胡赡方, 黄庆, 赖涵, 等. 预氧化混凝去除原水中铜绿微囊藻及同步控制消毒副产物生成[J]. 净水技术, 2023, 42(5):60-67.
HU S F, HUANG Q, LAI H, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* in raw water and control of DBPs by pre-oxidation coagulation [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(5):60-67.

预氧化混凝去除原水中铜绿微囊藻及同步控制消毒副产物生成

胡赡方*,黄　庆,赖　涵,刘惠琼,郑　恒
(中南水务科技有限公司,湖南长沙　410009)

摘　要　湘江流域长沙段夏季藻类频繁暴发,然而常规混凝工艺对原水中的藻类及其生成的消毒副产物前驱体的去除效果欠佳,对供水安全造成一定的威胁。预氧化混凝法由于除藻效果较好,而且不需在水处理工艺流程中增设处理构筑物,具有很好的应用前景。文中以长沙市水厂藻类暴发时的主要藻种——铜绿微囊藻为例,探讨了预氧化混凝法的除藻效果和消毒副产物控制情况。结果表明,单独混凝时,10 mg/L 聚合硫酸铝(PAS)的除藻率为 92.7%,分别使用 K_2FeO_4、ClO_2、$KMnO_4$、O_3 或 NaClO 对藻类进行预氧化处理后再混凝,除藻率最高提升至 100.0%、99.1%、98.2%、98.2%或 96.4%。0.2 mg/L K_2FeO_4 或 $KMnO_4$ 使溶解性有机碳(DOC)的去除率较单独混凝分别提高了 12.3%和 19.4%,而同等用量的 ClO_2、O_3 和 NaClO 则造成藻液中的 DOC 水平增加。质量浓度≤1.0 mg/L 的 K_2FeO_4、$KMnO_4$ 或 ClO_2 处理样品中未检出土臭素、2-甲基异莰醇和微囊藻毒素-LR。K_2FeO_4 对三氯甲烷(TCM)、总卤乙酸(HAAs)和总三卤甲烷(THMs)的去除效果最佳,0.5 mg/L 的 K_2FeO_4 对上述消毒副产物的去除率分别为 59.8%、73.4%和 59.7%。综合除藻效果、DOC 去除率、藻源有机物和消毒副产物控制效果,推荐水厂用 0.5~1.0 mg/L K_2FeO_4+10 mg/L PAS 去除铜绿微囊藻,其成本低至 2.225×10^{-2} 元/m^3。

关键词　铜绿微囊藻　混凝法　预氧化混凝法　消毒副产物　溶解性有机碳
中图分类号: TU991　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1009-0177(2023)05-0060-08
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.05.009

Removal of *Microcystis aeruginosa* in Raw Water and Control of DBPs by Pre-Oxidation Coagulation

HU Shanfang*, HUANG Qing, LAI Han, LIU Huiqiong, ZHENG Heng
(*Zhongnan Water Technology Co., Ltd., Changsha　410009, China*)

Abstract　Algae outbreaks occur frequently in Changsha section of Xiangjiang River Basin in summer. However, the conventional coagulation process is not effective in removing algae and the precursors of disinfection by-products in raw water, which poses a threat to the safety of water supply. The pre-oxidation coagulation method has a good application prospect because it has a good effect on removing algae and does not need to add treatment structures in the water treatment process. *Microcystis aeruginosa* was the main algal species in the algal outbreak in the water treatment plant (WTP) of Changsha City. This paper discussed the algal removal effect of pre-oxidation coagulation method and the control of disinfection by-products. The results showed that pre-oxidation of *Microcystis aeruginosa* with K_2FeO_4, ClO_2, $KMnO_4$, O_3 or NaClO increased the algae removal rates of 10 mg/L PAS from 92.7% to 100%, 99.1%, 98.2%, 98.2% or 96.4%, respectively. Meanwhile, the dissolved organic carbon (DOC) removal rate of 0.2 mg/L K_2FeO_4 or $KMnO_4$ was 12.3% or 19.4% higher than that of single coagulation, respectively, while the same amount of ClO_2, O_3 or NaClO increased the DOC content in the algal fluid. In addition, when the dosage of K_2FeO_4, $KMnO_4$ or ClO_2 was less than 1.0 mg/L, no geosmin, 2-methylisokanol and microcystin-LR were detected in the treated samples. Futhermore, K_2FeO_4 exhibited the best removal effects on trichloromethane (TCM), total haloacetic acid (HAAs) and total trihalomethane (THMs). The removal rates of 0.5 mg/L K_2FeO_4 for the above three disinfection by-products were 59.8%, 73.4% and 59.7%, respectively. In summary, the stratagy of 0.5~

[收稿日期]　2022-08-04
[通信作者]　胡赡方(1990—　),女,博士,研究方向为水处理技术,E-mail:hushanfang@hnu.edu.cn。

1.0 mg/L K_2FeO_4+10 mg/L PAS is recommended for *Microcystis aeruginosa* removal in WTPs, with a cost as low as 2.225×10^{-2} yuan/m^3 of algae-containing raw water.

Keywords *Microcystis aeruginosa* coagulation pre-oxidation coupled coagulation disinfection by-products (DBPs) dissolved organic carbon (DOC)

在夏季,湘江流域长沙段藻类频繁暴发。据统计,2017 年—2019 年,湘江流域长沙段暴发的优势藻为铜绿微囊藻、直链藻和角星鼓藻,其中,铜绿微囊藻分泌的微囊藻毒素具有强烈的肝毒性[1-2],因而危害最大。由于湘江是长沙市水厂的主要水源,湘江藻类的暴发对水厂的供水安全和稳定运行造成了一定的威胁。为应对上述突发情况,水厂惯用提高混凝剂用量的方式去除藻类,但由于藻细胞带负电,具有很高的稳定性,难以混凝[3]。藻细胞密度小、形成的絮体沉降性差,导致出水中未去除的藻类进入后续滤池中,堵塞甚至穿透滤池,增加滤池反冲洗频率、强度及水量,增大生产成本,导致实际产水量下降[4]。此外,藻类代谢物导致出水具有异嗅异味,使得出水水质恶化[5]。

研究[6]表明,藻细胞失活时,稳定性会降低,同时 Zeta 电位发生变化,更容易与混凝剂反应形成絮体被去除。因此,在水厂中使用氧化剂灭活藻细胞可提高混凝除藻效果[7-8],该方法具有药剂来源广阔、投加便捷的优势。目前常用的氧化剂有氯[9]、二氧化氯(ClO_2)[10]、臭氧(O_3)[11]和次氯酸钠(NaClO)[12]、高锰酸钾($KMnO_4$)[13-14]等,这些氧化剂可以破坏藻细胞的细胞壁、细胞膜和胞内物质,从而杀死甚至解体藻细胞。研究[15]显示,预氯化强化除藻方法会造成胞内有机物释放,进而导致水厂出水氯化消毒副产物浓度增加。ClO_2 氧化还原电位 E_0=+1.50 V,是一种介于氯和 O_3 之间的强氧化剂,对藻细胞的破坏作用十分明显,因此,ClO_2 会造成大量藻源有机物的释放,且其氧化产物主要为亚氯酸根、氯酸根和甲醛,对人体红细胞有破坏作用[16]。$KMnO_4$ 相较于其他一些氧化试剂(如 O_3、ClO_2 等)能更好地保证细胞的完整性,然而 $KMnO_4$ 的水溶液呈紫色,使用不当容易造成出水色度和锰离子浓度升高的问题[17]。基于上述预氧化药剂在除藻方面的缺陷,进行藻类的适度预氧化研究十分必要。

本课题采用铜绿微囊藻为代表藻种,通过实验室小试试验优选预氧化药剂和混凝剂,在探索适度氧化条件有效去除藻类的同时,降低藻源有机物的释放,解决藻类暴发带来的水厂出水异嗅异味问题并降低消毒副产物的生成,并且着力于降低水厂应对藻类暴发的药剂投加成本。本研究对于水厂的安全、稳定运行和成本控制具有重要意义。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

试剂:聚合硫酸铝(PAS)购自河南宇泰环保材料有限公司;硫酸铝(AS)、聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)购自衡阳市建衡实业有限公司;ClO_2、NaClO 购自国药集团化学试剂有限公司;高铁酸钾(K_2FeO_4)购自上海号雨工贸有限公司;$KMnO_4$ 购自长沙嘉昌化工有限公司。

仪器:浑浊度仪(仪电物光 WGZ-200,上海);紫外分光光度计[普析通用 T6(新世纪),上海];TOC 仪(岛津 TOC-V,日本);六连搅拌仪(梅宇 MY3000-6F,武汉);气相色谱仪(岛津,GC2010plus,日本);气质联用仪(赛默飞,Trace1300 + TSQ 8000EVO,美国);离子色谱仪(赛默飞,Intergrion RFIC,美国);液质联用仪(赛默飞,TSQ Quantum access max,美国)。

1.2 检测方法

溶解性有机碳(DOC)参考《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》(GB/T 5750.7—2006)、浑浊度参考《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》(GB/T 5750.4—2006)、消毒副产物参考《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10—2006)相关分析方法检测;藻密度采用显微镜计数法检测。

有效氯的测定采用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定法测定,具体步骤参照《次氯酸钠》(GB/T 19106—2013)和《稳定性二氧化氯溶液》(GB/T 20783—2006)。试验所用的 NaClO 为分析纯,用去离子水配成 10%水溶液,有效氯含量为 9.49%;ClO_2 为 2%水溶液,有效氯含量为 5.21%。

1.3 试验方法

1.3.1 藻类培养

铜绿微囊藻藻种购置于中科院武汉水生所。将

藻类置于锥形瓶中在(25±1)℃下培养,光照周期为12 h∶12 h 的光照/黑暗循环。BG11 培养基经高温高压灭菌后冷却至室温,每 15 d 添加一次至藻液中,培养基与藻液体积比为 1∶2。

1.3.2　除藻试验

藻液离心后,取藻细胞和湘江原水配制藻细胞浓度为 10^9 个/L 的藻液。

混凝除藻:向藻液中加入混凝药剂后,250 r/min 搅拌 1 min,再以 100 r/min 搅拌 3 min,然后以 40 r/min 的速度搅拌 10 min,沉淀 30 min。

预氧化混凝除藻:向藻液中加入氧化剂(分别为 K_2FeO_4、ClO_2、O_3、$KMnO_4$ 或 NaClO),以 100 r/min 预氧化 10 min,再加入 10 mg/L 的混凝剂,以 250 r/min 混合 1 min,再以 100 r/min 混合 3 min,然后以 40 r/min 混合 10 min,沉淀 30 min。

消毒副产物测定:含藻水样经单独混凝或预氧化混凝处理后,取上清液,加入 1 mg/L NaClO 作为消毒剂,25 ℃恒温避光反应 72 h 后终止反应,取样检测。

2　结果和讨论

2.1　单独混凝法除藻

首先对比铝系混凝剂(PAS、AS、PAC)和铁系混凝剂(PFS)的除藻率和除浊率,并对絮凝剂的投加量进行了优化。混凝药剂投加量为 5～15 mg/L 时,除藻率随混凝剂浓度增加而增加(图 1)。混凝剂投加量为 10 mg/L 时,PAS、AS、PAC 和 PFS 的除藻率分别约为 92.7%、92.7%、85.5%和 0.0,铁系混凝剂(PFS)在此投加量下基本无除藻效果,而铝系混凝剂中 PAS 和 AS 的除藻率比 PAC 高了 7.2%。投加量增加至 15 mg/L,铝系混凝剂达到最佳除藻效果,PAS、AS 和 PAC 的最大除藻率分别为 96.4%、98.2% 和 94.5%,此时 PFS 的除藻率增加至 94.6%。混凝剂投加量为 20 mg/L 时,铝系混凝剂除藻率有所下降,推测该现象是胶粒“再稳”现象导致的[18],而 PFS 的除藻率达到最高值,为 98.2%。

PAS 和 AS 的除藻效果类似,但 5 mg/L 或 10 mg/L 的 PAS 的除浊率分别比同浓度 AS 高出 21.3% 或 10.4%。藻液的初始浑浊度为 4.0 NTU,因此,高于 75%的除浊率即可达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中出水浑浊度小于 1 NTU 的要求,铝系混凝剂中除了 5 mg/L 的 AS 除浊率仅为 65.9%,PAS 和 PAC 投加量在 5～20 mg/L 时的出水浑浊度均达标,PFS 则出现出水浑浊度超标且水质偏黄。

综上,除藻除浊的效果排序为 PAS>AS>PAC>PFS,建议水厂采取铝系混凝剂去除铜绿微囊藻,其中 PAS 效果最优。

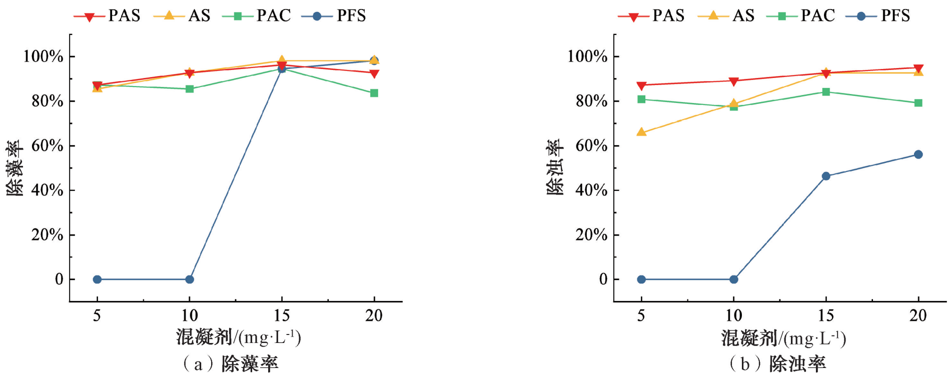


图 1　混凝法对铜绿微囊藻的去除效果

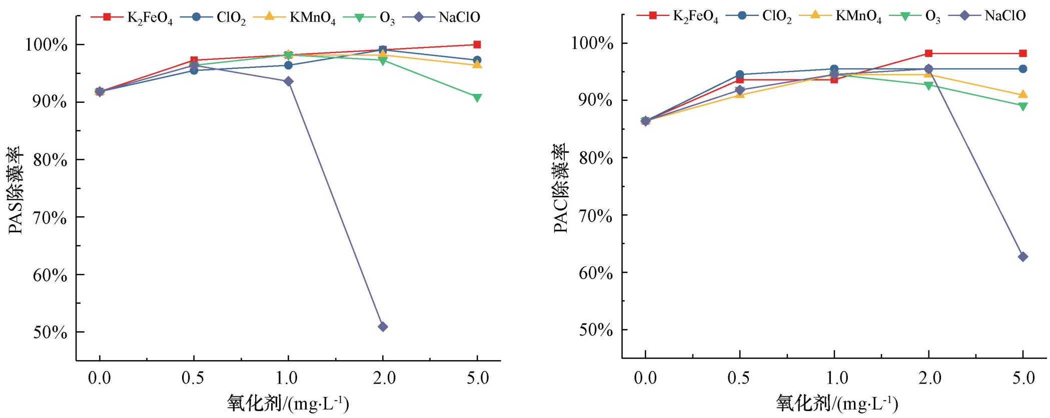
Fig. 1　Removal Effect of Coagulation Method on *Microcystis aeruginosa*

2.2　预氧化混凝除藻

2.2.1　藻类去除率

研究[11]表明,适度预氧化可提高藻细胞沉降性能从而提升混凝除藻效果。目前水厂常用的氧化剂为 ClO_2、O_3、$KMnO_4$ 和 NaClO,此外,K_2FeO_4 由于兼具氧化作用和助凝作用逐渐受到研究者的关注[19]。因此,为探究适度预氧化条件,以 K_2FeO_4、ClO_2、O_3、$KMnO_4$ 和 NaClO 为预氧化药剂,以混凝除藻试验优选的 PAS 和长沙市水厂常用的 PAC 作为混凝剂,进行预氧化混凝除藻试验。试验结果如图 2 所示。

在 0.5～5.0 mg/L K_2FeO_4 投加量下,10 mg/L PAS 的除藻效率由初始的 91.8%上升至 97.3%～100.0%,而同等 K_2FeO_4 浓度下 PAC 的除藻率由初始的 86.0%提升至 93.6%～98.2%。K_2FeO_4 具有



(a) PAS　　(b) PAC

注:混凝剂质量浓度均为 10 mg/L。

图 2　预氧化混凝法对铜绿微囊藻的去除效果

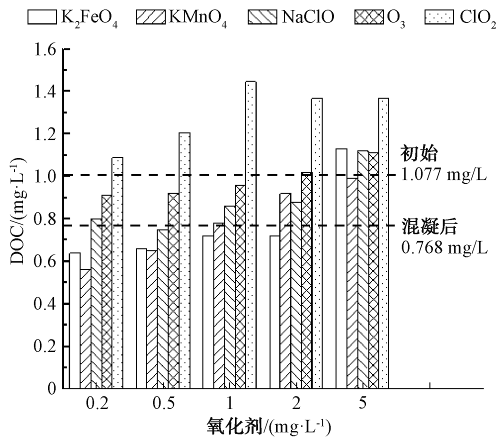
Fig. 2　Removal Effect of Pre-Oxidation Combined Coagulation Method on *Microcystis aeruginosa*

优良除藻性能的原因在于其溶于水后生成的 $Fe(OH)_3$ 具有助凝作用, K_2FeO_4 既有氧化作用也有助凝作用[19]。ClO_2 在最适质量浓度下(1.0~2.0 mg/L)与 PAC 或 PAS 联用,除藻率分别达到了 95.5%和 99.1%;而 1.0 mg/L $KMnO_4$ 或 O_3 均能使 PAC 和 PAS 的除藻率提升至 94.5% 和 98.2%,因此,ClO_2、O_3 和 $KMnO_4$ 对除藻效能的提升能力大致相当。NaClO 的投加量≤2.0 mg/L 时,对 PAS 和 PAC 的除藻效果有明显提升,以 PAS 为例,NaClO 的最佳投加量为 0.5 mg/L,PAS 的除藻率由单独混凝时的 91.8%上升至 96.4%;当 NaClO 的投加量超过 2 mg/L 时,除藻效率显著下降至 50.9% ~ 62.7%,这可能是过度氧化导致细胞裂解和有机物的释放,干扰藻类细胞的凝聚,使得混凝效果变差[20]。上述现象说明 5 种预氧化药剂在优化投加量下均可提升 PAS 或 PAC 对铜绿微囊藻的去除效果,其中,K_2FeO_4 的效用较其他预氧化药剂更为显著。

2.2.2　藻源有机物的去除及消毒副产物的控制

(1)预氧化混凝法对 DOC 的去除效果

藻类释放的有机物与消毒剂反应可生成消毒副产物,威胁饮水安全[21-22],因此,水厂使用预氧化混凝法除藻时,应注意控制藻细胞破裂导致的胞内有机物释放。本试验采用 DOC 表征预氧化混凝除藻后水中的有机物残留情况(图 3)。铜绿微囊藻液经过 10 mg/L AS 混凝处理后的 DOC 质量浓度由 1.077 mg/L 降至 0.768 mg/L,DOC 去除率为 28.7%。0.2~2.0 mg/L 的 K_2FeO_4 使得 DOC 去除



注:预氧化药剂质量浓度为 0.2~5.0 mg/L,混凝剂为 10 mg/L AS。

图 3　铜绿微囊藻液的 DOC 浓度变化

Fig. 3　Changes of DOC Concentration in *Microcystis aeruginosa* Solution

率相较于单独混凝法继续提升了 4.8%~12.3%(表 1)。0.2~0.5 mg/L 的 $KMnO_4$ 使得 DOC 去除率提高了 10.6%~19.4%,继续增加 $KMnO_4$ 浓度,会造成藻液中的 DOC 去除率下降。低于 1.0 mg/L 的 NaClO 对藻液中的 DOC 含量影响不大,而 2.0 mg/L 以上的 NaClO 则会造成 DOC 浓度上升。投加 O_3 和 ClO_2 则会明显增加藻液中的 DOC 含量。上述现象说明使用 K_2FeO_4 和 $KMnO_4$ 对藻类进行适度预氧化处理,可有效控制藻液中的 DOC 含量。此外,氧化剂的投加虽然能够降解部分有机物,但氧化剂过量投加会使部分藻细胞破碎,迫使其释放有机物,使溶液中 DOC 升高[23]。

表 1　预氧化混凝相比单独混凝提高 DOC 的去除率
Tab. 1　Compared with Single Coagulation Method, the Improvement Effect of Pre-Oxidation Coupled Coagulation Method on DOC Removal Rate

氧化剂/($mg\cdot L^{-1}$)	K_2FeO_4	$KMnO_4$
0.2	12.3%	19.4%
0.5	10.2%	10.6%
1.0	4.8%	-0.9%
2.0	4.8%	-14.5%
5.0	-33.8%	-20.3%

(2)预氧化耦合混凝对土臭素、2-甲基异莰醇和藻毒素的去除

研究[24]表明,藻类会产生土臭素、2-甲基异莰醇等嗅味物质,影响出水的感官,同时还会释放藻毒素,对人体健康造成危害[25],因此,除藻过程中需控制上述物质的含量。对 5 种氧化剂($NaClO$、$KMnO_4$、K_2FeO_4、ClO_2、O_3)分别耦合 PAC(10 mg/L)混凝去除上述物质的效果进行检测,以便在除藻的同时控制嗅味物质和藻毒素的含量。

未处理的藻液和单独 PAC 混凝时的出水土臭素质量浓度均为 0.005 μg/L,预氧化混凝处理后 0.2~5.0 mg/L K_2FeO_4 或 ClO_2 以及 0.2~1.0 mg/L $NaClO$、$KMnO_4$ 或 O_3 对应样品上清液中均未检出土臭素(表 2)(检出限为 0.005 μg/L),上述氧化剂过量投加则会造成出水土臭素含量的增多。未处理的藻液和 PAC 单独混凝时的出水 2-甲基异莰醇质量浓度均为 0.007 μg/L,预氧化混凝处理后,0.2~5.0 mg/L ClO_2 及 0.2~1.0 mg/L $KMnO_4$ 或 K_2FeO_4 对应样品上清液中均未检出 2-甲基异莰醇(检出限为 0.005 μg/L),$NaClO$ 和 O_3 投加量为 1.0 mg/L 则会使出水 2-甲基异莰醇超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定的 0.010 μg/L 的上限值。微囊藻毒素为分布最广泛的肝毒素,是强烈的肝脏肿瘤促进剂[26-27],GB 5749—2022 限制微囊藻毒素-LR 上限值为 1 μg/L。未处理的藻液和单独 PAC 混凝时的出水中未检出微囊藻毒素-LR(检出限为 0.5 μg/L),且 0.2~5.0 mg/L 的 ClO_2、$KMnO_4$、K_2FeO_4 和 0.2~1.0 mg/L 的 $NaClO$、O_3 对应样品上清液中均未检出微囊藻毒素-LR。上述结果说明适度预氧化条件下,预氧化混凝法可降低水中土臭素、2-甲基异莰醇和藻毒素的含量,其中 K_2FeO_4、$KMnO_4$、ClO_2 对上述有机物的综合控制效果优于 $NaClO$ 和 O_3。

表 2　预氧化耦合混凝处理后藻液中的土臭素、2-甲基异莰醇和微囊藻毒素-LR 含量
Tab. 2　Contents of Geosmin, Dimethylisocamprol and *Microcystin*-LR in Algal Fluid after Pre-Oxidation Coupled Coagulation Treatment

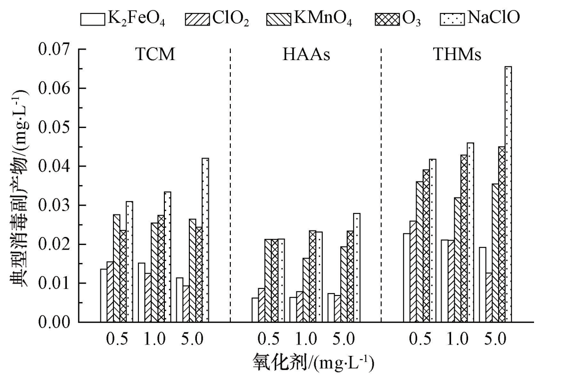
有机物	GB 5749—2022 限值/($\mu g\cdot L^{-1}$)	氧化剂/($mg\cdot L^{-1}$)	氧化剂耦合 PAC 去除有机物效果/($\mu g\cdot L^{-1}$)				
			O_3	$KMnO_4$	K_2FeO_4	ClO_2	$NaClO$
土臭素	0.010	0.2	-	-	-	-	-
		1.0	-	-	-	-	-
		5.0	0.010	-	-	-	0.016
2-甲基异莰醇	0.010	0.2	-	-	-	-	-
		1.0	0.051	-	-	-	0.043
		5.0	0.106	0.007	0.010	-	0.073
微囊藻毒素-LR	1.000	0.2	-	-	-	-	-
		1.0	-	-	-	-	-
		5.0	0.700	-	-	-	0.500

注:“-”表示未检出。

(3)消毒副产物

藻源有机物与消毒剂反应可生成具有遗传毒性、致癌性、生殖发育毒性的消毒副产物[28],因此,藻类暴发期间,水厂需尽量降低水中的藻源有机物含量,同时严格控制出水消毒副产物含量。GB 5749—2022 规定生活饮用水中三氯甲烷(TCM)的上限值为 0.06 mg/L,总三卤甲烷(THMs)限值规定为该类化合物中各种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不超过 1,而美国国家环境保护局指出卤乙酸(HAAs)超过 0.060 mg/L 会增加患癌风

险[29]。本文选取上述 3 种典型的消毒副产物指标对预氧化混凝处理的铜绿微囊藻上清液中的消毒副产物生成势进行测定。仅投加 10 mg/L PAC 时，并在上清液经消毒处理后，TCM、THMs 和 HAAs 的质量浓度分别为 0.033 8、0.056 4 mg/L 和 0.023 4 mg/L。在 0.5~1.0 mg/L 预氧化剂投量下(图 4)，藻液经预氧化混凝、消毒处理后，TCM、HAAs 和 THMs 含量相较于对照组都有所下降。其中，K_2FeO_4 和 ClO_2 对消毒副产物的控制效果最佳。如表 3 所示，0.5~5.0 mg/L K_2FeO_4 对 TCM、HAAs 和 THMs 最高去除率分别达到 66.30%、73.40% 和 66.00%，同样浓度的 ClO_2 对 TCM、HAAs 和 THMs 的最高去除率分别达到 72.50%、70.80% 和 77.60%，同样浓度下 $KMnO_4$ 对 TCM、HAAs 和 THMs 最高去除率为 24.70%、29.90% 和 43.40%。O_3 和 NaClO 处理样品中的消毒副产物浓度则明显



注：混凝剂为 10 mg/L PAC。

图 4　在不同氧化剂浓度下 TCM、HAAs 和 THMs 的变化

Fig. 4　Changes of TCM, HAAs and THMs under Different Oxidant Concentrations

表 3　不同预氧化药剂对藻液中消毒副产物的去除率

Tab. 3　Removal Rate of DBPs in Algal Liquid Treated with Different Pre-Oxidants

消毒副产物	氧化剂/($mg\cdot L^{-1}$)	消毒副产物的去除率		
		K_2FeO_4	$KMnO_4$	ClO_2
TCM	0.5	59.80%	18.40%	54.10%
	1.0	55.10%	24.70%	63.00%
	5.0	66.30%	21.70%	72.50%
HAAs	0.5	73.40%	9.40%	63.10%
	1.0	72.90%	29.90%	66.40%
	5.0	68.60%	17.40%	70.80%
THMs	0.5	59.70%	36.10%	54.00%
	1.0	62.70%	43.40%	62.80%
	5.0	66.00%	37.10%	77.60%

高于 K_2FeO_4 和 ClO_2，为减少消毒副产物的生成，O_3 和 NaClO 投加量不宜超过 1.0 mg/L。上述现象说明预氧化过程促进了混凝过程对藻源有机物的去除效果，使得上清液的消毒副产物前驱物减少，进一步减少了消毒副产物的生成。

2.2.3　预氧化耦合混凝除藻成本分析

综合除藻效果以及有机物、嗅味物质、消毒副产物控制情况，K_2FeO_4 效果最好，$KMnO_4$ 次之，以这两种药剂为例分析水厂除藻成本。由表 4 可知，除藻率达到 97% 以上时，0.5 mg/L K_2FeO_4+10 mg/L PAS 的除藻方案性价比最高，含藻原水的处理成本为 2.225×10^{-2} 元/m^3；由于 $KMnO_4$ 投加使得出水色度增加，且 K_2FeO_4 对有机物和消毒副产物的控制效果优于 $KMnO_4$，推荐使用 K_2FeO_4，但工程应用中需考虑 K_2FeO_4 的活泼性质带来的不便。

表 4　预氧化混凝法的药剂投量和成本

Tab. 4　Cost of Algae Removal by Pre-Oxidation Coupled Coagulation Method

组合药剂	混凝剂价格/(元·t^{-1})	除藻率>97%时，氧化剂投量/($mg\cdot L^{-1}$)	含藻原水处理成本/(元·m^{-3})
K_2FeO_4-PAS	1 300	0.5(97.3%)	2.225×10^{-2}
K_2FeO_4-AS	1 400	1.0(97.3%)	3.250×10^{-2}
K_2FeO_4-PAC	3 000	2.0(98.2%)	6.700×10^{-2}
$KMnO_4$-PAS	1 300	1.0(98.2%)	2.900×10^{-2}
$KMnO_4$-AS	1 400	2.0(最高 96.4%)	4.600×10^{-2}
$KMnO_4$-PAC	3 000	1.0(最高 94.5%)	4.600×10^{-2}

注：混凝药剂用量为 10 mg/L；PAS 价格参考河南宇泰环保材料有限公司(1 300 元/t)，PAC、AS 价格参考衡阳市建衡实业有限公司(分别为 3 000、1 400 元/t)，$KMnO_4$ 价格参考长沙嘉昌化工有限公司(16 000 元/t)，K_2FeO_4 价格参考上海号雨工贸有限公司(18 500 元/t)。

3　结论

(1)预氧化混凝比单独混凝对铜绿微囊藻的去除效果好。分别使用 5 种氧化药剂进行藻类预氧化处理使得 PAS 的除藻率由单独混凝时的 92.7% 提升至 96.4%~100.0%，其中 K_2FeO_4 的效用较其他预氧化药剂更为显著。

(2)使用 K_2FeO_4 和 $KMnO_4$ 对藻类进行适度预氧化处理可有效控制藻液中的 DOC 含量，而 ClO_2、O_3 和 NaClO 即使在 0.2 mg/L 的低质量浓度下也会造成藻液中的 DOC 水平增加。

(3)适度预氧化条件下，预氧化混凝法可将土

臭素、2-甲基异莰醇和藻毒素的含量控制在仪器检出限以下,且 K_2FeO_4、$KMnO_4$ 和 ClO_2 对上述有机物的综合控制效果优于 NaClO 和 O_3。

(4)预氧化处理增强了混凝剂对藻源有机物的去除效果,使得上清液的消毒副产物前驱物减少,进一步减少了消毒副产物的生成,其中 K_2FeO_4 对典型消毒副产物的去除效果优于其他氧化剂。

(5)综合除藻、有机物、消毒副产物指标和成本,推荐水厂用 0.5~1.0 mg/L K_2FeO_4+10 mg/L PAS 去除铜绿微囊藻,其成本低至 2.225×10^{-2} 元/m^3。

参考文献

[1] 张晴静, 王志刚, 王赛赛, 等. 基于三维荧光光谱分析的胞外有机物组分与微囊藻毒素 MC-LR 的动态释放关联性研究[J]. 大气与环境光学学报, 2020, 15(4): 285-295.
ZHANG Q J, WANG Z G, WANG S S, et al. Dynamic release correlation between extracellular organic components and microcystins MC-LR based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2020, 15(4): 285-295.

[2] HUISMAN J, CODD G A, PAERL H W, et al. Cyanobacterial blooms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2018, 16(8): 471-483.

[3] 赵冉冉, 陈国炜. 模拟胞外聚合物对单细胞藻类聚集行为的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2018, 41(11): 1531-1536.
ZHAO R R, CHEN G W. Simulation of the effect of EPS on aggregation behavior of single-celled microalgae[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2018, 41(11):1531-1536.

[4] 吴方登钰, 李诗莹, 张楠, 等. 藻类对水处理工艺的影响分析[J]. 清洗世界, 2022, 38(1): 94-96.
WU F D Y, LI S Y, ZHANG N, et al. Analysis of the effect of algae on water treatment process[J]. Cleaning World, 2022, 38(1): 94-96.

[5] 米记茹. $UV/H_2O_2/O_3$ 高级氧化去除藻源嗅味和有机物的效果及机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2021.
MI J R. Study on the effect and mechanism of $UV/H_2O_2/O_3$ advanced oxidation on the removal of smell and organic matter from algal source [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2021.

[6] JIA P L, ZHOU Y P, ZHANG X F, et al. Cyanobacterium removal and control of algal organic matter (AOM) release by UV/H_2O_2 pre-oxidation enhanced Fe(Ⅱ) coagulation [J]. Water Research, 2018, 131: 122-130. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.020.

[7] XIE P C, CHEN Y Q, MA J, et al. A mini review of preoxidation to improve coagulation[J]. Chemosphere, 2016, 155: 550-563. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.003.

[8] 梁璐. 铁锰预氧化改善含藻水超滤处理的效果与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
LIANG L. Effect and mechanism of iron and manganese preoxidation on the improvement of algal containing water ultrafiltration treatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.

[9] 李令春. 液氯与二氧化氯组合预处理富营养化水除藻的生产实验[J]. 中国建设信息(水工业市场), 2007(7): 48-51.
LI L C. Experimental study on algae removal in eutrophic water pretreated with liquid chlorine and chlorine dioxide [J]. Information of China Construction (Water-Industry Market), 2007(7): 48-51.

[10] 熊悦丁. 二氧化氯氧化结合高密度沉淀池对含藻水源处理的效果分析[J]. 水利技术监督, 2021(11): 103-166.
XIONG Y D. Effect analysis of chlorine dioxide oxidation and high density sedimentation tank in algae containing water source treatment[J]. Technical Supervision in Water Resources, 2021(11): 103-166.

[11] 张璟. 臭氧适度预氧化耦合臭氧/过氧化氢深度处理去除丝状蓝藻及嗅味物质[D]. 济南: 山东大学, 2021.
ZHANG J. Removal of filamentous cyanobacteria and odorous by ozone moderate pre-oxidation coupled with ozone/hydrogen advanced treatment[D]. Jinan: Shandong University, 2021.

[12] 刘泽华, 张竣杰, 刘超龙, 等. 次氯酸钠(NaClO)强化 PAC 除去景观水体中藻类的研究[J]. 石化技术, 2020, 27(12): 293-294.
LIU Z H, ZHANG J J, LIU C L, et al. Removal of algae from landscape water by sodium hypochlorite (NaClO) and PAC[J]. Petrochemical Industry Technology, 2020, 27(12): 293-294.

[13] 梁恒, 李星, 许强, 等. 水处理流程选择对后续消毒工艺的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(2): 220-222.
LIANG H, LI X, XU Q, et al. Effects of water treatment processes' selection on disinfection unit[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(2):220-222.

[14] 张忠祥. K_2FeO_4 预氧化控制藻细胞和藻类有机物生成 DBPs 的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
ZHANG Z X. Effect of ferrate preoxidation on controlling the formation of disinfection by-products from algal cells and organic matter[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.

[15] 杨名丽. 预氧化-强化混凝除藻过程中消毒副产物的生成研究[D]. 福州: 福州大学, 2013.
YANG M L. Formation of disinfection by-products from algae after the pre-oxidation and coagulation [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2013.

[16] HU W R, LIU P Q, PEI H Y. Characteristic and mechanism of inactivating algae with O_3 and ClO_2 [J]. Chinese Science

Bulletin, 2013, 48(9): 862-868.

[17] XIE P C, MA J, FANG J Y, et al. Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: Cell Integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24):14051-14061.

[18] 丘贝. 化学预氧化对混凝效果影响的试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
QIU B. The research on impact of pre-oxidation on coagulation [D]. Changsha: Hunan University, 2006.

[19] ZHOU S, SHAO Y, GAO N, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* by potassium ferrate (VI): Impacts on cells integrity, intracellular organic matter release and disinfection by-products formation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 251: 304-309. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.081.

[20] 陈伯俭. 南水北调(邯郸段)水源水预氧化-强化混凝试验研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2020.
CHEN B J. Study on pre-oxidation and enhanced coagulation of source water in South-to-North Water Transfer Project (Handan section)[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2020.

[21] SHAH A D, MITCH W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and n-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1): 119-131.

[22] 王晓云, 付爱民. 不同水源预氧化混凝去除藻类及有机物研究[J]. 中国农村水利水电, 2022(3): 101-106.
WANG X Y, FU A M. Research on the removal of algae and organic matter by pre-oxidation and coagulation of different water sources[J]. China Rural Water and Hydropower, 2022(3): 101-106.

[23] WEN G, WANG T, LI K, et al. Aerobic denitrification performance of strain *Acinetobacter johnsonii* WGX-9 using different natural organic matter as carbon source: Effect of molecular weight[J]. Water Research, 2019, 164: 114956. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114956.

[24] 苏晓, 贾霞珍, 胡建坤, 等. 饮用水中 Geosmin 和 2-MIB 去除技术研究现状及展望[J]. 给水排水, 2021, 57(s1):517-523.
SU X, JIA X Z, HU J K, et al. Research status and prospect of geosmin and 2-MIB removal technology in drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(s1): 517-523.

[25] RODRÍGUEZ E M, ACERO J L, SPOOF L, et al. Oxidation of MC-LR and -RR with chlorine and potassium permanganate: Toxicity of the reaction products[J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1744-1752. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.039.

[26] 王靖国, 邹华, 张强, 等. 太湖微囊藻毒素的时空分布特征[J]. 环境科学研究, 2014, 27(7): 696-703.
WANG J G, ZOU H, ZHANG Q, et al. Spatial and temporal distribution of *Microcystin* in Taihu Lake [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(7): 696-703.

[27] 贺云, 陈艺生, 任岚, 等. 微囊藻毒素-LR 对小鼠原代肝细胞线粒体功能的影响[J]. 中国实验动物学报, 2021, 29(6):816-822.
HE Y, CHEN Y S, REN L, et al. Mitochondrial function in *Microcystin*-LR-induced primary mice hepatocytes [J]. Acta Laboratorium Animalis Scientia Sinica, 2021, 29(6):816-822.

[28] 黄江平, 钟格梅. 饮用水中氯化消毒副产物对人体健康影响研究进展[J]. 应用预防医学, 2021, 27(5):476-479.
HUANG J P, ZHONG G M. Research progress on the effects of chlorination disinfection by-products in drinking water on human health[J]. Applied Preventive Medicine, 2021, 27(5):476-479.

[29] 田明. 美国对残留消毒剂的规定[J]. 城镇供水, 2002(2): 45-47.
TIAN M. US regulations on residual disinfectants[J]. City and Town Water Supply, 2002(2):45-47.

(上接第 59 页)

[37] CERCO C F, THREADGILL T, NOEL M R, et al. Modeling the pH in the tidal fresh Potomac River under conditions of varying hydrology and loads [J]. Ecological Modelling, 2013, 257: 101-112. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2013.02.011.

[38] JIANG L, LI Y, ZHAO X, et al. Parameter uncertainty and sensitivity analysis of water quality model in Lake Taihu, China [J]. Ecological Modelling, 2018, 375: 1-12. DOI: 10.1016/j.ecolmodel. 2018. 02. 014.

[39] YI X, ZOU R, GUO H. Global sensitivity analysis of a three-dimensional nutrients-algae dynamic model for a large shallow lake [J]. Ecological Modelling, 2016, 327: 74-84. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2016.01.005.