



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202002111

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李腾飞, 张朝晖, 刘芸, 等. MIEX 吸附与 K_2FeO_4 预氧化协同净水效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 74-83.

LI Tengfei, ZHANG Zhaohui, LIU Yun, et al. Synergistic effects of MIEX adsorption and K_2FeO_4 pre-oxidation on water purification[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 74-83.

MIEX 吸附与 K_2FeO_4 预氧化协同净水效果

李腾飞¹, 张朝晖^{1,2,*}, 刘芸¹, 赵斌^{1,2}, 王亮^{1,2}, 师亚威^{1,2}, 马聪^{1,2}, 居帆¹

1. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387

2. 天津工业大学, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387

第一作者: 李腾飞(1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 饮用水处理。E-mail: ltf399406@163.com

*通信作者: 张朝晖(1974—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 饮用水处理等。E-mail: zzh7448@126.com

摘要 针对 K_2FeO_4 和 MIEX 两种备受关注的净水技术, 系统研究了二者在净水性能方面的差异以及可能存在的协同效应, 分别考察了 K_2FeO_4 、MIEX, 以及 K_2FeO_4 -MIEX 联合处理对 DOC 和 UV_{254} 的去除效率; 通过三维荧光光谱、亲疏水性和凝胶色谱分析, 考察了两种技术对不同种类、不同亲疏水性以及不同分子质量有机物的去除规律。结果表明, MIEX 在净水性能上整体都明显优于 K_2FeO_4 , K_2FeO_4 -MIEX 联合处理过程中, K_2FeO_4 预氧化能够促进疏水组分向亲水组分、大分子向小分子转化, 致使二者在去除亲水性和弱疏水性有机物, 腐殖质类和类络氨酸类蛋白质, 以及分子质量为 0.2~1 kDa 有机物几方面都表现出明显的协同效应。联合处理工艺对总有机物和芳香族类有机物的协同去除效应系数分别达到 2.08 和 1.22。以上实验结果表明, K_2FeO_4 预氧化和 MIEX 吸附两种技术耦合在净水方面确实存在很好的协同效应。

关键词 高铁酸钾; 磁性离子交换树脂(MIEX); 协同效应; 天然有机物; 饮用水处理

在饮用水处理工艺中, 超滤(ultrafiltration, UF)技术因其优异的固液分离性能和出水生物安全性, 已成为第三代净水工艺的核心技术^[1-3], 但超滤对有机物的低去除能力使其必须和其他净水技术联合使用才能保证出水水质^[4-6]。吸附和预氧化是应用最广泛的膜前预处理技术^[7-9]。一方面, 在众多吸附剂中, 磁性阴离子交换树脂(magnetic anion exchange resin, MIEX)是近年来为针对水中天然有机物(natural organic matter, NOM)去除而专门开发的一种新型树脂^[10]。MIEX树脂颗粒的粒径约为150~180 μm , 是传统树脂粒径的1/5~1/2倍, 因而具有更大的比表面积和更低的固相传质阻力, 可以提供更多的吸附活性点位^[11]。与水处理中最常用的吸附剂粉末活性炭(powder activated carbon, PAC)相比, MIEX对有机物的去除速率是PAC的40倍, 而且去除的有机物分子质量范围也较PAC更广泛^[12]。已有大量的研究证明, MIEX对NOM、消毒副产物以及离子型污染物都有很好的去除效果^[13-15]。作为一种新兴的吸附净水技术, MIEX正在受到越来越多的关注^[16-17]。另一方面, 在众多的预氧化技术中, 高铁酸盐(FeO_4^{2-})作为一种新型绿色高效氧化剂^[18-19], 集氧化、吸附和絮凝于一体, 能够有效消减水中各类有机污染物^[20-21]。高铁酸盐具有比传统氧化剂更高的氧化电势(在酸性条件下为 $E_0=2.20\text{ V}$, 在碱性条件下为 $E_0=0.72\text{ V}$), 而且没有消毒副产物生成^[22]。同时高

收稿日期: 2020-02-20; 录用日期: 2020-05-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51678408, 51978465); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400506); 天津市自然科学基金重点基金项目(19JCZDJC39800)

铁酸盐还具有微絮凝效应, 其氧化有机物后会在水中形成新生态氢氧化铁胶体, 能够进一步去除水中的颗粒态和胶体态污染物^[23]。目前, 高铁酸盐已被广泛用于污水、废水和给水的净化等领域^[24-27]。

众多周知, 氧化法能够破坏大分子的结构, 进而将其转化为小分子化合物, 吸附则优先去除小分子有机物。因此, 将氧化和吸附耦合作为 UF 的预处理工艺, 可使得两者在净水方面存在较好的协同效果。但是, 高铁酸盐预氧化和 MIEX 吸附在净水方面的性能差异对比, 以及二者耦合是否存在明显的协同净水效应, 还未见有研究报道。基于此, 本研究以地表水模拟微污染水源水, 系统地对比分析了 MIEX 吸附和高铁酸钾 (K_2FeO_4) 预氧化在有机物去除性能方面的差异, 探讨了两者在净水性能方面存在协同效应的可能性, 以期从水质净化角度为 UF 预处理工艺的筛选优化提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用 MIEX 由澳大利亚 ORICA 公司生产并提供, 平均粒径为 $180\ \mu\text{m}$ 。为保持性能, MIEX 在使用前放置在饱和 NaCl 浓盐水中避光保存。每次使用时, 取出适量 MIEX 置于烧杯中, 用超纯水多次清洗至上清液电导率和纯水基本相同后备用^[28]。树脂投加量按充分沉降后的湿体积计算。实验所用 K_2FeO_4 购自天津三江科技有限公司 (纯度为 99%, 主要杂质为 $\text{NaCl} \leq 0.46\%$ 、 $\text{Pb} \leq 0.001\%$ 、 $\text{As} \leq 0.0001\%$ 、水不溶物 $\leq 0.2\%$ 、干燥失重 ($150\ ^\circ\text{C}$) $\leq 1.0\%$)。在本实验中, 高铁酸钾的投加方式为固体粉末投加。

实验中使用的原水来自于天津工业大学泮湖, 使用前将湖水静置 24 h 去除较大颗粒物和表层悬浮物。稀释 1 倍后作为本实验进水, 以模拟微污染水源水。实验进水综合水质特征为: 实验原水的 pH 为 8.31~8.37、浊度为 1.93~1.96 NTU、 UV_{254} 为 $0.1871\sim 0.1900\ \text{cm}^{-1}$ 、DOC 为 $8.51\sim 8.55\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电导率为 $1\ 716\sim 1\ 718\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 SO_4^{2-} 为 $140.2\sim 143.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 实验装置

K_2FeO_4 预氧化实验和 MIEX 吸附实验均在 ZR4-6 型混凝实验搅拌机中进行。搅拌速度为 $100\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 吸附和预氧化时间均为 60 min。反应结束后沉淀 30 min, 取上清液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 再进行水质测定分析。

1.3 分析方法

pH 使用 HACH 2100AN 型测定仪测定; 浊度采用 HACH 2100Q 型便携式浊度检测仪测定; UV_{254} 采用 Agilent Craay60 UV-Vis 紫外分光光度计进行测定; DOC 采用岛津 TOC-Vcph 测定仪进行测定; 有机物分子质量分布采用高效凝胶色谱分析, 使用美国 Waters 公司生产的 Waters 1515-2414 型高效凝胶色谱仪, 检测器为 Waters 2414 示差折光检测器, 标准物质为聚乙二醇。实验进水中亲、疏水 NOM 组分的制备根据沈兆欢^[29]提供的方法进行。

水样的三维荧光光谱 (three-dimensional fluorescence spectrum, 3D-EEM) 分析采用 Perkin Elmer LS50B 型荧光分光光度计 (Perkin Elmer, New Jersey, USA) 在室温 ($25\ ^\circ\text{C}$) 下进行。激发波长 (excitation wavelength, Ex) 为 $200\sim 500\ \text{nm}$, 扫描步长 $5\ \text{nm}$, 发射波长 (emission wavelength, Em) 为 $200\sim 600\ \text{nm}$, 扫描步长为 $1\ \text{nm}$ 。激发和发射单色仪的狭缝宽度均设定为 $5\ \text{nm}$, 扫描速度为 $1\ 200\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用荧光区域整合 (fluorescence regional integration, FRI) 技术对 3D-EEM 光谱数据进行分析。该方法先对 3D-EEM 图像及数据进行分区, 激发-发射荧光光谱响应值矩阵分区与有机物种类对应关系^[30]如表 1 所示。根据每个分区面积占总面积的比例计算每个区域的乘法因子 F_i , 再根据式 (1) 和式 (2) 计算标准化 3D-EEM 区域响应体积 $\phi_{i,n}$, 得出有机物构成情况^[31]。

$$\Phi_i = \sum_{\text{ex}} \sum_{\text{em}} I(\lambda_{\text{ex}}\lambda_{\text{em}}) \Delta\lambda_{\text{ex}} \Delta\lambda_{\text{em}} \quad (1)$$

$$\Phi_{i,j} = F_i \Phi_i \quad (2)$$

式中： $I(\lambda_{\text{ex}}\lambda_{\text{em}})$ 为三维荧光各点响应值总和； F_i 为3D-EEM每个区域的乘法因子； $\Delta\lambda_{\text{em}}$ 为发射光谱扫描步长，nm； $\Delta\lambda_{\text{ex}}$ 为激发光谱扫描步长，nm； $\Phi_{i,j}$ 为3D-EEM区域响应体积。

1.4 协同效应系数

为评价 K_2FeO_4 预氧化和MIEX吸附两者之间的协同效应，采用协同效应系数评估两者对各项指标的协同去除情况，协同效应系数^[32]根据式(3)进行计算。

$$S = \frac{1 - \eta_A - \eta_B - \eta_A \eta_B}{1 - \eta_{AB}} \quad (3)$$

式中： S 为协同效应系数； η_A 为MIEX对有机物的去除率； η_B 为 K_2FeO_4 对有机物的去除率； η_{AB} 为MIEX和 K_2FeO_4 联合对有机物的去除率。当 $S > 1$ 时，表明两者有协同作用。

2 结果与讨论

2.1 MIEX和 K_2FeO_4 净水效果对比分析

1) MIEX和 K_2FeO_4 对有机物总量的去除。图1(a)和图1(b)分别为MIEX和 K_2FeO_4 投加量对DOC和 UV_{254} 去除效果的影响规律，两者的去除率随MIEX和 K_2FeO_4 投加剂量的变化趋势相同。当MIEX的投加量由 $5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $20 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，MIEX对DOC的去除率由17.7%增至50.9%，之后DOC的去除率明显有所减缓。MIEX规律在 UV_{254} 的去除率方面表现更加明显，去除率由 $5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量下的48.7%增至 $20 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量下的71.9%，之后去除率不再有明显变化。当 K_2FeO_4 投加量(以Fe计)由 $4.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $16.92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，DOC的去除率由12.8%增至35.3%， UV_{254} 的去除率由14.4%增至53.0%。此后，DOC和 UV_{254} 的去除率增长幅度均随 K_2FeO_4 投加量的进一步增加而明显减缓。在MIEX和 K_2FeO_4 的实验投加量范围内，MIEX对DOC和 UV_{254} 的去除率均明显高于 K_2FeO_4 预氧化，这说明MIEX对总有机物和芳香族类有机物的去除效果均优于 K_2FeO_4 预氧化工艺。

2) MIEX和 K_2FeO_4 对不太亲疏水组分有机物的去除。图2为MIEX和 K_2FeO_4 预氧化对不同亲

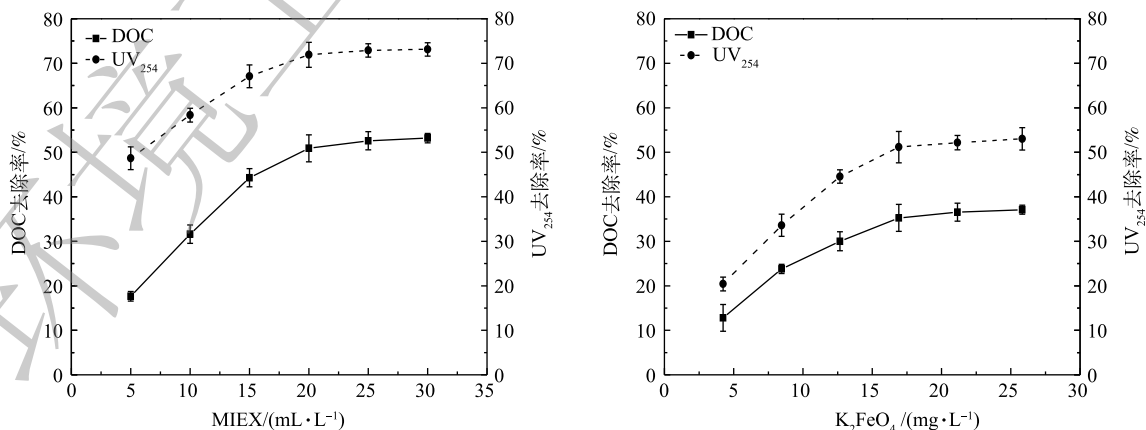


图1 不同剂量MIEX和 K_2FeO_4 对有机物去除效果

Fig. 1 Removal of organic matters by MIEX adsorption and K_2FeO_4 oxidation at different dosages

表1 激发-发射荧光光谱响应值矩阵分区与有机物种类对应关系

Table 1 Corresponding relationship between the matrix partition of excitation-emission fluorescence spectra response values and the types of organic matters

区域	Em/nm	Ex/nm	有机物类别
I	250~325	200~250	类酪氨酸类蛋白质
II	325~380	200~250	类色氨酸类蛋白质
III	380~500	200~250	类富里酸
IV	250~380	250~400	可溶微生物代谢产物
V	380~500	250~400	类腐殖酸

疏水组分有机物的去除效果。需要特别指出的是, 基于图 1 所得到的实验结果, 在图 2 及后续实验中, K_2FeO_4 和 MIEX 的投加量分别设定在 $16.92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在本实验中, 通过树脂分级制备方法将原水中 NOM 组分分成疏水酸性组分 (HoA)、疏水碱性组分 (HoB)、疏水中性组分 (HoN)、弱疏水组分 (WHo) 和亲水性组分 (HiM), 原水中总疏水总分 (THo) 是各疏水组分含量之和。对比 MIEX 吸附和 K_2FeO_4 预氧化对这些组分的去除率可以发现, MIEX 吸附对每种单一疏水组分和疏水性 NOM 总量 (THo) 的去除率均相差不大, 为 44.9%~51.6%, 但对亲水性组分的去除率明显高于疏水性组分, 去除率可高达 76.9%。相比之下, K_2FeO_4 预氧化只对疏水酸性和疏水碱性组分的去除率较高, 去除率分别为 47.3% 和 50.5%, 与 MIEX 的去除率相差不大, 对疏水酸性组分的去除率甚至略高于 MIEX。但 K_2FeO_4 预氧化对疏水中性组分的去除率仅为 27.5%, 对弱疏水组分几乎没有去除 (去除率仅为 7.8%), 这些均远远弱于 MIEX 的去除效果。 K_2FeO_4 预氧化对亲水性组分不但没有去除, 预氧化出水中亲水性组分反而增加了 21.5%, 同时考虑到预氧化对总 NOM 的去除率为 33.8%, 这再次证实了预氧化能够促使某些疏水性 NOM 组分向亲水性 NOM 转化^[33]。

3) MIEX 和 K_2FeO_4 对不同种类有机物的去除效果分析。采用 3D-EEM 荧光光谱考察了 MIEX 吸附和 K_2FeO_4 预氧化对水中不同类型有机物的去除效果。图 3 为三维荧光光谱分区及 FRI 分析结果。图 3(a) 为原水的三维荧光光谱, 图 3(b) 和图 3(c) 分别为 MIEX 吸附和 K_2FeO_4 预氧化出水的三维荧光光谱。原水在经过上述 2 种预处理后, 各组分有机物的荧光强度均有显著降低, 其中, MIEX 吸附对各组分有机物的消减幅度比 K_2FeO_4 预氧化更加明显。通过对三维荧光光谱进行荧光区域整合分析可以看出, 原水中 5 种有机物质所占比例分别为类酪氨酸类蛋白质 (I) 6.30%、类色氨酸类蛋白质 (II) 8.56%、类富里酸 (III) 19.08%、可溶微生物代谢产物 (IV) 33.51% 和类腐殖酸 (V) 32.55%。显然原水中 IV 和 V 类有机物占据主要成分, 总占比为 66.06%。MIEX 对 I 和 IV 类有机物去除率较低, 仅为 20.0% 和 26.2%; 但对 II、III 和 V 类有机物的去除率均较高, 分别为 52.5%、54.0% 和 56.7%。 K_2FeO_4 对 I、IV 和 V 类有机物的去除率均较低, 去除率分别为 16.6%、14.4% 和 17.7%; 对 II 类去除率较高, 为 46.2%, 其次为 III 类物质, 去除率为 39.3%。上述结果表明, MIEX 对水中的 II、III、V 类有机物有着较高的去除率, 而 K_2FeO_4 优先去除水中 II 类有机物。两者对 III 类物质均有较高的去除率, 但对 I 类物质的去除率均较低。

4) MIEX 和 K_2FeO_4 对不同相对分子质量有机物的去除效果。对实验原水进行高效凝胶色谱分析发现, 原水中有机物主要是中、小分子质量的有机物, 其主要集中在 10~15、1.7~2.7 和 0.2~1 kDa (图 4)。通过对这 3 个分子质量区间对应的峰面积进行积分计算可知, MIEX 对这 3 个分子质量的有机物均有很好的吸附和去除, 由分子质量由高到低的 3 个峰所对应的去除率依次为 60.7%、65.7%、74.9%。显然, MIEX 对分子质量为 0.2~1 kDa 有机物的去除率最高, 这与 YU 等^[7]的研究结论是一致的。

K_2FeO_4 预氧化对 3 个分子质量有机物的去除率由分子质量由高到低依次为 31.3%、74.4% 和 34.8%。从去除率来看, K_2FeO_4 预氧化对分子质量为 1.7~2.7 kDa 有机物的去除率最高, 优于 MIEX。对 10~15 kDa 有机物去除能力弱于 MIEX。理论上, K_2FeO_4 预氧化对分子质量为 10~15 kDa

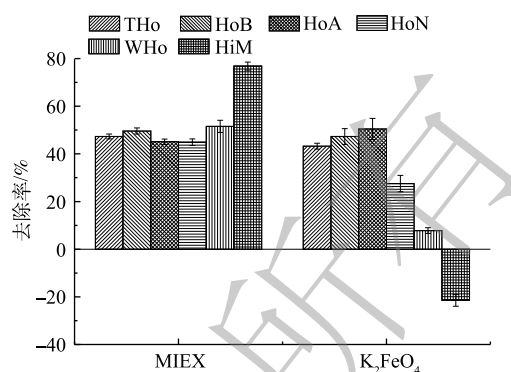


图 2 MIEX 和 K_2FeO_4 对亲疏水组分去除效果

Fig. 2 Removal of hydrophilic and hydrophobic components by MIEX adsorption or K_2FeO_4 oxidation

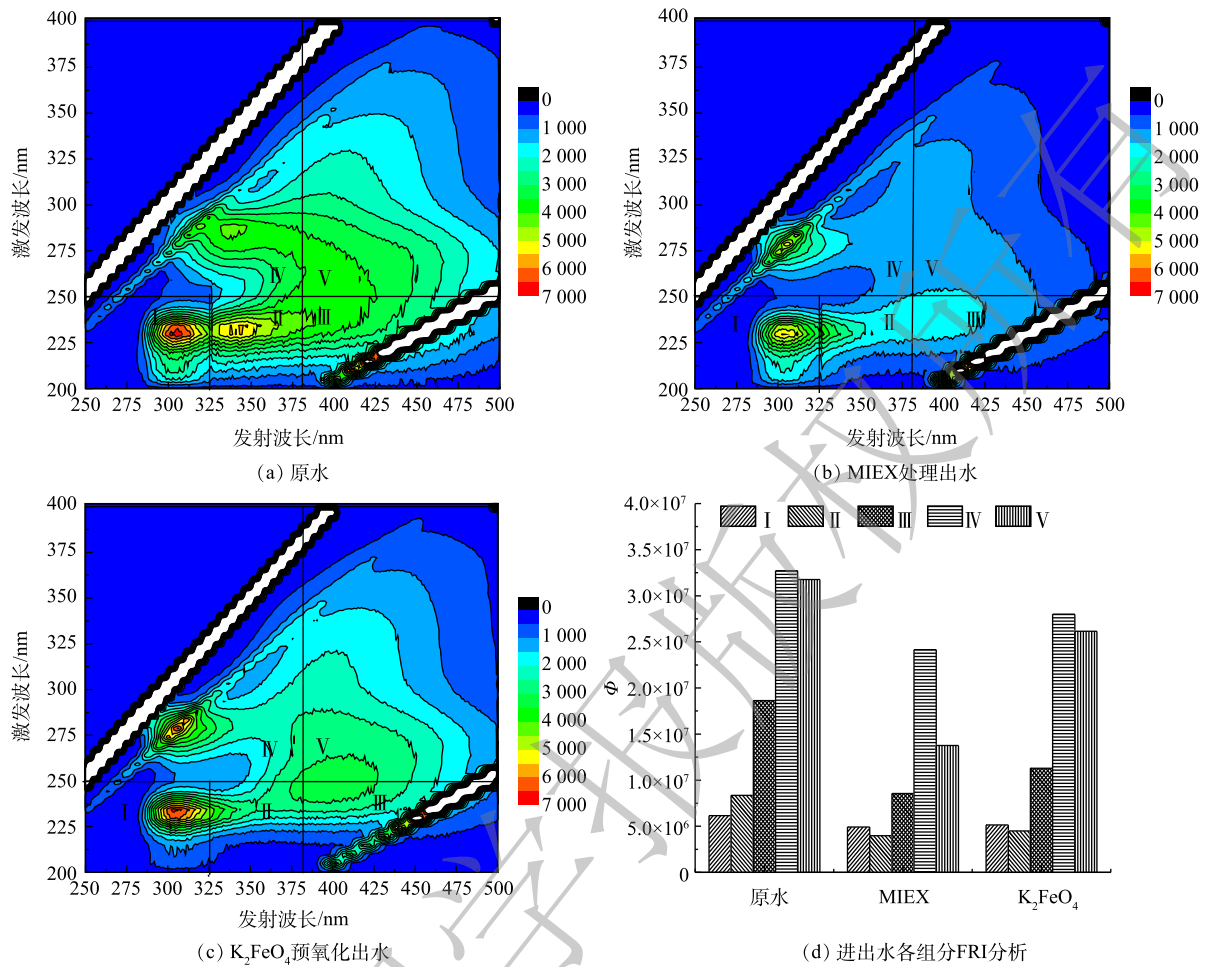


图3 三维荧光光谱分区及 FRI 分析

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra and FRI analysis

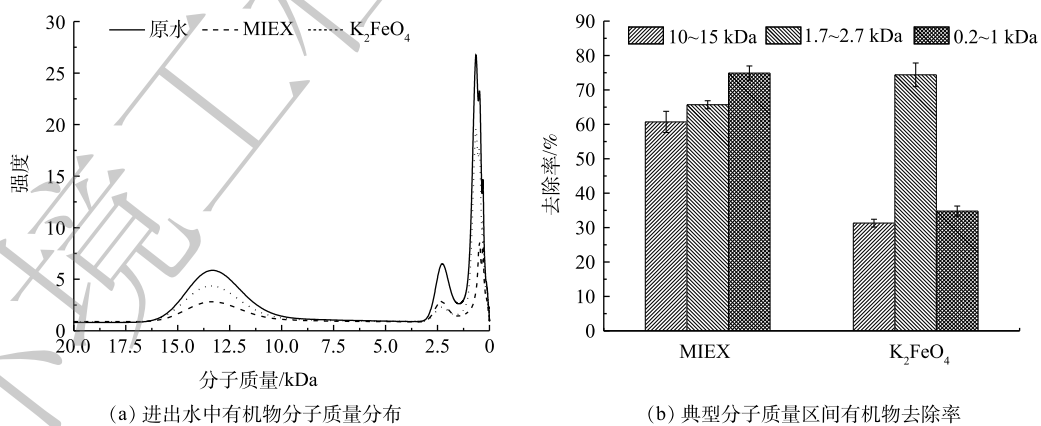


图4 水中有机物分子质量分布

Fig. 4 Molecular weight distribution of organic matters in water

有机物的去除率应该优于1.7~2.7 kDa的有机物，但测定结果却表明，预氧化对这一小分子有机物的去除率很低，这应该是因为高铁酸钾对更高分子质量的有机物去除并没有达到完全矿化，而是将大分子有机物氧化分解成小分子有机物，最终导致预氧化出水小分子有机物的去除率并不高^[34]。

2.2 K_2FeO_4 和 MIEX 的协同净水效果

1) K_2FeO_4 和 MIEX 在有机物总量去除方面的协同效应分析。在对比了 K_2FeO_4 预氧化和 MIEX 吸附净水效果的差异之后, 实验进一步分析了 K_2FeO_4 预氧化耦合 MIEX 吸附在净水性能方面的协同效应。图 5 反映了两者在有机物总量去除方面的协同效应。 K_2FeO_4 -MIEX 联合处理对 DOC 的去除率可达 84.7%, 比单独 MIEX 吸附提高了 33.8%, 比单独 K_2FeO_4 预氧化提高了 49.4%, 两者对 DOC 去除的协同系数为 2.08, 这说明两者在有机物总量消减方面具有显著的协同去除效应。在对芳香族化合物 (UV_{254}) 的去除方面, K_2FeO_4 -MIEX 联合处理对 UV_{254} 的去除率为 89.2%, 比单独 MIEX 提高了 17.3%, 比单独 K_2FeO_4 预氧化提高了 36.2%, 两者对 UV_{254} 去除的协同系数为 1.22, 也表现出一定的协同去除效应。

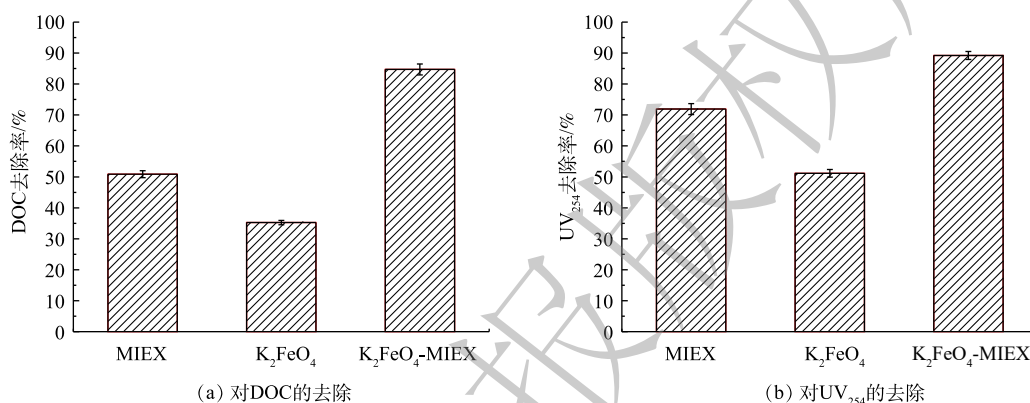


图 5 MIEX 和 K_2FeO_4 对有机物去除效果

Fig. 5 Removal of organic matters by MIEX adsorption and K_2FeO_4 oxidation

2) K_2FeO_4 和 MIEX 在亲疏水组分去除方面的协同性。图 6 反映了 K_2FeO_4 -MIEX 联合预处理对水中亲疏水有机物组分的协同去除率。经过 K_2FeO_4 预氧化协同 MIEX 吸附处理以后, 对每一种单一疏水组分、总疏水性有机物以及亲水性有机物的去除效果均有明显的提升, 最明显的是对亲水性有机物的去除效果。联合处理去除率为 87.6%, 比单独 MIEX 吸附提高 11.1%, 比单独 K_2FeO_4 预氧化提高 109.1%, 对应的协同效应系数高达 2.34。这是因为 MIEX 对亲水组分的去除率明显高于对疏水组分的去除率, 而 K_2FeO_4 预氧化则能促使一部分疏水组分转化为亲水组分 (图 2), 更有利于 MIEX 的吸附去除。此外, 联合预处理对弱疏水性有机物也表现出一定的协同去除效应, 对应的协同效应系数为 1.30, 这可能是 K_2FeO_4 预氧化促使一部分疏水性组分向弱疏水性组分转化, 而 MIEX 对弱疏水性组分的去除率又远高于 K_2FeO_4 的结果。

3) K_2FeO_4 和 MIEX 在不同种类有机物去除方面的协同性。如图 7 所示, 三维荧光光谱分析结果表明, K_2FeO_4 -MIEX 联合处理对五类有机物质的去除效果都较单独处理有一定改善, 其中是对原水中主要成分 V 类有机物的联合去除率改善最为明显, 联合去除率高达 77.3%, 比单独 MIEX 吸附提高 20.6%, 比单独 K_2FeO_4 预氧化提高 59.6%, 对应的协同效应系数高达 1.57。其次, 联合预处理对 MIEX 和 K_2FeO_4 都不擅长去除的 I 类有机物也表现出一定的协同去除效应, 协同效应系数为 1.29。MIEX 和 K_2FeO_4 对 V 类和 I 类有机物都表现出协同去除效应的原因可能有 2 点。一方面, 类腐殖质和类酪氨酸类蛋白质都属于大分子质量有机物, MIEX 对中小分子质量有机物去除率较高, 但对大分子质量有机物去除率较差^[7]; 而 K_2FeO_4 预氧化可以把大分子质量有机物分解成为小分子质量的有机物, 但很难完全矿化, 所以去除率并不高^[35]; 但将两者联合时, K_2FeO_4 可以先通过预氧化将这些大分子质量物质分解为中小分子质量的化合物, 然后其再被 MIEX 吸附去除, 所以联合预处理的效果较 2 种单独预处理方法均有明显改善。另一方面, K_2FeO_4 预氧化的副产物会产生

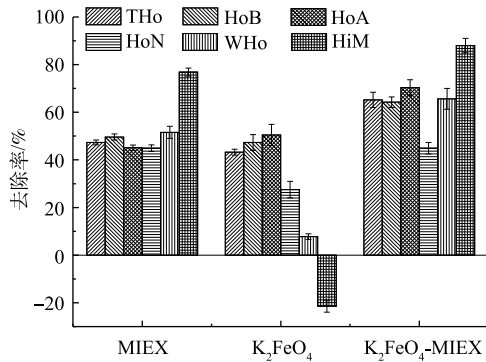


图6 MIEX和 K_2FeO_4 对亲疏水组分协同去除效果

Fig. 6 Synergistic removals of hydrophilic and hydrophobic components by MIEX and K_2FeO_4

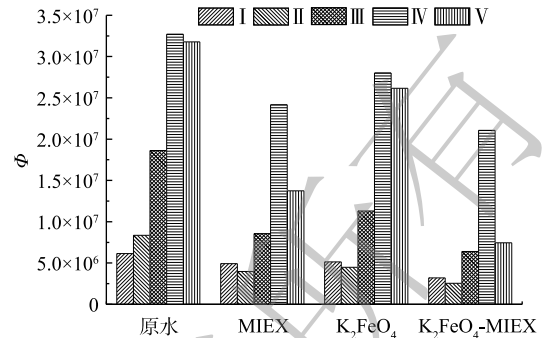


图7 K_2FeO_4 -MIEX出水FRI分析

Fig. 7 FRI analysis of effluent after K_2FeO_4 -MIEX treatment

氢氧化铁，有微絮凝效应，但形成的絮体尺度很小，扫捕能力较弱^[23]。当预氧化出水进入膜反应器与MIEX混合后，氢氧化铁微絮凝体在MIEX的微磁场作用下会发生磁絮凝效应，矾花尺度明显变大，这会使絮凝体对大分子物质的扫捕沉淀效果进一步加强^[36]。

4) K_2FeO_4 和MIEX对不同分子质量有机物的协同去除效应。图8反映了 K_2FeO_4 和MIEX联合预处理对不同分子质量有机物的去除效果。联合预处理对3个分子质量的有机物均较单独预处理有明显提高，联合去除率随分子质量由高到低依次达到了72.0%、90.2%和86.2%。协同效应结果表明， K_2FeO_4 和MIEX在去除分子质量为0.2~1 kDa有机物时表现出了明显的协同效应，对应的协同效应系数为1.20。根据图4的结果可知， K_2FeO_4 预氧化将大分子质量有机物转化为0.2~1 kDa的小分子有机物，而MIEX对分子质量0.2~1 kDa的有机物的去除效率最高，因此， K_2FeO_4 和MIEX对这一分子质量的有机物表现出较好的协同效应。本实验所用原水中分子质量高于15 kDa的有机物几乎没有，进水中有机物分子质量分布整体偏低，这致使 K_2FeO_4 预氧化将大分子质量有机物转化为中小分子质量有机物的效果不是特别明显，导致 K_2FeO_4 和MIEX之间的协同效应系数比预期偏低，但这种协同去除效应的存在是毋庸置疑的。

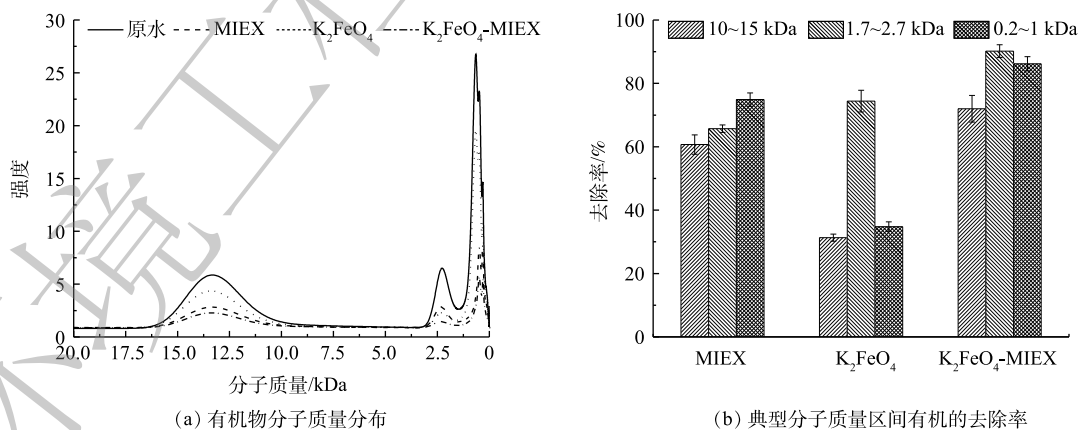


图8 K_2FeO_4 -MIEX处理前后水中有机物分子质量分布

Fig. 8 Molecular weight distribution of organic matters before and after K_2FeO_4 -MIEX treatment

3 结论

1) 在微污染水源水净化实验中，MIEX吸附工艺对总有机物和芳香族类有机物的去除效果均好于 K_2FeO_4 预氧化工艺， K_2FeO_4 -MIEX联合处理工艺效果较单独MIEX吸附工艺提高了33.8%，较单

独 K_2FeO_4 预氧化工艺提高了 49.4%，两种工艺在有机物总体去除方面表现出很好的协同效应。

2) K_2FeO_4 -MIEX 联合处理工艺对类色氨酸类蛋白质有机物的去除效果均较单独处理有明显改善，其中，对腐殖酸类有机物的协同去除效果最为明显，协同去除效应系数高达 1.57。此外，二者在类酪氨酸类蛋白质的去除方面也表现出较好的协同去除能力，在一定程度上弥补了两种单独工艺对类酪氨酸类蛋白质去除能力较弱的缺陷。

3) K_2FeO_4 预氧化工艺对疏水酸性和疏水碱性组分的去除率较高，同时增加了出水中的亲水性有机物含量；MIEX 吸附工艺对亲水性组分的去除率明显高于疏水性组分，这使得 K_2FeO_4 -MIEX 联合预处理工艺对亲水组分去除具有显著的协同效应，协同去除系数高达 2.34。此外，二者在弱疏水性有机物的去除方面也有一定的协同去除效应，对应的协同效应系数为 1.30。

4) 凝胶色谱结果表明，MIEX 吸附工艺对小分子质量的有机物去除率最高， K_2FeO_4 预氧化工艺在有效去除中等分子质量有机物的同时，又促进了原水中大分子质量有机物向小分子质量有机物的转化，使得 K_2FeO_4 -MIEX 联合预处理工艺对分子质量为 0.2~1 kDa 的有机物表现出明显的协同去除效应。

参 考 文 献

- [1] YU W, YANG Y, GRAHAM N. Evaluation of ferrate as a coagulant aid/oxidant pretreatment for mitigating submerged ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 234-242.
- [2] WANG W Q, WA Y C, ZHANG X F, et al. Whey protein membrane processing methods and membrane fouling mechanism analysis[J]. *Food Chemistry*, 2019, 289: 468-481.
- [3] DHARUPANEEDI S P, NATARAJ S K, NADAGOUDA M, et al. Membrane-based separation of potential emerging pollutants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 850-866.
- [4] ARHIN S G, BANADDA N, KOMAKECH A J, et al. Application of hybrid coagulation-ultrafiltration for decentralized drinking water treatment: Impact on flux water quality and costs[J]. *Water Science and Technology Water Supply*, 2019, 19(7): 2163-2171.
- [5] TABATABAI S, SCHIPPERS J C, KENNEDY M D. Effect of coagulation on fouling potential and removal of algal organic matter in ultrafiltration pretreatment to seawater reverse osmosis[J]. *Water Research*, 2014, 59: 283-294.
- [6] BODZEK M. Membrane separation techniques removal of inorganic and organic admixtures and impurities from water environment: Review[J]. *Archives of Environmental Protection*, 2019, 45(4): 4-19.
- [7] YU W Z, LIU M J, GRAHAM N J D. Combining magnetic ion exchange media and microsand before coagulation as pretreatment for submerged ultrafiltration: Biopolymers and small molecular weight organic matter[J]. *American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(22): 18566-18573.
- [8] XING J, WANG H, CHENG X, et al. Application of low-dosage UV/chlorine pre-oxidation for mitigating ultrafiltration (UF) membrane fouling in natural surface water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 62-70.
- [9] GUO J, SHI J, WANG K L. The effect of pre-ozonation on UF membrane fouling by the size fractionated sewage effluent[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 87: 91-100.
- [10] GIBRRT O, PANGES N, BERNAT X, et al. Removal of dissolved organic carbon and bromide by a hybrid MIEX-ultrafiltration system: Insight into the behaviour of organic fractions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 59-67.
- [11] LEVCHUK I, RUEDA MARQUEZ J J, SILLANPAA M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 90-104.

- [12] 杨晓明, 张朝晖, 王亮, 等. MIEX和PAC对微污染水源水的水质净化效果比较[J]. 化工学报, 2016, 67(4): 1505-1511.
- [13] RITSON J P, GRAHAM N J D, TEMPLETON M R, et al. The impact of climate change on the treatability of dissolved organic matter (DOM) in upland water supplies: A UK perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473: 714-730.
- [14] YANG Y, DING Q, YANG M, et al. Magnetic ion exchange resin for effective removal of perfluorooctanoate from water: Study of a response surface methodology and adsorption performances[J]. *Environment Science Pollution Research International*, 2018, 25(29): 29267-29278.
- [15] AFTAB B, HUR J. Unraveling complex removal behavior of landfill leachate upon the treatments of Fenton oxidation and MIEX((R)) via two-dimensional correlation size exclusion chromatography (2D-CoSEC)[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2019, 362: 36-44.
- [16] CHEN Y Y, XU W Y, ZHU H J, et al. Effect of turbidity on micropollutant removal and membrane fouling by MIEX/ultrafiltration hybrid process[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 488-498.
- [17] IMBROGNO A, BISCARRAT J, SCHAFER A I. Estradiol uptake in a combined magnetic ion exchange-ultrafiltration (MIEX-UF) process during water treatment[J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2017, 23(2): 328-337.
- [18] GOODWILL J E, JIANG Y, RECKHOW D A, et al. Characterization of particles from ferrate preoxidation[J]. *Environment Science Technology*, 2015, 49(8): 4955-4962.
- [19] CHEN G, LAM W W Y, LO P K, et al. Mechanism of water oxidation by Ferrate(VI) at pH 7-9[J]. *Chemistry- A European Journal*, 2018, 24(70): 18735-18742.
- [20] ZHENG L, DENG Y. Settleability and characteristics of ferrate(VI)-induced particles in advanced wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2016, 93: 172-178.
- [21] VIRENDER K, SHARMA S K M, NASRI N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI)[Fe(VI)O_4^{2-}][J]. *Environment Science & Technology*, 2006, 40(23): 6.
- [22] KOZIK V, BARBUSINSKI K, THOMAS M, et al. Taguchi method and response surface methodology in the treatment of highly contaminated tannery wastewater using commercial potassium ferrate[J]. *Materials*, 2019, 12(22).
- [23] YUX W, LICHT S. Recent advances in synthesis and analysis of Fe(VI) cathodes: Solution phase and solid-state Fe(VI) syntheses, reversible thin-film Fe(VI) synthesis, coating-stabilized Fe(VI) synthesis, and Fe(VI) analytical methodologies[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12(12): 1523-1540.
- [24] RAI P K, LEE J, KAILASA S K, et al. A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater[J]. *Environment Research*, 2018, 160: 420-448.
- [25] WU J Z, CAI Y M, ZHANG M Q, et al. Enhancing oxidative capability of ferrate(VI) for oxidative destruction of phenol in water through intercalation of ferrate(VI) into layered double hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 171: 48-56.
- [26] DRZEWICZ P, DROBNIĘWSKA A, SIKORSKA K, et al. Analytical and ecotoxicological studies on degradation of fluoxetine and fluvoxamine by potassium ferrate[J]. *Environment Technology*, 2019, 40(25): 3265-3275.
- [27] WANG X S, LIU Y L, HUANG Z S, et al. Rapid oxidation of iodide and hypoiodous acid with ferrate and no formation of iodoform and monoiodoacetic acid in the ferrate/I-/HA system[J]. *Water Research*, 2018, 144: 592-602.
- [28] JUTAPORN P, LAOLERTWORAKUL W, ARMSTRONG M D, et al. Fluorescence spectroscopy for assessing trihalomethane precursors removal by MIEX resin[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(5): 820-832.
- [29] 沈兆欢. 磁性离子交换树脂与混凝沉淀组合对有机物去除特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [30] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify

- spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 10.
- [31] HE X S, XI B D, WEI Z M, et al. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 293-299.
- [32] HOSSEINI M, MERTENS S F L, ARSHADI M R. Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(7): 1473-1489.
- [33] ZHANG H, QU J H, LIU H J. Effect of chlorination and ozone pre-oxidation on the photobacteria acute toxicity for dissolved organic matter from sewage treatment plants[J]. *Science China-Chemistry*, 2010, 53(11): 2394-2398.
- [34] LIN P F, ZHANG X J, WANG J, et al. Comparison of different combined treatment processes to address the source water with high concentration of natural organic matter during snowmelt period[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 27: 51-58.
- [35] SONG Y, DENG Y, JUNG C. Mitigation and degradation of natural organic matters (NOMs) during ferrate(VI) application for drinking water treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 145-153.
- [36] TIRAFERRI A, KANG Y, GIANNELIS E P, et al. Superhydrophilic thin-film composite forward osmosis membranes for organic fouling control: Fouling behavior and antifouling mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11135-11144.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Synergistic effects of MIEX adsorption and K_2FeO_4 pre-oxidation on water purification

LI Tengfei¹, ZHANG Zhaohui^{1,2,*}, LIU Yun¹, ZHAO Bin^{1,2}, WANG Liang^{1,2}, SHI Yawei^{1,2}, MA Cong^{1,2}, JU Fan¹

1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China

2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China

*Corresponding author, E-mail: zzh7448@126.com

Abstract In this study, for the two concerned water purification technologies: K_2FeO_4 pre-oxidation and MIEX adsorption, their difference and possible synergistic effects of water purification were systematically explored. The removal efficiencies of DOC and UV_{254} by K_2FeO_4 pre-oxidation, MIEX adsorption and the combined process of K_2FeO_4 -MIEX were investigated, respectively. Through three-dimensional fluorescence spectrum, hydrophilicity and hydrophobicity, and gel chromatography analysis, the removal of organics with different species, hydrophilic and hydrophobic properties and molecular scales were studied. The results showed that on the whole, the water purification performance of MIEX adsorption was significantly better than K_2FeO_4 pre-oxidation. During the combined treatment of K_2FeO_4 -MIEX, K_2FeO_4 pre-oxidation could promote the conversion of hydrophobic components to hydrophilic ones, macro-molecules to micro-molecules. As a result, K_2FeO_4 and MIEX showed significant synergistic effects on removing hydrophilic and weakly hydrophobic components, humic-like substances and tyrosine-like proteins, and organic matters with a molecular weight range of 0.2 to 1 kDa. The synergistic coefficients of the combined process on removing total organic matters and aromatic organic matters were 2.08 and 1.22, respectively. These experimental results showed that the coupling of K_2FeO_4 pre-oxidation and MIEX adsorption does have a good synergistic effect on water purification.

Keywords K_2FeO_4 ; magnetic anion exchange resin (MIEX); synergetic effects; natural organic matters; drinking water treatment