

冯星灿, 张宇玲, 江晓铭, 等. 高级氧化工艺对饮用水控藻除嗅的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(5):53-60.

FENG X C, ZHANG Y L, JIANG X M, et al. Research progress of AOPs on algae control and odor removal in drinking water[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(5):53-60.

高级氧化工艺对饮用水控藻除嗅的研究进展

冯星灿^{1,2}, 张宇玲², 江晓铭², 黄亮亮¹, 陈阳光², 蒋严波^{2,3,*}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西桂林 541006; 2. 广西北投环保水务集团有限公司南宁市水安全工程技术研究中心, 广西南宁 530022; 3. 清华大学深圳国际研究生院广东省城市水循环与水环境安全保障工程技术研究中心, 广东深圳 518055)

摘要 当前各水源水华暴发现象频发, 导致水源水质污染严重。土臭素(GSM)和2-甲基异莰醇(2-MIB)是较为常见的藻类代谢臭味产物, 也是导致水体产生土臭味的主要原因。常规除藻技术虽然能够去除水体中的藻类, 但对其生成的臭味产物去除效果不佳, 因此, 亟需新技术在除藻的情况下实现同步去除臭味产物。文中结合藻类与臭味产物的相关性, 综述常规除藻技术的局限性, 介绍高级氧化工艺(AOPs)对于两者去除的研究应用, 并认为AOPs将成为同步除藻除嗅技术的研究热点, 为同时除藻除嗅技术进一步研究与应用提供理论依据。

关键词 饮用水 预处理 控藻 除嗅 高级氧化工艺(AOPs)

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)05-0053-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.05.006

Research Progress of AOPs on Algae Control and Odor Removal in Drinking Water

FENG Xingcan^{1,2}, ZHANG Yuling², JIANG Xiaoming², HUANG Liangliang¹, CHEN Yangguang², JIANG Yanbo^{2,3,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Nanning Engineering Technology Research Center for Water Safety, Guangxi Beitou Environmental Protection & Water Group Co., Ltd., Nanning 530022, China;

3. Guangdong Provincial Engineering Research Center for Urban Water Recycling and Environmental Safety, International Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract Water bloom occurs frequently in the headwaters, which threatens water quality safety. Geosmin (GSM) and 2-methylisoborneol (2-MIB) are common odorous substances metabolized by algae, which are perceived as resulting the main causes of odor in water. Although, the conventional removal technology can remove algae, the removal effect on the odorous substances is not satisfactory. Based on the correlation between algae and odor products, this paper summarizes the limitations of conventional algal removal technology, introduces the research and application of advanced oxidation processes (AOPs) for the removal of both, and believes that AOPs can become a research hotspot of synchronous algal removal and odor removal technology, providing a theoretical basis for further research and application of simultaneous algal removal and odor removal technology.

Keywords drinking water pretreatment algae control deodorization advanced oxidation processes (AOPs)

近年来, 全球气温升高, 部分流域和水库存在上游排放不达标和水源水质更迭缓慢等问题导致水体富营养化。藻类在适宜生长条件下即可迅速进入对

数增长期, 快速生长繁殖, 繁殖面积覆盖水面, 引发水华现象, 散发异味并污染水质^[1-3]。这些异味含藻水成为全球的生活饮用水处理事业亟需解决的难题。藻类自身难以絮凝沉降, 进入后续处理设施也会堵塞滤池, 部分藻类甚至会释放藻毒素, 增加饮用水处理成本。异味的物质主要为土臭素(GSM)、2-甲基异莰醇(2-MIB)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(2-IBMP)、2,3,6-三氯苯甲醚(2,3,6-TCA)和2,4,6-三氯苯甲醚(2,

[收稿日期] 2023-07-03

[基金项目] 广西重点研发计划(桂科 AB21196036)

[作者简介] 冯星灿(1999—), 男, 硕士, 研究方向为水污染控制, E-mail: 18378303788@163.com。

[通信作者] 蒋严波, 正高级工程师, E-mail: jiangyb22@mails.tsinghua.edu.cn。

4,6-TCA)等^[4],其中2-MIB和GSM作为叔醇有机物,自身不含官能团,结构具有抗氧化性,同时在水体超过10 ng/L就会产生强烈的异味^[5-6]。藻类和臭味产物在水体中的存在严重影响了居民用水感官,危害其身心健康,同时让居民对饮用水安全产生质疑,高藻类水源地地区的居民用水问题对于现有饮用水处理技术提出了巨大挑战。

当水华暴发时,各国水厂广泛采用吸附、气浮、预氧化、强化混凝等技术来去除藻类^[7]。这些技术对于藻类去除效果较好,但对于臭味产物的去除能力较差,无法在除藻的同时生产出符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)水质标准的饮用水,故需要研发新型工艺来替代老旧工艺,或者对原有工艺进行升级改造,实现控藻除嗅,在满足新出水水质标准的同时,最大化降低水厂的额外处理成本,进而达成节能减排的目的。本文将从藻类和臭味产物出发,介绍两者的关联,分析常规除藻技术对两者的去除效果,描述高级氧化工艺(AOPs)对于藻类和臭味的去除效果,对AOPs同步除藻除嗅研究进行展望,并提出需要解决的问题。

1 藻类与臭味产物的联系

在自然环境中,臭味产物有很多来源方式,如土壤中放线菌、水体中的藻类等。在水体中,臭味产物主要由蓝细菌门提供,其中颤藻目下有颤藻属、席藻属、林氏藻属、拟浮丝藻属、浮丝藻属、*Limnoraphis*、*Kamptonema*,聚球藻目包括纤发鞘丝蓝细菌属、伪鱼腥藻属、聚球藻属、*Jaaginema*、*Nodosilinea*,再加上念珠藻目和宽球藻目的3个属^[8-9]。这些藻属提供了绝大多数的臭味物质。陈晓萌^[2]通过研究2021年上海某水厂水质情况,发现藻类在4月春季至秋季处于较高浓度,同时2-MIB也处于较高浓度,在进行

相关性分析后,得出两者呈显著正相关($R^2=0.727$, $p<0.01$)。而张琪等^[10]通过对产嗅藻类进一步研究,发现在淡水藻种库中产2-MIB蓝藻均带有 mic 基因,证实了产嗅藻类为水库和湖泊等水源地中2-MIB的主要贡献者。Lee等^[11]则通过分析2012年韩国八堂水库水华现象,发现蓝藻和GSM两者呈正相关($R^2=0.84$, $p<0.0001$)。藻类和臭味产物有着高度正相关性,可知想要减少臭味产物的产出,就需要减少水体中的藻细胞浓度。尽管饮用水处理技术面对水华时能够去除绝大部分的藻类,但由于对已生成的臭味产物去除乏力,其出水水质仍无法达到水质标准要求。而且水体中的残存藻类在后续区域(如清水池、输水管网中)遇到适宜条件就会继续生长释放臭味产物,污染水质^[12]。

2 传统除藻方法

饮用水常用除藻技术主要有物理除藻、化学除藻、生物除藻3类,其优劣如表1所示^[13-20]。化学除藻凭借去除水体其他有机物、成本低、见效快,逐渐成为饮用水中处理藻类的第一选择。但氯气、高锰酸钾等主流化学除藻药剂对臭味产物的去除效率不佳。研究^[21]表明,4 mmol/L Cl_2 对于100 ng/L的2-MIB和GSM在20 min内去除率不足20%。而高锰酸钾在1~5 mg/L的质量浓度下,反应120 min后,对藻类有机物溶液中初始质量浓度为1 000 ng/L的2-MIB去除率不足10%^[22]。

氧化剂投加过量会氧化细胞壁,破坏胞体,使细胞内部储存的臭味产物及胞内有机质释放出来的同时,反应产生更多的消毒副产物,进一步加大污染。想要达到控藻除嗅的目标,就要采取新型工艺进行替代或者是在原有工艺基础上进行升级。

表1 传统除藻技术及除嗅效果

Tab. 1 Effect of Conventional Treatment on Algae Control and Odor Removal

名称	常规方法	优势	不足	除嗅效果
物理除藻	吸附除藻法 气浮除藻法 过滤除藻法	直接去除水体中的藻类,无二次污染	成本高昂,无法从根源解决藻类问题,吸附材料,处理装置需要反复清洗	常规物理方法除吸附外对于臭味产物处理效果差
化学除藻	Cl_2 除藻 高锰酸钾除藻 H_2O_2 除藻	成本较低、操作简单、见效快	易产生消毒副产物,用量需严格控制	对于臭味产物去除能力表现较差
生物除藻	水生高等植物控藻 水生动物控藻 微生物控藻	采用食物链控制其生长,效果好,无二次污染	适应条件严苛,见效慢,容易引发外来物种入侵	可以通过生物降解,如通过贫营养菌来摄取相关有机物来清除水中的臭味 ^[20]

3 AOPs

AOPs 是通过化学反应产生活性分子,这些活性分子带有强氧化还原性,将藻类及细胞外有机质氧化还原成无毒甚至无害的小分子。相比于传统化学除藻方式,该方法有着安全、无污染等优点^[23]。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)作为其中最主要的强氧化性自由基,可以对 2-MIB 和 GSM 等难降解臭味产物进行开环氧化,从大分子有机物氧化成小分子有机物、 CO_2 和 H_2O 。对比传统化学除藻的方式,AOPs 可大幅提高臭味物质去除率。根据 $\cdot\text{OH}$ 生成方式的不同,可以将 AOP 分为臭氧(O_3)氧化法、过硫酸盐氧化法、电化学氧化法和光催化氧化法 4 类^[13]。

3.1 O_3 氧化法

O_3 作为一种强氧化性的气体,在水中能直接与有机物发生氧化反应,同时也能在水中分解出 $\cdot\text{OH}$,与藻细胞壁发生反应,使细胞破裂死亡。因此, O_3 对于常规工艺中去除表现不佳的臭味产物也有很好的除去效果。 O_3 氧化技术作为当前运用较为成熟的 AOPs,在水厂提标改造时,往往受到青睐。邱丽佳^[24]采用 O_3 氧化螺旋鱼腥藻,在 O_3 投加量达 6 mg/L 时,在 40 min 内对藻细胞去除率达 80% 以上,而胞外的 2-MIB 去除率达 92% 以上,达成控藻除臭的目标。Li 等^[21]通过对比 O_3 、次氯酸钠(NaClO)、高锰酸钾 3 种氧化剂对于含藻水的处理能力,发现在 3 种剂量为 0.2、0.5、1.0 mg/L 下,细胞活力随 O_3 和 NaClO 的加入呈线性函数下降,其中 O_3 反应效率远高于后两者,并且进一步发现在投入 1.0 mg/L O_3 后,其剩余 O_3 可以进一步降解 2-MIB。Tae 等^[25]则在韩国自来水厂设置预臭氧化工艺来控藻除臭,结果表明,在藻类大量繁殖期间, O_3 注入剂量增加到 1.5 mg/L 时,能够在去除藻类的前提下,使水中 GSM 和 2-MIB 的浓度分别降低了 31.1% 和 37.6%,有效控制了水质恶化。

O_3 也可以搭配 H_2O_2 催化剂,使其产生过氧化物阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$),生成 O_3 阴离子自由基($\text{O}_3^{\cdot-}$),分解成 $\cdot\text{OH}$,加强其控藻除臭能力。Xu 等^[26]采用中度臭氧化加后 H_2O_2 处理,在通入 0.2 mg/L O_3 处理 20 min 后,将初始浓度为 $1.62 \times 10^7 \text{ L}^{-1}$ 的丝状蓝藻后续混凝效率从 43.3% 提升至 80.2%,之后通过 2 mg/L O_3 和 H_2O_2 后处理完成对残余 2-MIB 的去除,使出水浓度低于气味阈值。

O_3 作为带有毒性的氧化剂,对人体毒性较高,其易分解的特性,导致储存成本高,需要现场制备,现场使用。研究^[27]表明, O_3 投放过多会导致后续投加聚合氯化铝混凝剂絮凝的效果变差。因此, O_3 需要严格控制其用量。

3.2 过硫酸盐氧化法

过硫酸盐氧化法在处理难降解有机物时具有很好的效果。过硫酸盐作为强氧化剂可以与水体中有机物发生反应。在储存方面,过硫酸盐相比于 H_2O_2 和 O_3 有着更高的稳定性。其活化产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)也具有更高的氧化还原电位^[28]。目前,过硫酸盐可以通过光活化、电活化、金属活化等方法反应产生该活性物质,实现致嗅物质和藻类的降解去除。过硫酸盐在 UV 照射下能活化产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性分子,Xie 等^[29]通过 UV 辐照活化过硫酸盐除臭,在过氧二硫酸钾投加量为 10 mmol/L 下,处理 10 min 后,初始质量浓度在 40 $\mu\text{g/L}$ 的 2-MIB 和 GSM 去除率为 86.0% 和 94.5%。而光活化会受到水体中的腐植酸、浑浊度等因素影响。郑婷婷等^[30]则采用电活化过硫酸盐来除去藻类,在电压为 7 V, pH 值为 6,初始藻浓度为 $1.24 \times 10^7 \sim 1.30 \times 10^7 \text{ L}^{-1}$,过硫酸钠投加量为 4 mmol/L 的条件下,藻细胞和叶绿素 a 在 60 min 去除率达 90.80% 和 98.41%,优于两者单独作用。王磊^[31]则采取硫酸亚铁活化过硫酸氢钾处理铜绿微囊藻,在 0.10 mmol/L 硫酸亚铁和过硫酸氢钾的共同作用下,120 min 后,藻细胞去除率为 94.66%。

过硫酸盐氧化法可以通过活化产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性分子处理难降解物质和藻类,但试验研究多以单一污染物的去除降解为主,且其中间产物和副产物的变化以及毒理性仍需要继续研究。此外,当前过硫酸盐氧化法多以实验室小试为主,在实际水体处理需要继续研究,明确其中间产物和副产物对于饮用水水质的影响。

3.3 电化学氧化法

电化学氧化法是在外部电场下,以电流作为催化剂,在电解液的辅助下,在阳极周围氧化产生各种相应的活性物质,如 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 等。这些氧化物质不仅可以轻松去除普通污染物,甚至对顽固的难处理污染物也有一定的去除能力^[32]。电化学氧化法可通过搭配不同种类的电极、不同强度的电流,

对水体中的藻类去除产生不同的效果。向平等^[33]通过构建以 $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}/\text{Ni}$ 为复合阴极, Pt/Ti 为阳极的电化学体系来除去水体中的藻类,在电流密度为 $75\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,电解 60 min 后,初始藻浓度为 $7\times 10^8\sim 8\times 10^8\text{ L}^{-1}$ 的去除率可达 92.3% ,去除了绝大多数的藻类。而 Gao 等^[34]则研究单片陶瓷电极的对于藻类的去除作用,在电流密度为 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,在 120 min 后,该电化学工艺对叶绿素 a 的去除率达到 89.2% ,有效降低了水体中的藻类浓度。

电化学氧化法不光能够除去水体中的藻类,还能有效处理其臭味产物。Bu 等^[35]组建以硼掺杂金刚石作为电极,采用硫酸盐作为介质的电化学体系来清除 2-MIB 和 GSM,当阳极电流密度从 $2.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 升至 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, $4\text{ mg}/\text{L}$ 2-MIB 和 GSM 的降解率分别为 $53\%\sim 88\%$ 和 $56\%\sim 99\%$ 。Bai 等^[36]通过采用等离子体 AOPs 通过强电离产生 $\cdot\text{OH}$ 来处理含藻含臭水,在经过 $0.88\text{ mg}/\text{L}\cdot\text{OH}$ 的预处理和 $0.31\text{ mg}/\text{L}\cdot\text{OH}$ 的后续处理后,仅经过 9.8 s ,进水浓度为 $35\text{ mg}/\text{L}$ 的藻类被全部消灭,同时 2-MIB 从 $175\text{ ng}/\text{L}$ 降至 $4.4\text{ ng}/\text{L}$,实现了两者的共同去除。

电化学对于两者的去除皆有不俗表现,且已初步应用于水源地处理。但电化学氧化法除藻的去除能力很大程度取决于电解产生氧化物质的效率,电流、电极、污染物浓度对其生成去除效率都有影响,在复杂水质情况下,如 pH 波动、浑浊度升高、其他有机物也会进一步产生额外干扰因素,影响对藻细胞和臭味产物的去除。电化学氧化法在水厂的应用还需要进一步研究。

3.4 光催化氧化法

3.4.1 多相光催化氧化法

多相光催化氧化法作为一种新型的 AOPs,通过半导体材料接受光照激发,将接收到的光能转化成化学能,从而生成活性分子^[37-38]。其中,产生的强氧化活性基团能够氧化藻细胞和胞内有机质,使胞体破碎,达成除藻的目的,同时 $\cdot\text{OH}$ 对臭味产物也有显著去除作用。2020 年, Wang 等^[39]通过合成 α 型 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MoO}_3(\text{Mo-CN})$ 石墨氮化碳基光催化剂来处理藻类,在可见光的照射 3 h 下,对藻细胞的去除率达到 97% ,对细胞失活时泄漏的有机物也有一定的降解能力。2021 年,张双健等^[40]使用高岭土负载由 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为基体的改性复合材料,得出投

加量为 $0.75\text{ g}/\text{L}$ 时,经氙灯模拟的太阳光照射后,对蓝藻的去除率为 63.9% 。Fotiou 等^[41]通过研究 TiO_2 基催化剂在光催化下清除异味物质,虽然在太阳光下需要长时间的照射,但该类光催化剂在消除 GSM 和 2-MIB 方面均有效。Yuan 等^[42]则制备纳米级掺杂铁氮元素的 TiO_2 来研究去除 2-MIB 和 GSM 的可行性,在经过可见光照射 5 h 后,臭味产物浓度可降解到嗅觉阈值以下,并且在较短波长 254 nm 下,该工艺产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度更高。Moztahida 等^[43]采用共沉淀法合成一种负载石墨烯氧化物的还原磁铁矿复合材料来去除水体中的 2-MIB,在太阳光或者紫外线照射下,该催化剂降解效率为 99% ,同时本身在经历 5 次处理循环周期后仍有较好的去除能力^[43]。

光催化材料氧化法对于藻类和臭味产物的去除率高,但自身会受到多种条件如光强度、催化剂负载和待处理物的浓度等条件影响^[4]。多相光催化氧化法作为新型技术,研究运用时间较短,以实验室小试为主。在实际处理中,水体中波动的浑浊度,色度也会影响其去除率。同时光催化剂的再生和回收,自身成分的析出也是需要考虑的问题。

3.4.2 UV 氧化工艺

UV 起初用于消毒领域,目前已被广泛运用于预处理工艺,UV 可以通过辐照抑制藻细胞的生长,长时间照射甚至可以使藻细胞裂解,具有绿色、操作简单等特点^[44]。UV 氧化工艺可以搭配不同的氧化剂产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性分子,实现控藻除嗅的目的。李正勇^[44]通过 UV 结合 Cl_2 来研究除藻性能,发现在 Cl_2 通入 $50\text{ mg}/\text{L}$ 的情况下,辅以 UV 辐照 30 s 后,受损藻细胞为 99.11% ,结果表明,该方法对藻细胞结构有很好的破坏性,同时有效去除了胞外有机物。Jiang 等^[45]构建 UV 联合 H_2O_2 工艺来去除饮用水中的经典臭味产物,结果表明,在照度为 $750\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的 UV 和 $13\text{ mg}/\text{L}\text{H}_2\text{O}_2$ 联合处理下,水体中的 GSM 和 2-MIB 质量浓度均低于 $5\text{ ng}/\text{L}$,符合出水要求。Ma 等^[20]研究 UV 与 Cl_2 对 GSM 和 2-MIB 的去除作用,试验表明在 UV 和 Cl_2 处理水体 5 min 后即可去除 90% 以上初始质量浓度为 $100\text{ ng}/\text{L}$ 的 GSM 和 2-MIB,同时,发现 $\cdot\text{OH}$ 在处理 GSM 和 2-MIB 起主导作用。Huang 等^[6]设计 UV 辅助电化学氧化法来去除 2-MIB 和 GSM,试验表明该工艺在 25 min 内对 GSM 和 2-MIB 的降解率在 96% 和

95%。UV 氧化工艺对藻细胞及臭味物质均有极好的处理效果,并且也可以在原有化学除藻工艺的基础上进行升级改造,解决当前水厂能够处理藻类但无法处理臭味产物的难题。表 2 给出了相关 UV 氧化工艺的去除对比。

UV 氧化工艺对于藻类及复杂有机物的去除表

表 2 不同 UV 氧化工艺控藻除嗅对比

Tab. 2 Comparison of Different UV Oxidation Processes for Algae Control and Odor Removal

方法	参数	效果	参考文献
UV/Cl ₂	UV 辐射照度为 4.68 mW/cm ² , Cl ₂ 投加 50 mg/L 联合处理 30 s	除藻率达 94.6%,同时有效去除胞外有机物	[44]
UV/H ₂ O ₂	UV 剂量为 750 mJ/cm ² 和 13 mg/L H ₂ O ₂ ,联合处理 30 min	进水 2-MIB 和 GSM 质量浓度为 100 ng/L,出水质量浓度均低于 5 ng/L	[45]
UV/Cl ₂	UV 辐射照度为 20 mW/cm ² 和 2 mmol/L 的 Cl ₂ 联合反应	100 ng/L 2-MIB 和 GSM 在 150 s 后去除 90%以上	[20]
UV/光电化学	UV 辐射照度为 4.53 μW/cm ² ,电解液采用 60 mmol/L NaCl,电极采用 Ti 作为阴阳极,电流为 15 mA/cm ² ,反应 25 min	初始质量浓度为 1 μg/L 2-MIB 和 GSM 的去除率均在 95%以上	[6]
UV/过氧二硫酸盐	采用 10 W 波长为 254 nm 的低压汞灯,UV 通量率为 4.35×10 ⁻⁶ E/(L·s),配合 0.1 mmol/L 过氧二硫酸盐反应 150 s	初始质量浓度为 130 μg/L 2-MIB 和 130 μg/L GSM 去除率在 95%以上	[46]
UV/过氧乙酸	采用 10 W 波长为 254 nm 的低压汞灯和 20 mg/L 过氧乙酸处理 20 min	初始浓度为 2.2×10 ⁶ mL ⁻¹ 铜绿微囊藻细胞破碎率达 95%以上,且有效降解了大分子污染物	[47]
UV/H ₂ O ₂	光合辐射为 210 μmol/(m ² ·s),H ₂ O ₂ 投加量为 12 mg/L,进水流量为 1.5 m ³ /h	初始质量浓度为 100 ng/L 2-MIB 和 GSM 去除率在 89.5%和 94.4%	[48]
UV/过硫酸钠	UV 辐射照度为 340 μW/cm ² ,过硫酸钠投加量为 60 mg/L,联合处理 9 min	水体内的浑浊度和叶绿素 a 的去除率分别为 91.6%和 84.8%	[49]
UV/过氧二硫酸钾	UV 辐射照度为 1.79 mW/cm ² ,波长为 254 nm,投加 10 μmol/L 过氧二硫酸钾反应 600 s	初始质量浓度为 40 μg/L 2-MIB 和 GSM 去除 86.0%和 94.5%	[29]

AOPs 作为当前最热门的化学氧化技术,对于很多传统化学氧化法难以处理的污染物都有极好的去除能力。虽然 AOPs 有着诸多优点,但其本身作为一门新兴的技术,仍存在很多不足(表 3)。这些不足仍然需要科研人员对其进行研究,补全其空白的知识领域,让 AOPs 能够广泛应用在实际饮用水处理中。

4 总结及展望

水厂常规除藻工艺的除嗅能力欠缺,需要通过工艺改进,使其适应未来的新挑战。而 AOPs 为当前饮用水除藻工艺中最有潜力的技术,具有高效、操作简便等特点,也能够显著除去 2-MIB 和 GSM 等臭味产物,但也存在各自的不足,可将多种 AOPs 进行组合,通过联合作用,完成控藻除嗅的指标。当前在

现受到越来越多的关注,但是 UV 组合工艺也存在问题亟待解决,如 UV 组件自身功耗较高,导致 UV-AOPs 处理成本较高。同时,UV 照射强度会受到水体中的藻浓度、浑浊度和悬浮物的影响。激发能力减弱、去除能力下降时,需要提升 UV 辐照强度,导致功耗增加,进一步提高处理成本。

藻类及臭味产物的试验上,氧化物选择较为单一且规模较小,很少应用于实际的复杂水质情况,如水华现象、季节变化、天气情况等。故面对未来 AOPs 除藻同步除嗅仍需要考虑以下 3 个方面。

(1)在运行方面,目前 AOPs 控藻除嗅试验多半处于小试及中试阶段,运用于大规模生产的案例较少,因此 AOPs 对于控藻除嗅方面的应用还需要更多检验。同时,还需要应对在藻类暴发时期或者复杂水况时,水质变化波动时期投加剂量的变化。

(2)在研发方面,应进一步研究 AOPs 对于藻类及多种臭味产物的去除原理,优化反应条件,使其能够在水质波动下仍能够保持较高的处理能力,同时也需要考虑到其生成的副产物对于水质的影响,达成高效、绿色、节能的要求。

表 3 不同 AOPs 优劣对比
Tab. 3 Comparison of Different AOPs

方法名称	优势	不足	应用程度
O ₃ 氧化法	自身氧化性强,能在水中产生·OH,加强去除能力,应用较为成熟	O ₃ 作为剧毒物,保存和使用需要考虑安全,而 O ₃ 投加过量会产生含溴副产物	目前已部分运用于饮用水工艺处理
过硫酸盐氧化法	自身稳定,容易储存,活化产生的 SO ₄ ^{·-} ,其氧化能力更强	目前研究以单一去除为主,反应的中间产物、副产物与藻嗅同步去除还需要研究	主要处于实验室小试阶段,少许中试研究使用
电化学氧化法	绿色、无污染,配合其他氧化剂能够在短时间基本去除污染物	会受到水质影响,用电成本较高	主要处于实验室小试阶段,初步应用在水源地藻华处理
光催化氧化法	多相光催化:节能,依靠光能转化为化学能去除污染物。 UV 氧化:绿色、无污染,依靠 UV 产生活性物质,配合氧化剂产生不同的活性自由基,加快反应	多相光催化:材料循环和回收问题仍需研究 UV 氧化:UV 光程、强度受水质影响,且 UV 功耗较高	多相光催化:主要处于实验室小试阶段 UV 氧化:成熟的消毒工艺,目前已开始运用于预处理工艺

(3)在经济方面,AOPs 相比于传统工艺其处理效果更好,但装置铺设成本和能耗也比传统技术要高,因此要针对当前水厂面临的水质情况,因地制宜,选择合理的处理方案。

参考文献

- [1] TREUER G, KIRCHHOFF C, LEMOS M C, et al. Challenges of managing harmful algal blooms in US drinking water systems [J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(11): 958–964.
- [2] 陈晓萌. 上海 H 水厂二甲基异茨醇和土臭素年变化规律及其影响因素探索[J]. *净水技术*, 2022, 41(s2): 1–7, 41.
- CHEN X M. Exploration on the annual variation laws and influencing factors of 2-methylisoborneol and geosmin in WTP H of Shanghai [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(s2): 1–7, 41.
- [3] CHISLOCK M F, OLSEN B K, CHOI J, et al. Contrasting patterns of 2-methylisoborneol (MIB) vs. geosmin across depth in a drinking water reservoir are mediated by Cyanobacteria and Actinobacteria [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 32005–32014. DOI: 10.1007/s11356-021-12973-z.
- [4] MUSTAPHA S, TIJANI J, NDAMITSO M, et al. A critical review on geosmin and 2-methylisoborneol in water: Sources, effects, detection, and removal techniques [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, 193(4): 1–34.
- [5] 王永磊, 刘杰, 王猛, 等. 紫外高级氧化工艺降解土臭素 (GSM) 和 2-甲基异茨醇 (2-MIB) 的对比 [J]. *环境化学*, 2022, 41(9): 3083–3093.
- WANG Y L, LIU J, WANG M, et al. Comparative study on degradation of GSM and 2-MIB by ultraviolet advanced oxidation processes [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(9): 3083–3093.
- [6] HUANG X L, WANG S, WANG G X, et al. Kinetic and mechanistic investigation of geosmin and 2-methylisoborneol degradation using UV-assisted photoelectrochemical [J]. *Chemosphere*, 2022, 290: 133325. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133325.
- [7] ZENG G, ZHANG R, LIANG D, et al. Comparison of the advantages and disadvantages of algae removal technology and its development status [J]. *Water*, 2023, 15(6): 1104. DOI: 10.3390/w15061104.
- [8] SU M, SURUZZAMAN M, ZHU Y, et al. Ecological niche and in-situ control of MIB producers in source water [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 110: 119–128. DOI: 10.1016/j.jes.2021.03.026.
- [9] SHI X Y, HUANG Q H, SHEN X B, et al. Distribution, driving forces, and risk assessment of 2-MIB and its producer in a drinking water source-oriented shallow lake [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 71194–71208. DOI: 10.1007/s11356-023-27506-z.
- [10] 张琪, 夏逸若, 李林, 等. 淡水藻种库 (FACHB) 库藏产 2-MIB 蓝藻的鉴定及其产嗅特征研究 [J]. *水生生物学报*, 2023, 47(7): 1115–1128.
- ZHANG Q, XIA Y R, LI L, et al. Identification and characterization of 2-MIB-producing Cyanobacteria in FACHB [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2023, 47(7): 1115–1128.
- [11] LEE J E, YOUN S J, BYEON M, et al. Occurrence of Cyanobacteria, Actinomycetes, and geosmin in drinking water reservoir in Korea: A case study from an algal bloom in 2012 [J]. *Water Supply*, 2020, 20(5): 1862–1870.
- [12] ZHANG H, ZHAO K, LIU X, et al. Bacterial community structure and metabolic activity of drinking water pipelines in buildings: A new perspective on dual effects of hydrodynamic stagnation and algal organic matter invasion [J]. *Water Research*, 2022, 225: 119161. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119161.
- [13] 李正月, 颜慧琼, 林强. 水污染造成藻类大量繁殖及其除藻的研究现状 [C]. 南京: 中国环境科学学会科学技术年会论文集 (第二卷), 2020.

- LI Z Y, YAN H Q, LIN Q. Research status of algae mass propagation caused by water pollution and algae removal [C]. Nanjing: Proceedings of Science and Technology Annual Meeting of Chinese Society of Environmental Sciences (Vol. 2), 2020.
- [14] SHANG L, FENG M, XU X, et al. Co-occurrence of microcystins and taste-and-odor compounds in drinking water source and their removal in a full-scale drinking water treatment plant [J]. *Toxins*, 2018, 10 (1): 26. DOI: 10.3390/toxins10010026.
- [15] FAN J, RAO L, CHIU Y T, et al. Impact of chlorine on the cell integrity and toxin release and degradation of colonial *Microcystis* [J]. *Water Research*, 2016, 102: 394–404. DOI: 10.1016/j.watres.2016.06.053.
- [16] PIEZER K, LI L, JEON Y, et al. The application of potassium permanganate to treat Cyanobacteria-laden water: A review [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 148: 400–414. DOI: 10.1016/j.psep.2020.09.058.
- [17] XU H, BROOKES J, HOBSON P, et al. Impact of copper sulphate, potassium permanganate, and hydrogen peroxide on *Pseudanabaena galeata* cell integrity, release and degradation of 2-methylisoborneol [J]. *Water Research*, 2019, 157: 64–73. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.082.
- [18] SUN R, SUN P, ZHANG J, et al. Microorganisms-based methods for harmful algal blooms control: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248: 12–20. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.175.
- [19] PAL M, YESANKAR P J, DWIVEDI A, et al. Biotic control of harmful algal blooms (HABs): A brief review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 268: 110687. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110687.
- [20] 纪荣平, 吕锡武, 李先宁. 富营养化水源水中嗅味物质的去除技术 [J]. *给水排水*, 2004(10): 8–13.
- JI R P, LÜ X W, LI X N. Removal of taste and odor compounds from eutrophic raw water [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2004(10): 8–13.
- [21] MA L, WANG C, LI H, et al. Degradation of geosmin and 2-methylisoborneol in water with UV/chlorine: Influencing factors, reactive species, and possible pathways [J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 1166–1175. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.029.
- [22] LI L, ZHU C, XIE C, et al. Kinetics and mechanism of *Pseudoanabaena* cell inactivation, 2-MIB release and degradation under exposure of ozone, chlorine and permanganate [J]. *Water Research*, 2018, 147: 422–428. DOI: 10.1016/j.watres.2018.10.023.
- [23] BOURGIN M, BOROWSKA E, HELBING J, et al. Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O_3/H_2O_2 : Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water [J]. *Water Research*, 2017, 122: 234–345. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.018.
- [24] 邱丽佳. H_2O_2 及 O_3 氧化两种典型蓝藻致嗅物质和灭藻效应研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2017.
- QIU L J. Oxidation of odor compound and inactivation efficiency of two kinds of typical cyanobacteria by hydrogen peroxide and ozone [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2017.
- [25] TAE K K, YONGGYUN P. Geosmin and 2-MIB removal by full-scale drinking water treatment processes in the republic of Korea [J]. *Water*, 2021, 13(5): 628. DOI: 10.3390/w13050628.
- [26] XU H Z, ZHANG J, WANG W J, et al. Moderate pre-ozonation coupled with a post-peroxone process remove filamentous cyanobacteria and 2-MIB efficiently: From bench to pilot-scale study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127530. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127530.
- [27] 王敏慧, 张忠民, 曹莉, 等. 臭氧对混凝剂形态及功能的影响 [J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(7): 27–30.
- WANG M H, ZHANG Z M, CAO L, et al. Effects of pre-ozonation on coagulant species distribution and coagulation property [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(7): 27–30.
- [28] WACAWEK S, LUTZE H V, GRÜBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44–62. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127530.
- [29] XIE P, MA J, LIU W, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals [J]. *Water Research*, 2015, 69: 223–233. DOI: 10.1016/j.watres.2014.11.029.
- [30] 郑婷婷, 牟霄, 张崇森, 等. 电活化过硫酸盐去除铜绿微囊藻的效果及机理研究 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(1): 98–107.
- ZHENG T T, MOU X, ZHANG C M, et al. Removal performance and mechanisms of *Microcystis aeruginosa* by electro-activated persulfate [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(1): 98–107.
- [31] 王磊. 硫酸亚铁协同活化过硫酸氢钾去除铜绿微囊藻的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- WANG L. Study on co-activation of potassium persulfate by ferrous sulfate for the removal of *Microcystis aeruginosa* [D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [32] BETTMAN N, ALAM R, PATTERSON-FORTIN L, et al. Optimization and assessment of an electrochemical advanced oxidation system for synthetic stormwater treatment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(54): 81505–81519.
- [33] 向平, 江雨竹, 姜文超, 等. 载铁 ACF/Ni 阴极电化学体系除藻效能与机制 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(11): 5010–

5019.
XIANG P, JIANG Y Z, JIANG W C, et al. Efficiency and mechanism of algae removal by electrochemical system using iron-loaded ACF/Ni cathode [J]. China Environmental Science, 2020, 40(11): 5010–5019.
- [34] GAO Y F, ZHANG J N, BAI X F, et al. Monolithic ceramic electrode for electrochemical deactivation of *Microcystis aeruginosa* [J]. Electrochimica Acta, 2018, 259: 410–418. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.127.
- [35] BU L, ZHOU S, SHI Z, et al. Removal of 2-MIB and geosmin by electrogenerated persulfate: Performance, mechanism and pathways[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1309–1316.
- [36] BAI M D, YU Y X, CHENG J G, et al. OH degraded 2-methylisoborneol during the removal of algae-laden water in a drinking water treatment system: Comparison with ClO_2 [J]. Chemosphere, 2019, 236: 124342. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124342.
- [37] 李晨阳, 王佳忆, 姜恒, 等. 漂浮型 Ag 系/ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 可见光催化材料去除微囊藻毒素[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(5): 34–43.
LI C Y, WANG J Y, JIANG H, et al. Removal of microcystins by floating silver-based/ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ visible light catalytic materials[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(5): 34–43.
- [38] QIAN R, ZONG H, SCHNEIDER J, et al. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO_2 photocatalysis: An overview[J]. Catalysis Today, 2019, 335: 78–90. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.05.
- [39] WANG D, AO Y, WANG P. Effective inactivation of *Microcystis aeruginosa* by a novel Z-scheme composite photocatalyst under visible light irradiation [J]. Science of the Total Environment, 2020, 746: 141149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141149.
- [40] 张双健, 郭会琴, 王涛, 等. 高岭土负载 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的制备及光催化去除蓝藻研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(12): 144–152.
ZHANG S J, GUO H Q, WANG T, et al. Preparation of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ supported by kaolin and photocatalytic removal of cyanobacteria[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(12): 144–152.
- [41] FOTIOU T, TRIANTIS T, KALOUDIS T, et al. Evaluation of the photocatalytic activity of TiO_2 based catalysts for the degradation and mineralization of cyanobacterial toxins and water off-odor compounds under UV-A, solar and visible light [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 261: 17–26. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.095.
- [42] YUAN R, WANG S, LIU D, et al. Effect of the wavelength on the pathways of 2-MIB and geosmin photocatalytic oxidation in the presence of Fe-N co-doped TiO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 319–328. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.123.
- [43] MOZTAHIDA M, NAWAZ M, KIM J, et al. Reduced graphene oxide-loaded-magnetite: A Fenton-like heterogeneous catalyst for photocatalytic degradation of 2-methylisoborneol [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 855–865. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.214.
- [44] 李正勇. 紫外/氯高级氧化技术除藻及对氯代副产物生成影响研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
LI Z Y. Removal of algae and the impact on formation of chlorinated byproducts by UV/Chlorine advanced oxidation technology[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.
- [45] JIANG Q Y, WANG Y L, TIAN L P, et al. Pilot-scale and mechanistic study of the degradation of typical odors and organic compounds in drinking water by a combined UV/ H_2O_2 – BAC process [J]. Chemosphere, 2022, 292: 133419. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133419.
- [46] MENG T, SU X, SUN P. Degradation of geosmin and 2-methylisoborneol in UV-based AOPs for photoreactors with reflective inner surfaces: Kinetics and transformation products [J]. Chemosphere, 2022, 306: 135611. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135611.
- [47] ZHU T T, LIU B. Mechanism study on the effect of peracetic acid (PAA), UV/PAA and ultrasonic/PAA oxidation on ultrafiltration performance during algae-laden water treatment [J]. Water Research, 2022: 118705. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118705.
- [48] 尚菲, 石炳瑞, 丁路明. 基于 UV/ H_2O_2 深度处理组合去除饮用水中嗅味物质的工艺研究[J]. 生物化工, 2022, 8(2): 65–70.
SHANG F, SHI B R, DING L M. Study on the process of removing odorous substances from drinking water based on UV/ H_2O_2 advanced treatment combination [J]. Biological Chemical Engineering, 2022, 8(2): 65–70.
- [49] 邬长友. 紫外/过硫酸盐预氧化强化混凝处理微污染含藻水实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
WU C Y. Treatment of micro-polluted algae-laden water using the enhanced coagulation process by UV/persulfate peroxidation [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.