

论述与研究

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.05.001

# KMnO<sub>4</sub>强化混凝耦合超滤去除湖库水中共存铁锰藻

王志红<sup>1</sup>, 植许璠<sup>1</sup>, 李炳萱<sup>1</sup>, 姜燕<sup>1</sup>, 卢佳宏<sup>1</sup>, 商策<sup>2</sup>,  
杜星<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006; 2. 埃隆水处理技术<上海>  
有限公司, 上海 202150)

**摘要:** 华南地区湿热环境下铁、锰和藻共存湖泊水具有明显的地域特征。对华南地区三个典型的高藻湖水进行了水质调研, 针对性地研究了高锰酸钾预氧化强化混凝耦合超滤对高藻湖泊水中铁、锰、藻的去除效能及膜污染特征。结果表明, 随着高锰酸钾投加量的增加, 耦合工艺对铁、锰、藻、蛋白质和多糖的去除效果均增强, 尤其当投加量为2.5 mg/L时, 铁、锰、藻的去除率分别可达93.7%、91.5%、91.0%。进一步研究发现, 高锰酸钾预氧化水中铁和锰的产物对高藻水具有助凝作用, 使得藻细胞团聚并且形成了更大的颗粒, SEM-EDS和XPS分析显示高锰酸钾预氧化形成了铁与锰的氧化物。最后, 对实际湖库水进行短周期和长周期实验, 出水水质均保持稳定, 且预氧化能有效缓解膜污染。

**关键词:** 高锰酸钾预氧化; 强化混凝; 超滤; 藻; 铁; 锰; 膜污染

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)05-0001-08

## Potassium Permanganate Pre-oxidation Enhanced Coagulation Coupled with Ultrafiltration to Remove Co-existed Iron, Manganese and Algae in Lakes and Reservoirs in South China

WANG Zhi-hong<sup>1</sup>, ZHI Xu-jun<sup>1</sup>, LI Bing-xuan<sup>1</sup>, JIANG Yan<sup>1</sup>, LU Jia-hong<sup>1</sup>,  
SHANG Ce<sup>2</sup>, DU Xing<sup>1</sup>

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology,  
Guangzhou 510006, China; 2. Elon Water Treatment Technologies Co. Ltd., Shanghai 202150,  
China)

**Abstract:** The distribution of co-existed iron, manganese and algae in South China has obvious regional characteristics under the hot-humid environment. Based on the water quality investigation of three typical algae-laden lakes in South China, the removal of iron, manganese and algae and membrane fouling characteristics have been specifically explored in the potassium permanganate pre-oxidation enhanced coagulation coupled with ultrafiltration process. The results showed that the removal effects of iron, manganese, algae, protein and polysaccharide were enhanced with the potassium permanganate dosage rising in the coupled process. Especially the removal rates of iron, manganese and algae reached 93.7%, 91.5% and 91.0%, respectively, with potassium permanganate dosage of 2.5 mg/L. In addition, the

products of potassium permanganate pre-oxidation exhibited the coagulation-assisting effect on high algae-laden water and were identified as iron and manganese oxides based on SEM-EDS and XPS analysis. Finally, the stable effluent quality and alleviative membrane fouling also were confirmed by the short-term and long-term experiments on the actual lake and reservoir water.

**Key words:** potassium permanganate pre-oxidation; enhanced coagulation; ultrafiltration; algae; iron; manganese; membrane fouling

藻华严重影响水生态平衡和人类健康,同时影响饮用水供水和处理系统<sup>[1]</sup>。在天然水环境中,生物有机颗粒(藻类、生物碎屑)和无机颗粒(例如锰和氧化铁)都有助于元素的结合、同化和转运,元素可通过还原溶解和氧化沉淀形成内部循环<sup>[2]</sup>。特别是华南地区的富营养化含藻湖泊,在上层含氧层中,溶解态的铁和锰会与藻发生相互作用,在一定条件下氧化成颗粒态的沉淀物(如二氧化锰和氧化铁),并随着时间的增长在下层不断形成沉积物;在沉积物-水界面附近可能出现缺氧条件,此处较低浓度的铁和锰氧化物会发生还原和溶解,铁离子与锰离子会被重新释放到水中并向上层含氧层扩散。可见,在华南地区湿热环境下铁、锰和藻共存的湖泊水具有明显的地域特征。

通过预氧化分别去除铁、锰和藻是有效手段。在线预氧化产生铁和锰氧化物并经过滤膜截留,可有效去除饮用水中的铁和锰,但铁、锰含量对锰氧化物引起的膜污染程度有显著影响<sup>[3]</sup>。增加高锰酸钾的预氧化时间,还可以提升对藻毒素(MC-LR)的氧化效果<sup>[4]</sup>。在膜污染的初期阶段,主要污染物是铁,铁在膜表面持续积累一个月后达到稳定,而稳定后的主要污染物是锰<sup>[5]</sup>。在锰和藻共存时,预氧化助凝可以提升藻和锰氧化物的沉淀效能,但同时需要关注藻细胞的完整性和锰的沉积问题<sup>[6]</sup>。以上研究虽然关注到了铁、锰的前驱作用对膜污染的影响,但忽略了铁、锰原位助凝的优势。关于铁盐、锰盐预氧化产物协同除藻需要进一步探究。笔者系统地研究了高锰酸钾预氧化强化混凝耦合超滤同步去除华南地区典型高藻湖水中铁、锰、藻的效能,同时考察了膜污染情况,从而探讨该工艺在处理高藻水和控制膜污染方面的作用以及潜在的问题,旨在为实际应用提供理论支持和技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

混凝实验采用六联搅拌器(梅宇 MY3000-6)。

耦合系统如图1所示,由给水箱、进水泵、反应池、中空纤维膜组件、压力监测系统、清水泵、清水箱等组成。超滤膜采用石墨烯改性PVDF超滤膜,孔径为 $0.04\ \mu\text{m}$ ,膜丝的内径和外径分别为1、2 mm,使用环氧树脂作为黏合剂进行膜组件的制作,每个膜组件的有效膜面积为 $0.001\ \text{m}^2$ 。



图1 耦合超滤膜装置示意

Fig.1 Schematics of potassium permanganate pre-oxidation enhanced coagulation coupled with ultrafiltration system

### 1.2 预氧化、混凝与超滤实验

原水是以蓝藻为优势藻种的人工湖A湖水,同时投加 $1\ \text{mg/L}$ 的 $\text{Mn}^{2+}$ (母液为氯化锰溶液)与 $0.4\ \text{mg/L}$ 的 $\text{Fe}^{2+}$ (母液为硫酸亚铁溶液)以模拟原位共存的锰和铁。每种水质设置1个空白对照组与5个实验组,按照实验设置浓度添加铁离子和锰离子,每组原水体积为 $500\ \text{mL}$ 。空白对照组K1只执行搅拌程序。实验组则先投加相应浓度的 $\text{KMnO}_4$ 进行预氧化( $\text{KMnO}_4$ 投量设置为 $0\sim 2.5\ \text{mg/L}$ ),在 $300\ \text{r/min}$ 下快速搅拌 $1\ \text{min}$ ;然后投加 $0.4\ \text{mg/L}$ 的聚合氯化铝(PACl,按 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 有效浓度计算),在 $250\ \text{r/min}$ 下搅拌 $1\ \text{min}$ ;最后分别以 $120\ \text{r/min}$ 搅拌 $5\ \text{min}$ 、 $60\ \text{r/min}$ 的转速缓慢搅拌 $10\ \text{min}$ 。混凝后出水经过中空纤维膜组件,以 $60\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 恒通量过滤,待超滤膜组件的跨膜压差达到工作上限后立即停止运行。选取一组合适的工艺运行参数进行多周期过滤实验,每个周期内系统跨膜压差达到工作上限后不进行反冲洗结束一个周期,使用无尘纸擦去膜表面的污垢,

继续开始下一个周期实验,共进行10个周期的测试。测定膜前与膜后水的pH值、叶绿素、Fe、Mn、蛋白质、多糖含量等水质指标。在超滤过程中,全程使用压力传感器实时监测跨膜压差数据。

### 1.3 分析方法

藻的种类和叶绿素浓度使用BBE藻类分析仪(ALA-03-25,德国)测定;pH值使用pH计(ST3100)测定;铁、锰浓度采用原子吸收分光光度计(AA320N)测定;蛋白质采用BCA蛋白定量试剂盒(C503061-1250)测定;多糖采用苯酚-硫酸法测定<sup>[7]</sup>;采用BK5000显微镜观察藻类细胞和絮状物的形态;样品的荧光特性,即激发-发射矩阵(EEM),采用日立F7000荧光分光光度计在环境温度下进行分析(为消除拉曼散射峰的影响,每个样品均需减去超纯水的EEM值);膜表面形貌和元素分析采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS),并借助X射线电子能谱仪(XPS)对滤饼层进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 典型高藻人工湖水水质调研数据

选取位于广州的三个典型高藻人工湖作为调研对象。根据不同藻种的叶绿素a荧光特性的差异,可以利用BBE分析仪对湖水中的藻细胞种类进行检测,结果如表1所示。三个湖的优势藻种各不相同,A湖的优势藻种为蓝藻,占比为63.96%;B湖为隐藻,占比为71.54%;C湖为绿藻,占比为57.95%。

表1 人工湖藻类组成

Tab.1 Algae composition of artificial lake %

地点	蓝藻	绿藻	硅藻	隐藻
人工湖A	63.96	0.00	3.20	32.84
人工湖B	4.97	0.00	23.49	71.54
人工湖C	23.12	57.95	6.89	12.04

人工湖A的总铁浓度在0.07~0.129 mg/L之间,平均浓度为0.098 mg/L;人工湖B的总铁浓度在0.068~0.112 mg/L之间,平均浓度为0.099 mg/L;人工湖C的总铁浓度在3个湖中最高,且波动较大,在0.131~0.238 mg/L之间,平均浓度为0.167 mg/L。人工湖A的总锰浓度在0.022~0.082 mg/L之间,平均浓度为0.048 mg/L;人工湖B的总锰浓度在0.032~0.069 mg/L之间,平均浓度为0.049 mg/L;人工湖C的总锰浓度在0.029~0.045 mg/L之间,平均浓度为0.038 mg/L。叶绿素是藻细胞的重要组分,常用于指示自然水体环境中藻类的生物量。人工

湖A的叶绿素浓度在40.49~68.64 μg/L之间,平均浓度为57.56 μg/L;人工湖B的叶绿素浓度在35.49~64.13 μg/L之间,平均浓度为40.66 μg/L;人工湖C的叶绿素浓度波动比较大,在100.47~144.8 μg/L之间,平均浓度为122.55 μg/L。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定水中铁、锰的限值分别为0.3、0.1 mg/L。可见,华南地区湿热水环境存在季节性铁、锰、藻等共存超标的可能。

### 2.2 Mn<sup>2+</sup>与Fe<sup>2+</sup>共存对A湖水净化效果的影响

因为A湖是以蓝藻为优势藻种,而藻的种类直接影响混凝效果与膜污染,从实验结果来看A湖水的处理难度相对更大,因此详细考察工艺对A湖水的净化效果。如图2(a)所示,只投加PACl实验组的滤前总铁浓度为0.092 mg/L,而当高锰酸钾投加量为2.5 mg/L时,滤后水的铁浓度低至0.02 mg/L,可以认为被完全去除。可见,无论是氧化混凝后还是膜出水中的铁浓度,都随着氧化剂投加量的增大而不断降低,滤前和超滤出水的总铁浓度均低于生活饮用水标准。主要原因是投加高锰酸钾可以使溶解态的亚铁离子转化为沉淀,从而降低了水中的铁离子浓度<sup>[8]</sup>。同时,水中的二价锰易被氧化成四价锰而形成水合氧化锰,水合氧化锰又能继续吸附水中的二价锰<sup>[9-10]</sup>。如图2(b)所示,高锰酸钾投量越大则剩余锰浓度越低,高锰酸钾投加量为1.5、2.5 mg/L实验组对锰的去除率远高于低浓度实验组(0.1~0.5 mg/L),当高锰酸钾投加量为2.5 mg/L时,超滤出水的总锰浓度最低可达0.05 mg/L。这个结果与Qiu等人<sup>[11]</sup>发现的规律一致,证明高锰酸钾预氧化有助于高藻水中锰离子的去除。

由图2(c)可知,不投加氧化剂的情况下,经过混凝后藻类去除率仅有86%,而投药组的去除率均在91%以上,且随着投药量的增加去除率上升,即高锰酸钾预氧化强化了对藻类的混凝去除<sup>[12]</sup>。也有研究表明,铁的存在有利于提高高藻水的混凝效果及对藻类有机污染物的去除效率<sup>[13]</sup>。由于超滤膜的高效截留作用,超滤膜可滤除几乎所有剩余藻细胞,尤其氧化剂投加量达到0.5 mg/L以上时,膜滤后的藻类去除率可高达100%。

图3反映了耦合工艺处理A湖高藻水过程中有机物的去除特性。原水中的蛋白质含量为10.93 μg/mL,在实验设置的氧化剂投加量范围内,氧化混凝后出水蛋白质含量随着氧化剂投量的增加,从



9.25  $\mu\text{g/mL}$ 一直下降到1.96  $\mu\text{g/mL}$ ,而氧化剂投加量为2.5 mg/L时,膜后水的蛋白质含量达到最低值1.77  $\mu\text{g/mL}$ ,说明高锰酸钾预氧化有利于高藻水中蛋白质类污染物的去除。有学者认为蛋白质是藻源有机物(AOM)的主要成分之一,而AOM含量对混凝效果有很大影响<sup>[14-15]</sup>。细胞外多糖是藻细胞的重要组成部分和保护屏障,也是AOM的组分之一,能保护藻细胞免受外界不利因素的影响<sup>[16]</sup>。如图3(b)所示,随着氧化剂投量的增加,滤前水和滤后水的多糖含量均呈现先增长再降低的趋势,表明高锰酸钾投加量会影响藻细胞中多糖的释放。

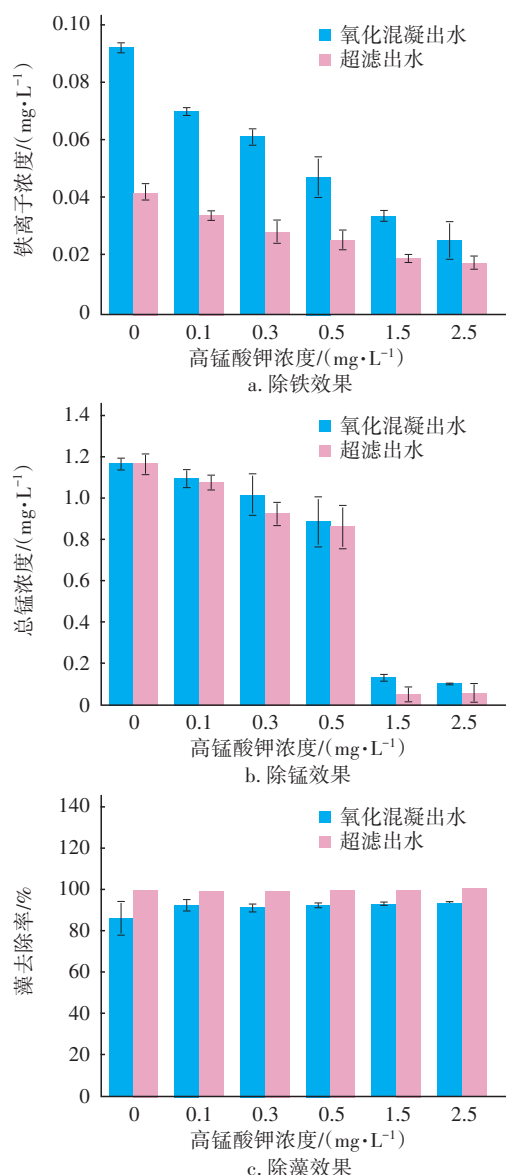


图2 高锰酸钾预氧化对铁、锰、藻去除效果的影响

Fig.2 Influence of potassium permanganate pre-oxidation on removal of iron, manganese and algae

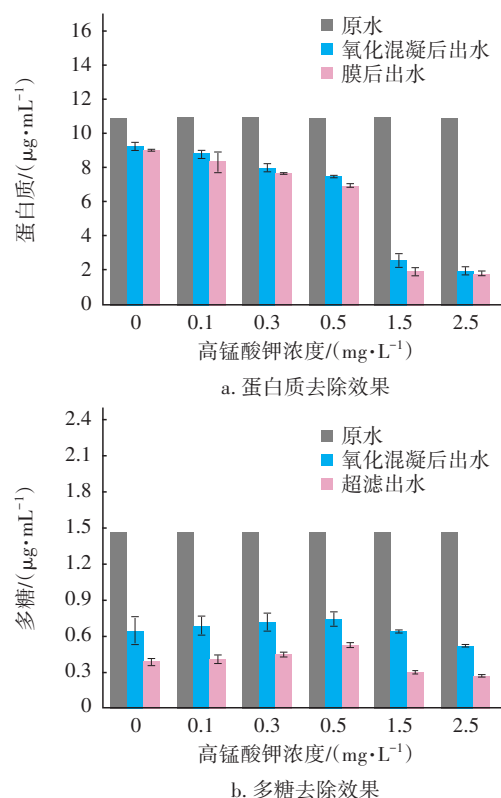


图3 耦合工艺对A湖水中蛋白质和多糖的去除效果

Fig.3 Removal characteristics of the coupled process for protein and polysaccharide in Lake A

荧光电子显微镜分析可更深入地了解水中的有机组分和含量<sup>[17]</sup>。在原水的EEM光谱中鉴定出两种成分,包括T<sub>1</sub>和T<sub>2</sub>峰,它们分别代表溶解性微生物产物(SMPs)与色氨酸物质<sup>[18-19]</sup>;随着氧化剂投量的增加,滤前水的荧光强度逐渐降低,而经过超滤后T<sub>1</sub>和T<sub>2</sub>峰的强度又比膜前明显降低。瞿芳术等人<sup>[20]</sup>采用超滤直接过滤仅经过高锰酸钾预氧化处理的实验室培养的高藻水,发现超滤使SMPs和蛋白类物质含量显著减少,且随着氧化剂投加量的增加,对腐殖酸和富里酸类物质产生了更好的去除效果。这表明投加氧化剂进行强化混凝可以去除部分A湖原水中的SMPs与芳香性蛋白质,减轻了膜前的有机污染,超滤可以截留高藻水中余下的两种荧光组分(T<sub>1</sub>和T<sub>2</sub>峰)。

## 2.3 膜过滤性能

### 2.3.1 高锰酸钾投量对短期运行跨膜压差的影响

在显微镜下,原水中的藻细胞均匀分散在水中;单独投加PACl后,藻细胞会团聚在一起形成小的絮体;在同时投加氧化剂与PACl后,随着氧化剂投量的增加,一方面会促进藻细胞团聚,另一方面

混凝剂使得水中的胶体和悬浮物结合在一起形成较大的絮体,这种絮体又会继续吸附已经团聚的藻细胞,从而使得体积进一步增大(见图4)。由此可见,预氧化有助于增强对藻细胞的混凝效果。

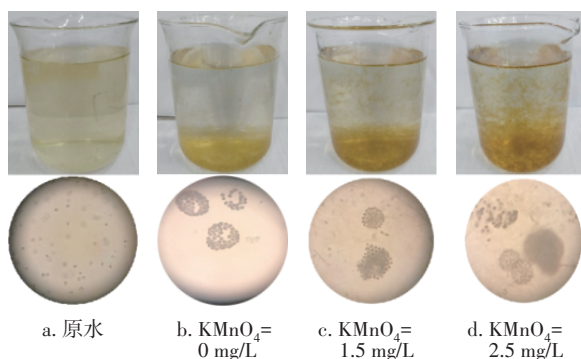


图4 氧化混凝后絮体状态与显微镜下的藻细胞和絮体

Fig.4 Floc state after oxidative coagulation and microscopy of algal cells and flocs under different potassium permanganate dosages

以蓝藻为优势藻种的A湖水作为研究对象时,超滤系统短期运行的跨膜压差变化如图5(a)所示( $\text{Fe}=0.5\text{ mg/L}$ ,  $\text{Mn}=1.1\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=7.6\pm0.1$ , 叶绿素= $60.07\text{ }\mu\text{g/L}$ )。在 $0\sim2.5\text{ mg/L}$ 的投药量下,在过滤周期内跨膜压差均从 $10\text{ kPa}$ 逐渐上升至 $50\text{ kPa}$ 。但是,处理原水时仅 $54\text{ min}$ 后就需要停止运行,而经过氧化强化混凝处理后,系统的运行时间得以大幅延长。除了 $0.5\text{ mg/L}$ 实验组外,其他实验组的跨膜压差增长速度均随氧化剂投量增大而减慢,这可能是由于少量的氧化剂导致藻细胞产生应激反应,释放出污染物质(如多糖)使得膜污染加重,系统仅能运行 $98\text{ min}$ 。对膜污染缓解效果最好的是 $\text{KMnO}_4=2.5\text{ mg/L}$ 实验组,能够连续运行 $187\text{ min}$ 。

以绿藻为优势藻种的C湖水作为研究对象时,系统跨膜压差的变化如图5(b)所示(叶绿素= $100.47\text{ }\mu\text{g/L}$ )。各投加量下氧化剂对膜污染的缓解效果与A湖水呈现相同的趋势和规律。虽然C湖水的叶绿素浓度比A湖高,直接超滤C湖原水系统仅能运行 $48\text{ min}$ ,但预氧化强化混凝取得了更好的缓解膜污染效果,在相同投药量下,处理C湖水的系统运行时间均比A湖水长。缓解膜污染效果最优的是 $\text{KMnO}_4=2.5\text{ mg/L}$ 实验组,系统能够连续运行 $240\text{ min}$ 。有研究表明,预氧化和混凝效果与藻的种类有关,以微囊藻为代表的蓝藻不但具有气泡结构,还能分泌特有的有机物质,影响了混凝效果,使得

在实际水体中蓝藻优势期的藻类去除率低于绿藻优势期<sup>[21]</sup>,这可能是造成高锰酸钾预氧化对两种湖水的膜污染缓解程度不同的原因。

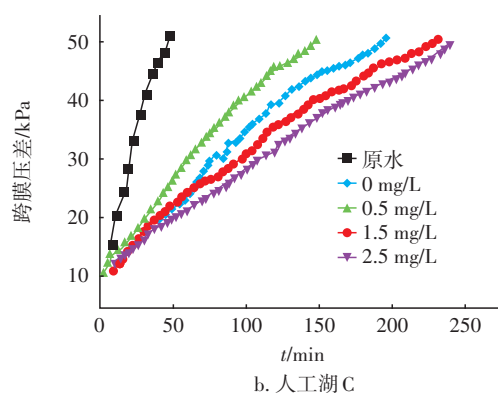
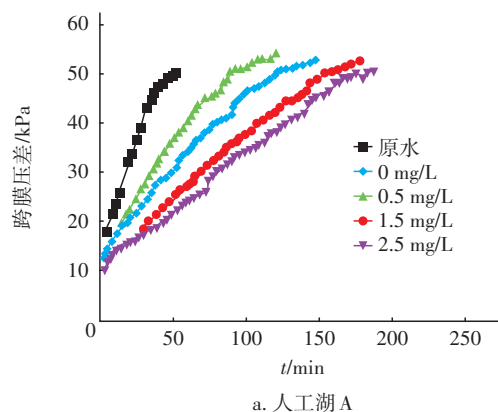


图5 高锰酸钾预氧化对跨膜压差的影响

Fig.5 Effect of different dosage of potassium permanganate preoxidation on transmembrane pressure

### 2.3.2 超滤多周期运行

在每一个实验周期内,过滤原水实验组的跨膜压差增长速度都比另一组快(见图6),说明投加高锰酸钾预氧化强化混凝可以有效缓解膜污染。

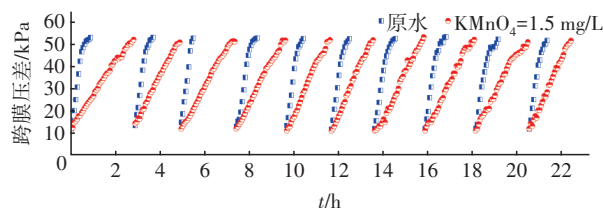


图6 系统连续运行的跨膜压差变化

Fig.6 Variation of transmembrane pressure during continuous operation

从长期运行的角度看,经过物理清洗后,两组膜的跨膜压差都能恢复到初始值,但是在后面的运行周期内,跨膜压差的增长速度比初始时要快,投加 $1.5\text{ mg/L}$ 高锰酸钾实验组,在第一个周期时运行

170 min后超滤膜才需要进行清洗,但是在运行到第10个周期时,仅运行140 min就达到工作压差上限。

对投加1.5 mg/L高锰酸钾实验组的出水水质进行检测,结果如图7所示。其中,A湖原水Fe浓度为0.5 mg/L, Mn浓度为1.1 mg/L,叶绿素浓度为60.07  $\mu\text{g/L}$ , pH值为 $7.6 \pm 0.1$ 。虽然膜出水的铁、锰浓度均小于0.1 mg/L,但随着运行周期的增加,膜出水的总铁浓度呈现增长的趋势,刚开始运行时滤后水的铁浓度仅有0.02 mg/L,在第10个周期达到0.054 mg/L;滤后水的锰浓度呈现出同样的增长趋势,由初始时的0.059 mg/L一直增长到0.095 mg/L,可能是由于长期运行过程中膜池未排泥,部分铁和锰溶解使得膜池中水质变差所导致的,所以实际运行中需增加排泥频率。氧化混凝后的叶绿素浓度保持稳定,在5.32  $\mu\text{g/L}$ 左右波动,而在10个运行周期内超滤出水都未能检测出藻,证明在多周期运行中藻能完全被去除。

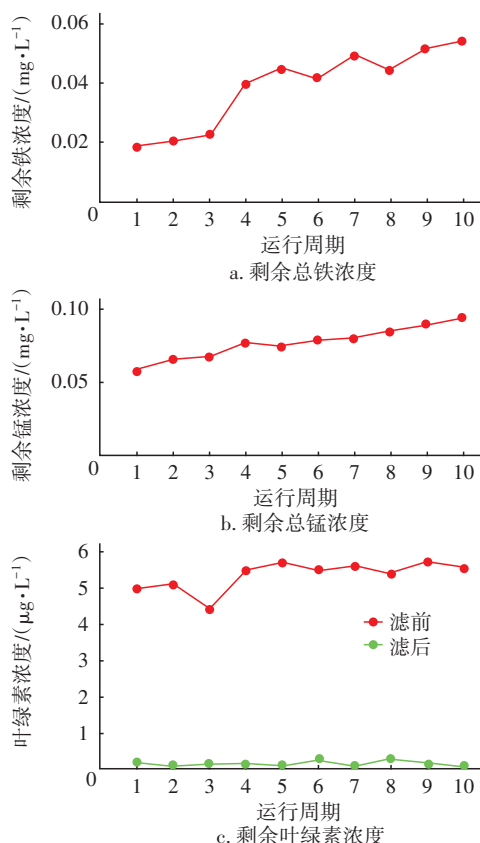


图7 系统连续运行时 $\text{KMnO}_4=1.5 \text{ mg/L}$ 实验组的超滤出水水质

Fig.7 Effluent quality with 1.5 mg/L  $\text{KMnO}_4$  during continuous operation

### 2.3.3 膜表面与滤饼层SEM-EDS、XPS分析

用场发射扫描电镜结合能谱分析对膜表面进行了表征,结果如图8所示。超滤膜表面粗糙,分布着颗粒状的污垢,且能观察到藻细胞粘结成块,表明在过滤高藻水过程中,大量污染物被截留并积聚在膜上。EDS能谱分析结果表明,受污染膜表面主要存在钾、碳、氧等元素,并且出现明显的铁与锰元素的特征峰,这证明了氧化混凝过程中形成了铁锰氧化物颗粒,其沉积在滤饼层中并且被超滤膜截留,而且铁元素含量的峰值比较高,这与Yamamura等人<sup>[5]</sup>发现的规律相一致。

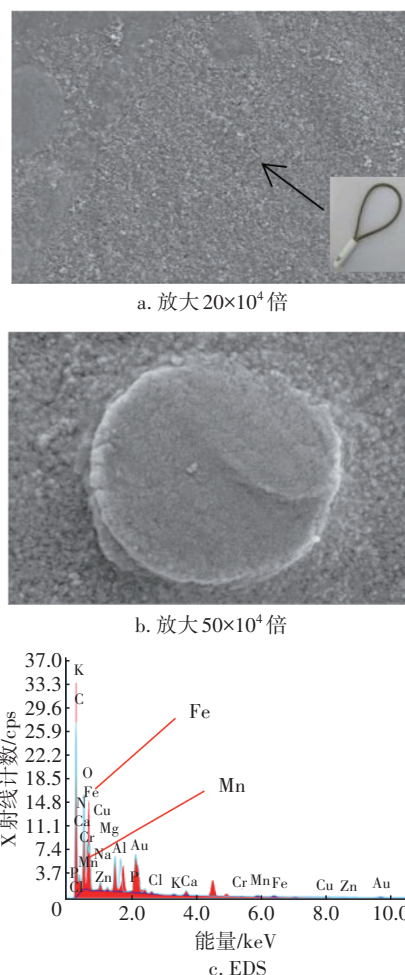


图8 膜表面的扫描电镜照片及EDS分析

Fig.8 Scanning electron microscope of membrane surface and EDS energy spectrum

进一步进行XPS分析以研究膜表面沉淀物的特性。结果显示可以很容易地识别出Mn 2p<sub>3/2</sub> (641.48 eV)和Mn 2p<sub>1/2</sub> (654.18 eV)的峰,表明在氧化混凝过程中,二价锰离子被氧化而生成二氧化



锰<sup>[22]</sup>。而711.5 eV处出现的峰则与Fe 2p<sub>3/2</sub>的结合能有关。这一结果表明,原水中溶解态的二价铁离子被氧化,氢氧化铁是氧化过程中形成的另一种沉淀<sup>[23]</sup>。基于上述实验结果,可知氧化剂投量的增加有助于铁、锰氧化,及其氧化物和藻的絮凝,因此形成大颗粒并被超滤膜截留,超滤膜表面形成了疏松的滤饼层,延迟了膜孔堵塞时间,因此降低了跨膜压差的增长速率,延长了整个系统的运行时间。

### 3 结论

① 当高锰酸钾投量为2.5 mg/L时,预氧化强化混凝工艺对高藻水中铁、锰、藻的去除率分别可达93.7%、91.5%、91.0%,效果明显优于直接混凝(77.1%、2.5%、86.0%),后续超滤能进一步去除这三种污染物,并且该耦合工艺还能提高对藻源有机污染物的去除效率。

② 对两种湖水的处理,高锰酸钾预氧化能够显著缓解超滤膜污染,系统运行时间分别延长了89.92 min,并且无论短期运行还是多周期运行,藻类均被完全去除,铁、锰含量能保持稳定且不超标(铁含量≤0.3 mg/L,锰含量≤0.1 mg/L)。

③ 该耦合工艺处理湖泊高藻水过程中,藻细胞经过预氧化和混凝后团聚形成絮体,而二价的铁、锰分别被氧化形成了氢氧化铁与二氧化锰,各类污染物被截留在超滤膜表面并沉积形成滤饼层。

### 参考文献:

- [1] DAI R, XIONG Y, MA Y, *et al.* Algae removal performance of UV-radiation-enhanced coagulation for two representative algal species[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 745: 141013.
- [2] BARRY R C, SCHNOOR J L, SULZBERGER B, *et al.* Iron oxidation kinetics in an acidic alpine lake [J]. *Water Research*, 1994, 28(2): 323-333.
- [3] KENARI S D, BARBEAU B. Integrated pyroclucite fluidized bed-membrane hybrid process for improved iron and manganese control in drinking water[J]. *Water Research*, 2017, 113: 50-61.
- [4] JEONG B, OH M S, PARK H M, *et al.* Elimination of microcystin-LR and residual Mn species using permanganate and powdered activated carbon: oxidation products and pathways [J]. *Water Research*, 2017, 114: 189-199.
- [5] YAMAMURA H, KIMURA K, HIGUCHI K, *et al.* Tracking inorganic foulants irreversibly accumulated on low-pressure membranes for treating surface water [J]. *Water Research*, 2015, 87: 218-224.
- [6] LIN J L, HUA L C, WU Y T, *et al.* Pretreatment of algae-laden and manganese-containing waters by oxidation-assisted coagulation: effects of oxidation on algal cell viability and manganese precipitation [J]. *Water Research*, 2016, 89: 261-269.
- [7] TOMÁŠ Z, PETRA O, SINETOVA M A, *et al.* Determination of storage (starch/glycogen) and total saccharides content in algae and cyanobacteria by a phenol-sulfuric acid method [J]. *Bio-protocol*, 2018, 8 (15): 2966-2975.
- [8] 门绚,李冬,蔡言安,等. 供水厂水质超标问题诊断与调试运行思路[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(11): 1-4. MEN Xuan, LI Dong, CAI Yan'an, *et al.* Analysis on reasons of standard-exceeding of water quality in waterworks and its solutions [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(11): 1-4 (in Chinese).
- [9] PHATAI P, WITTAYAKUN J, CHEN W H, *et al.* Removal of manganese (II) and iron (II) from synthetic groundwater using potassium permanganate [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 52 (31/33): 5942-5951.
- [10] 孙成超,杨海洋,梁恒,等. 高锰酸钾与接触氧化协同除锰及硬度对除锰效果的影响[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(10): 3674-3679. SUN Chengchao, YANG Haiyang, LIANG Heng, *et al.* Synergistic manganese removal by potassium permanganate and contact oxidation and the effect of hardness on manganese removal [J]. *Journal of Environmental Science*, 2020, 40(10): 3674-3679 (in Chinese).
- [11] QIU Y T, LUO Y L, ZHANG T X, *et al.* Comparison between permanganate pre-oxidation and persulfate/iron (II) enhanced coagulation as pretreatment for ceramic membrane ultrafiltration of surface water contaminated with manganese and algae [J]. *Environmental Research*, 2021, 196: 110942.
- [12] 王晓云,蒋柱武,付爱民. 原水硬度对臭氧和高锰酸钾预氧化除藻效果的影响[J]. *中国给水排水*, 2021, 37 (1): 46-50. WANG Xiaoyun, JIANG Zhuwu, FU Aimin. Effect of raw water hardness on algae removal by ozone or potassium permanganate pre-oxidation [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(1): 46-50 (in Chinese).

- [13] QI J, LAN H, LIU R, *et al.* Fe(II)-regulated moderate pre-oxidation of *Microcystis aeruginosa* and formation of size-controlled algae flocs for efficient flotation of algae cell and organic matter [J]. *Water Research*, 2018, 137: 57–63.
- [14] 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 Qingjing, WANG Zhigang, WANG Saisai, *et al.* Correlation between extracellular organic components and dynamic release of microcystin MC-LR based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2020, 15(4): 285–295 (in Chinese).
- [15] 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 Yanting, LI Aimin, CHENG Shi, *et al.* Research progress on the relationship between AOM characteristics of cyanobacteria and DBPs formation [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(1): 421–430 (in Chinese).
- [16] ROSSI F, MICHELETTI E, BRUNO L, *et al.* Characteristics and role of the exocellular polysaccharides produced by five cyanobacteria isolated from phototrophic biofilms growing on stone monuments [J]. *Biofouling*, 2012, 28(2): 215–224.
- [17] 范功端, 林辉, 罗静, 等.  $\text{ClO}_2$  预氧化高藻水过程中 DOM 三维荧光特征变化分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(6): 1792–1797.
- FAN Gongduan, LIN Hui, LUO Jing, *et al.* Three-dimensional fluorescence analysis of DOM in preoxidation of high algae-laden water by chlorine dioxide [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(6): 1792–1797 (in Chinese).
- [18] 杨斐, 刘宏远, 朱海涛, 等. 强化组合超滤技术处理微污染水源水[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(7): 42–46.
- YANG Fei, LIU Hongyuan, ZHU Haitao, *et al.* Treatment of polluted source water by enhanced combined ultrafiltration technology [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(7): 42–46 (in Chinese).
- [19] CHENG X, WU D, LIANG H, *et al.* Effect of sulfate radical-based oxidation pretreatments for mitigating ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matter [J]. *Water Research*, 2018, 145: 39–49.
- [20] 瞿芳术, 杨枝盟, 周鸿, 等. 高锰酸钾预氧化对高藻水超滤过程中膜污染及锰沉积的影响[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(6): 29–36.
- QU Fangshu, YANG Zhimeng, ZHOU Hong, *et al.* Effect of potassium permanganate preoxidation on membrane fouling and manganese deposition in hyperalginate ultrafiltration [J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(6): 29–36 (in Chinese).
- [21] LAMA S, MUYLAERT K, KARKI T B, *et al.* Flocculation properties of several microalgae and a cyanobacterium species during ferric chloride, chitosan and alkaline flocculation [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220: 464–470.
- [22] WANG L, JIANG J, PANG S Y, *et al.* Oxidation of bisphenol A by nonradical activation of peroxymonosulfate in the presence of amorphous manganese dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 1004–1013.
- [23] OMRAN M, FABRITIUS T, ELMANDY A M, *et al.* XPS and FTIR spectroscopic study on microwave treated high phosphorus iron ore [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 345: 127–140.

作者简介: 王志红(1975–), 女, 江西赣州人, 博士, 教授, 研究方向为微污染水源的藻华预警、应急与控制技术。

E-mail: gdwzhihong@126.com

收稿日期: 2021-08-18

修回日期: 2021-10-09

(编辑: 李德强)