间排斥力减弱,腐殖质等大分子构象收缩。此外,峰位置的偏移和峰信号强度的增加提示可溶性铁-有机络合物的形成,增加了示差折光检测器的遮光系数。与此同时,较高投药量下由于对DOM的网捕卷扫作用增强,高分子质量有机物(peak1)与低分子质量有机物(peak3)的峰强和占比进一步降低。此时总体PDI分别降至6.68、1.57和1.78,DOM分子质量的分布范围更窄。

2.3.3 不同投药量下对反硝化碳源的保留

VFAs是重要的反硝化碳源,相比其他复杂DOM优先被反硝化功能菌利用,且对完全反硝化菌的富集发挥重要作用。进一步考察了不同 $FeCl_3$ 投加量下出水VFAs组成及浓度,结果表明,原水中的VFAs主要由乙酸、丙酸和丁酸构成,总浓度为25.53 mg/L,三者浓度分别为4.07、13.22、8.24 mg/L,即丙酸占比最高(51.8%),丁酸和乙酸占比分别为32.3%和15.9%。在投药量为10 mg/L条件下,VFAs总量(26.07 mg/L)几乎不变,各组分浓度也与原水相近:乙酸、丙酸和丁酸浓度分别为4.53、

12.67、8.78 mg/L,仍是丙酸占比最高(48.9%),丁酸和乙酸占比分别为33.7%和17.4%,这表明中低投药量并未造成VFAs的明显损失。而在50 mg/L的高投药量下,VFAs总浓度降至22.05 mg/L,乙酸浓度减少至2.63 mg/L(11.9%),丙酸和丁酸分别为10.65 mg/L(48.3%)和8.77 mg/L(39.8%)。乙酸可通过 β -氧化过程直接降解生成乙酰辅酶A而被直接利用,与原水相比,高投药量显著降低了乙酸快速反硝化碳源的浓度及占比。

进一步验证了不同出水条件下活性污泥的反硝化速率,结果表明,活性污泥的反硝化潜力(v_p)约为15.46 mg/(gVSS·L),性能优良;当以原水为碳源时,反硝化速率约为4.06 mg/(gVSS·L);当以10 mg/L投药量处理出水作为进水时,反硝化速率升至4.47 mg/(gVSS·L),略高于原水;当采用50 mg/L投药量出水作为进水时,反硝化速率降至2.03 mg/(gVSS·L),相比10 mg/L时下降了54.6%。

尽管现有研究普遍认为CEPT相比HRAS既可以转向回收比例相当的有机物,又具有保留溶解性有机物作为碳源推动下游生化单元异养反硝化的优势,但本研究发现溶解性有机物组分复杂,CEPT过程随药剂投加量变化,其混凝去除有机物的主导机制也相应变化。当投药量过多、金属盐过量时,其水解产物会吸附污水中的VFAs。因此,在进行CEPT碳磷同步转向时,控制低投药量,使混凝机制以吸附架桥与电中和作用为主导,可更好地保留原水中的VFAs碳源,为生化单元低碳脱氮路径的构建创造条件。

3 结论与展望

① 以 $FeCl_3$ 为药剂进行化学强化一级处理,在5~20 mg/L的低投药量下由吸附架桥机制主导,污染物去除率随投药量增加而显著提升,出水无明显溶解性Fe残余;投药量为30~50 mg/L时由网捕卷扫机制主导,污染物去除率随投药量增加提升较小,出水SS增加,溶解性Fe残余浓度达到1 mg/L以上。

② 物料平衡分析揭示,20和50 mg/L投药量下分别有88.2%与93.3%的TP进入污泥相,其中磷组分由AP占主导(50.7%)转为NAIP和AP并重(38.7%和36.5%);COD以相转移为主,53.9%~57.9%转移至污泥相;DIN基本保留在出水(89.8%和88.3%)。碳磷转向后,B/C有所提高而C/N显著

下降。

③ DOM受药剂投加量控制,高分子质量、高芳香性腐殖质优先被去除;低投药量下可较好保留VFAs并维持较高反硝化速率,高投药量因乙酸损失导致反硝化速率下降54.6%。

④ 综合碳磷转向回收效果、下游脱氮碳源需求及药剂投加的经济性,投药量控制在10~20 mg/L时,吸附架桥与电中和作用占主导,可在促进碳、磷组分向污泥相转移的同时,保留原水VFAs碳源并避免过量 Fe^{3+} 及其水解产物残余,降低药耗。由于出水有机物负荷降低,而VFAs碳源被有效保留,生化单元可采用溶解氧可控的同步硝化反硝化工艺,实现曝气能耗降低、碳源有效利用并缩短工艺流程。由于出水C/N过低,完整系统的构建仍需结合可靠的自养脱氮技术。

参考文献:

- [1] 刘智晓. 未来污水处理能源自给新途径:碳源捕获及碳源改向[J]. 中国给水排水, 2017, 33(8): 43-52.
LIU Z X. Carbon capture and carbon redirection: new way to optimize the energyself-sufficient of wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(8): 43-52 (in Chinese).
- [2] 王湘,徐菡玲,陈积义,等. 双碳视阈下城镇污水厂协同减污降碳数学模拟分析[J]. 中国给水排水, 2025, 41(13): 49-55.
WANG X, XU H L, CHEN J Y, et al. Mathematical simulation and case analysis of collaborative reduction of pollution and carbon emissions in urban wastewater treatment plants under perspective of carbon neutrality [J]. China Water & Wastewater, 2025, 41(13): 49-55 (in Chinese).
- [3] WANG J, ZHANG N, XU S, et al. Carbon footprint analysis and comprehensive evaluation of municipal wastewater treatment plants under different typical upgrading and reconstruction modes [J]. Science of the Total Environment, 2023, 880: 163335.
- [4] GUVEN H, DERELI R K, OZGUN H, et al. Towards sustainable and energy efficient municipal wastewater treatment by up-concentration of organics [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 70: 145-168.
- [5] WU Z, ZHU Z, ZHANG X, et al. New insights into carbon capture and re-direction technologies for wastewater resource recovery: a critical review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 59: 105105.
- [6] ZHANG H, HUO W, LI Y, et al. Pilot-scale recovery of high-purity Li_2CO_3 and FePO_4 from real wastewater for sustainable full synthesis of LiFePO_4 battery [J]. Water Research, 2026, 291: 125180.
- [7] WANG X, CHANG Y, LIANG Z, et al. Sustainable production of high-purity crystalline FePO_4 from sludge for battery electrodes [J]. Water Research, 2026, 289: 124885.
- [8] 杨军,李梓源,李彭,等. 城市污水有机碳的生物捕获浓缩工艺研究进展[J]. 水处理技术, 2025, 51(11): 35-43.
YANG J, LI Z Y, LI P, et al. Advancements in the implementation of partial nitrification for swine wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2025, 51(11): 35-43 (in Chinese).
- [9] 张慷余,陈俊江,周力,等. 基于高负荷活性污泥法城市污水碳捕获研究进展[J]. 水处理技术, 2024, 50(7): 8-14, 34.
ZHANG K Y, CHEN J J, ZHOU L, et al. Research progress of municipal wastewater carbon capture based on high-load activated sludge method [J]. Technology of Water Treatment, 2024, 50(7): 8-14, 34 (in Chinese).
- [10] 杨媛,邓伟航,胡以松,等. 碳捕获-厌氧消化耦合技术回收城市污水能源研究进展[J]. 环境工程, 2023, 41(5): 213-221.
YANG Y, DEGN W H, HU Y S, et al. Research progress on coupled carbon capture-anaerobic digestion technology for energy recovery from municipal wastewater [J]. Environmental Engineering, 2023, 41(5): 213-221 (in Chinese).
- [11] SHEN N, WEI L, WANG X, et al. Making waves: reevaluating iron dosing for carbon recovery in mainstream wastewater treatment system [J]. Water Research, 2025, 283: 123875.
- [12] GALIZIA A, COMAS J, PINO A, et al. Optimizing full-scale MBR performance: a dual-phase approach for real-time air-scouring and permeate flow modifications [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 66: 105992.
- [13] YILMAZ T, DEMIR E K, AŞIK G, et al. Performance of a high-rate membrane bioreactor for energy-efficient treatment of textile wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 358: 120845.
- [14] PLEVRI A, MAMAI D, NOUTSOPOULOS C.

- Anaerobic MBR technology for treating municipal wastewater at ambient temperatures [J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 129961.
- [15] LIN L, LI R H, YANG Z Y, et al. Effect of coagulant on acidogenic fermentation of sludge from enhanced primary sedimentation for resource recovery: comparison between FeCl_3 and PACI [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 681–689.
- [16] LI J, WANG Z, WANG Y. Integrating membrane aerated biofilm reactors with biological nitrogen removal processes: a new paradigm for achieving sustainable wastewater treatment plants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146025.
- [17] ANSARI M, FARZADKIA M. Chemically enhanced primary treatment of municipal wastewater: comparative evaluation, optimization, modelling, and energy analysis [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2022, 18: 101042.
- [18] ZHANG W, CHENG B, JIANG J, et al. Iron-enhanced sludge anaerobic fermentation for short-chain fatty acids production: a comprehensive review [J]. *Environmental Research*, 2026, 290: 123495.
- [19] ZOU J, ZHANG H, ZHENG K, et al. Pilot-scale phosphorus recovery from biogas slurry to produce battery-grade FePO_4 : chemical enhanced primary treatment coupled adsorption process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 348: 127677.
- [20] ABDELRAHMAN A M, KOSAR S, GULHAN H, et al. Impact of primary treatment methods on sludge characteristics and digestibility, and wastewater treatment plant-wide economics [J]. *Water Research*, 2023, 235: 119920.
- [21] MA L, TU H, LI J, et al. Phosphorus transformation in co-pyrolysis of biogas residue driven by intrinsic Fe/Mg in Fenton sludge: multi-scale mechanisms and enhancement of phosphorus bioavailability [J]. *Bioresource Technology*, 2026, 443: 133829.
- [22] KIM K W, SHON W J, OH M K, et al. Evaluation of dynamic behavior of coagulation–flocculation using hydrous ferric oxide for removal of radioactive nuclides in wastewater [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2019, 51(3): 738–745.
- [23] DUAN J, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100/102: 475–502.
- [24] PING Q, ZHANG B, ZHANG Z, et al. Speciation analysis and formation mechanism of iron–phosphorus compounds during chemical phosphorus removal process [J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136852.
- [25] WANG H, WANG S X, REN Z Q, et al. Performance and mechanism of improved soluble organic carbon recovery from municipal wastewater through the coagulation-enhanced high-rate contact stabilization process [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(2): 268.
- [26] ZHANG Y, ZHOU L, ZHOU Y, et al. Chromophoric dissolved organic matter in inland waters: present knowledge and future challenges [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143550.
- [27] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3): 955–969.
- [28] SARDANA A, COTTRELL B, SOULSBY D, et al. Dissolved organic matter processing and photoreactivity in a wastewater treatment constructed wetland [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 923–934.
- [29] FICHOT C G, BENNER R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter ($S_{275-295}$) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins [J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(5): 1453–1466.
- [30] HUANG X, FU X, ZHAO Z, et al. The telltale fluorescence fingerprints of sewer flows for interpreting the low influent concentration in wastewater treatment plant [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 349: 119517.
- [31] XU C, XU Z, CHU W, et al. Identification of high oxygen-consuming substances in stormwater drainage systems illicitly connected with sewage system [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 138: 132–140.

作者简介:田晓宇(2001—),女,宁夏银川人,硕士研究生,研究方向为低碳污水处理技术。

E-mail:1780038183@qq.com

收稿日期:2026-01-08

修回日期:2026-02-01

(编辑:李德强)