

净水技术前沿与热点综述

白毛毛, 王洪波, 陈飞勇, 等. 饮用水中天然有机物去除技术的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(2):5-13, 38.

BAI M M, WANG H B, CHEN F Y, et al. Research progress of removal technology for natural organic matters in drinking water[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(2):5-13, 38.

饮用水中天然有机物去除技术的研究进展

白毛毛¹, 王洪波^{1,2,*}, 陈飞勇², 王一凡¹, 李文轩¹

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 山东建筑大学资源与环境创新研究院, 山东济南 250101)

摘要 水中存在的天然有机物(NOM)在饮用水处理过程中不仅会增加消毒副产物(DBPs)的数量,影响后续工艺处理,还会和水中其他物质结合生成毒性更强的物质(有机金属络合物),严重危害人类身体健康。因此,研究NOM的去除对水质安全意义重大。文中介绍了NOM的种类及其危害,根据国内外去除NOM技术的现状,综述了混凝、吸附、高级氧化、膜处理和离子交换等技术去除NOM的效果及机理,重点阐述了以混凝为核心单元的耦合工艺对NOM去除的研究进展,分析了各种耦合工艺的优势与局限性,并对今后混凝技术的研究方向进行了展望。

关键词 天然有机物 消毒副产物 混凝 高级氧化工艺 离子交换

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)02-0005-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.02.002

Research Progress of Removal Technology for Natural Organic Matters in Drinking Water

BAI Maomao¹, WANG Hongbo^{1,2,*}, CHEN Feiyong², WANG Yifan¹, LI Wenxuan¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. Resources and Environment Innovation Institute, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract In the process of drinking water treatment, natural organic matter (NOM) in water will not only increase the number of disinfection by-products (DBPs) and affect subsequent process treatment, but also combine with other substances in water to form more toxic substances (organometallic complexes), which seriously endanger human health. Therefore, the study on the removal of NOM is of great significance to water quality safety. This paper introduces the kinds of NOM and its harmful to consumers. And it summarizes the effect and mechanism of NOM removal by coagulation, adsorption, advanced oxidation, membrane treatment and ion exchange according to the research status of NOM removal technology at home and abroad. And it focuses on the research progress of NOM removal by coupling process with coagulation as the core unit, the advantages and limitations of various coupling processes are analyzed, the research direction of coagulation technology in the future is prospected.

Keywords natural organic matter (NOM) disinfection by-products (DBPs) coagulation advanced oxidation processes (AOPs) ion exchange

天然有机物(NOM)是地表水和地下水中常见

有机物的复杂基质,是不同的水文、生物和地质条件相互作用的结果。一般而言,NOM可以在水源内通过藻类和微生物的活动产生,也可以通过流域内水的运动将陆地生物分解时产生的物质带入水体后产生。根据近些年来的文献^[1-5]报道对NOM的种类进行了研究,研究情况如表1所示。

由表1可知,NOM存在时会改变饮用水的感官

[收稿日期] 2021-10-11

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07501-003)

[作者简介] 白毛毛(1997—),硕士,研究方向为水处理技术,E-mail:694968383@qq.com。

[通信作者] 王洪波,博士,教授,E-mail:wanghongbo@sdjzu.edu.cn。

表 1 NOM 的种类
 Tab. 1 Types of NOM

种类	疏水性物质	亲水性物质	参考文献
酸	腐植酸和富里酸、高分子量烷基一元羧酸和二元羧酸、1-环芳香羧酸和 2-环芳香羧酸、1-环酚类和 2-环酚类	羟基酸、糖、磺酸、低分子量烷基一元羧酸、二元羧酸	[1-5]
基本成分	蛋白质、芳香胺、高分子量烷基胺、1-环芳香化合物和 2-环芳香化合物(吡啶类除外)	嘌呤、嘧啶、低分子量烷基胺吡啶、两性蛋白质材料(即脂肪族氨基酸、氨基糖、< C9 脂肪胺、肽和蛋白质)	[2-5]
中性物质	烃、醛、高分子量甲基酮和烷基醇、醚、呋喃、吡咯、> C9 脂族羧酸和胺、> 3 环芳族羧酸	多糖、低分子量烷醇、< C5 脂肪醇、中性多官能醇、短链脂肪胺、酰胺、醛、酮、酯、环状酰胺、多糖和碳水化合物	[2-5]

特性(颜色、味道和气味),从而对饮用水水质造成影响。更重要的是,NOM 还可以作为有毒有机污染物和无机污染物的载体,如杀虫剂和放射性核素^[6-7]。此外,NOM 主要由腐植酸和黄腐酸组成,它们往往会与重金属形成较强的络合物,导致有机金属络合物的形成,从而提高毒性^[8]。

另外,NOM 还会导致消毒副产物(DBPs)的形成^[9],包括三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAs)、卤乙腈(HANS)、卤酮和三氯硝基甲烷等脂肪族卤代 DBPs^[10],以及大量芳香族卤代 DBPs^[11]。研究^[12]表明,这些芳香族卤代 DBPs 通常表现出比脂肪族卤代 DBPs 更强的毒性。

因此,在这种情况下,从饮用水中去除 NOM 正成为一项具有挑战性的任务,需要应用可靠和高效的水处理技术来处理饮用水中的 NOM。

去除水中 NOM 的技术主要有混凝、吸附等。目前对这些去除技术的研究都取得了巨大的成果,所以本文对近些年的研究成果进行归纳和总结,综述了这些技术的机理和效果,帮助读者更深入地了解 NOM 的去除技术。

1 NOM 去除技术的研究进展

1.1 混凝

混凝是常规饮用水处理中用于减少 NOM 的常见单元过程。通过添加化学药剂从而降低胶体双电子层的排斥电位,并产生微粒,这些微粒在絮凝过程中相互碰撞,形成较大的絮体,最终去除污染物^[13]。

混凝通常是两个阶段:第一阶段是凝聚阶段,在这一阶段,通过减少颗粒之间的排斥力来诱发失稳;第二阶段是絮凝阶段,颗粒相互聚集形成更大的絮体。颗粒间聚集程度取决于凝聚阶段达到的失稳程度(颗粒之间存在排斥力大小)和颗粒之间的碰撞率^[14]。混凝去除有机物的机理主要有 3 个:(1)带正电的金属离子和带负电的胶体发生电中和,从而

脱稳凝聚;(2)金属离子与有机分子形成不溶性沉淀物;(3)有机物吸附在絮体表面。

通过对以上机理的研究,发现混凝可以有效地去除具有较高负电荷、分子量的疏水性 NOM,但对于中性、较低分子量的亲水性 NOM 去除率很低^[15]。

影响混凝去除 NOM 效果的因素主要有溶液 pH、混凝剂种类和投加量^[16]。其中,pH 的变化将会极大地影响 NOM 的性质,溶液的 pH 降低时,NOM 上的电荷数将会减少,从而变得较难溶于水。同时,电中和也是混凝的主要机理,NOM 上的电荷数减少时,混凝剂中的阳离子和聚电解质与 NOM 的结合概率降低,从而造成混凝效率下降。在实际工程中,为了获得最大的混凝效率,必须要清楚各种混凝剂的有效 pH 范围,例如,铁盐混凝剂最有效的 pH 值在 4.5~6.0,而铝盐混凝剂在 pH 值为 5.0~6.5 时表现最好^[17]。研究人员^[18]发现有些金属混凝剂会在水中形成羟基络合物从而释放质子降低溶液的 pH,所以在某些情况下会添加 CaCO₃ 来适度调节 pH,提高混凝效率。

常规的水处理工艺对 NOM 的去除率只有 10%~50%^[19],而强化混凝对 NOM 的去除率可以达到 26%~80%^[20]。因此,需要开发强化混凝^[21]。强化混凝指的是使用更多(过量)混凝剂,以及改变 pH、添加化学物质的顺序或使用双重混凝剂来提高 NOM 的去除率^[22]。

近几年来,研究发现与单一混凝处理相比,由无机混凝剂和有机聚电解质组成的双重混凝系统可以更有效地去除溶解性有机碳(DOC)、浑浊度和 NOM。表 2 对近几年双重混凝剂在不同条件下的应用及去除效果进行了对比^[23-26]。

1.2 吸附

吸附是一个传质过程,包括物质在两相界面(如液-液、气-液、气-固或液-固界面)的积累^[27]。目

表2 无机混凝剂和有机聚电解质组成的双重混凝系统去除 NOM
Tab. 2 NOM Removal by Dual Coagulation System of Inorganic Coagulant and Organic Polyelectrolyte

混凝剂	投加量	NOM 质量浓度	NOM 去除率	参考文献
四氯化钛-二甲基二烯丙基氯化铵	0.5、0.3 mg/L	10 mg/L 的腐植酸	去除了 42% 的 DOC	[23]
硫酸铝-阳离子聚酰胺	7、8 mg/L	[DOC]=4.8~5.334 mg/L	在 pH 值为 6 的条件下去除了 42% 的 DOC	[24]
聚合硫酸钛-聚丙烯酰胺	38、1 mg/L	[DOC]=(4.70±0.05)mg/L	DOC 去除率大于 60%	[25]
聚合氯化铝-二甲基二烯丙基氯化铵	3、0.5 mg/L	10 mg/L 的腐植酸	腐植酸去除率在 90%~95%	[26]

注:投加量为两种混凝剂分别的投加量。

前,最受欢迎和应用最广泛的水处理吸附剂之一就是活性炭。

活性炭由原料脱水、炭化后活化而成,具有高比表面积、大孔隙率、良好的内部孔结构以及各种官能团。根据活性炭结构特异性对其吸附机理有以下几种推测:(1)通过芳香族物种的 π 电子与碳基面的 π 电子相互作用来吸附有机化合物;(2)吸附分子和活性炭的羰基之间形成复合物从而去除有机化合物;(3)有机溶质在炭表面氧化物上形成氢键从而吸附去除有机化合物^[28]。还有其他研究人员^[29]认为可能是这 3 种机理共同作用的结果,这也解释了为什么活性炭比其他吸附剂去除 NOM 的效果更好。

颗粒活性炭(GAC)吸附是去除 NOM 和其他多种水生污染物的最佳技术之一。 O_3 氧化后 GAC 对 NOM 的吸附量是平时的 2 倍,这是因为 O_3 氧化后降低了 NOM 的分子量,NOM 的小分子与中分子的物质都可以被有效吸收^[30]。研究人员^[31]发现以不同基质烧制的 GAC 对 NOM 的去除效果也不同,例如椰子壳基 GAC(GAC-A)、烟煤基 GAC(GAC-F),经过试验测定发现 GAC-F 的吸附容量达到了 27.6 mg DOC/(g GAC),而 GAC-A 吸附容量只有 2.21 mg DOC/(g GAC)。

纳米颗粒是一种很有前途的净水吸附剂。Wang 等^[32]研究发现,在 pH 值在 3~5 时使用炭黑吸附去除 NOM 的效率可以达到 60% 以上,但在 pH 值为 10 左右时去除效率不到 10%。这是因为在低 pH 条件下,NOM 和炭黑的电荷中和作用增强了 NOM 在炭黑上的吸附,而在 pH 较高的情况下会产生较高的排斥力,阻碍了炭黑吸附 NOM,从而降低了 NOM 的吸附效率。

对吸附剂进行改性以提高其吸附能力越来越受到研究人员的欢迎。Wang 等^[33]对 4A 沸石进行硝酸改性和 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 官能化处理,制备了氧

化锌(ZnO)包覆沸石吸附剂,所研制的吸附剂用于去除水溶液中的腐植酸,在 $(21 \pm 1)^\circ C$ 时,吸附剂的最大吸附容量约为 60 mg/g。研究结果表明,负载 ZnO 的沸石吸附剂的正电荷密度与负载 ZnO 的量成正比,因此,负载 ZnO 的沸石吸附剂对带负电荷的离子具有更强的亲和力。此外,酸改性后的 ZnO 包覆沸石吸附剂的吸附容量明显提高,结果表明 ZnO 包覆沸石吸附剂对水溶液中腐植酸具有较高的吸附能力,这主要是因为腐植酸的负官能团与沸石吸附剂的正电荷之间存在较强的静电相互作用。

1.3 高级氧化工艺(AOPs)

目前用来去除 NOM 以及各种有机污染物的 AOPs,主要是指各种氧化剂的组合,其中最主要是指 O_3 或 H_2O_2 与不同的催化剂或辐射[紫外线(UV)、阳光或人造光]的组合^[34]。无论通过以上哪种方式,AOPs 降解水体中有机物的效率主要依赖于产生大量的羟基自由基($\cdot OH$)。在反应方面,AOPs 产生的 $\cdot OH$ 倾向于通过 3 种主要机制与有机物相互作用:(1)通过提取氢原子,产生以碳为中心的自由基;(2)双键或芳环上的亲电加成反应;(3)电子转移反应, $\cdot OH$ 从有机取代基获得电子^[35]。通过以上 3 种机制产生的有机自由基继续反应,大大提高了有机物的矿化率。

虽然 $\cdot OH$ 的高氧化能力能够使有机污染物在接近环境温度和压力下完全氧化或矿化,但只有在强氧化条件下才能达到这种降解水平,例如较高的 O_3 或者 H_2O_2 浓度和/或较长的辐射时间。这就需要较高的化学品成本和频繁维护操作,将直接影响 AOPs 的大规模应用。因此,AOPs 在商业饮用水应用时,通常在低至中等氧化条件下应用。在这种条件下,NOM 只能被部分氧化,较高分子量的化合物转化为较小分子量的化合物,从而降低后续处理的负荷^[36]。

1.3.1 基于 O₃ 的 AOPs

O₃ 是一种强氧化剂,其可以通过氧化反应降解有机物和有机污染物,常用于水和废水消毒^[37]。就反应而言,O₃ 可以通过两种主要机制与 NOM 相互作用:(1)直接反应,通过与特定官能团的亲电性相

互作用,主要是有机化合物的双键和芳香环;(2)间接反应:O₃ 在水中分解成·OH,从而氧化去除有机物^[34]。所以在实际工程当中,一般将 O₃ 与 H₂O₂ 或 UV 联合使用以提高 NOM 去除率。表 3 介绍了基于 O₃ 的 AOPs 在不同水源中的应用情况。

表 3 基于 O₃ 的 AOPs 去除 NOM
Tab. 3 O₃-Based AOPs for NOM Removal

目标污染物	水源	O ₃ -AOPs 投加量	处理结果	参考文献
溴酸盐(BrO ₃ ⁻)	经砂滤预处理的黄河 天然水	O ₃ 投加量为 3.2、4.2 mg/L, O ₃ / H ₂ O ₂ 为 0~2.5	O ₃ 投加量为 4.2 mg/L, H ₂ O ₂ /O ₃ 大 于 1 时, BrO ₃ ⁻ 质量浓度低于 10 μg/L	[38]
溴酸盐(BrO ₃ ⁻) 和腐植酸	模拟天然水	O ₃ 投加量为 2 mg/L, UV 波长为 254 nm	降低 O ₃ 投加量时, 腐植酸去除率和 BrO ₃ ⁻ 生成速率都降低	[39]
NOM	地下水	O ₃ 投加量为 0.5 mg/L, H ₂ O ₂ 投加 量为 10 mg/L, UV 波长为 254 nm, 能量密度为 0.6, 3 J/cm ²	三氯甲烷和 HAs 的生成势分别降低 了 43% 和 68%	[40]
NOM	天然水	O ₃ 投加量为 2.9、3.4 mg/L, H ₂ O ₂ / O ₃ 为 0.5 和 1	由于不同 NOM 种类的影响, 腐植酸的 去除率在 75%~90%	[41]

1.3.2 化学预氧化

为了减少 NOM 对后续处理工艺的影响,许多研究人员对需要处理的原水进行了预氧化处理来降低 NOM 的分子量。近年来,UV/过硫酸盐(PS)、UV/氯作为预氧化处理技术越来越受到人们的关注。

最近一项研究^[42]表明,UV/PS 预氧化可以优先去除疏水性 NOM,并将中、高分子量化合物降解成明显小于膜孔径的亲水性小分子,从而减少膜污染。试验结果表明,当 PS 投加量为 0.6 mmol/L 时,UV/PS 预处理 120 min 内,地表水中 NOM 的降解率为 97%,DOC 降解率为 58%,大大延缓了超滤膜的不可逆污染。除此之外,为了降低处理成本,Xing 等^[43]研究了低剂量 UV/氯预氧化减轻超滤膜污染,结果表明,在氯气投加量为 4 mg/L 时,UV/氯预氧化对总膜污染和可逆膜污染均有显著的降低作用,其主要原因是 UV/氯对高分子量腐殖质和低分子量腐殖质的去除。而在氯气投加量为 4 mg/L、UV 能量密度为 180 mJ/cm² 的条件下,UV/氯-超滤膜复合工艺对 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率分别达到了 34% 和 49%。此外,NOM 相关膜污染的缓解可能归因于中间孔堵塞和标准孔堵塞的减轻,其中中间孔堵塞的减轻起更重要的作用^[43]。另外,与其他预氧化工艺相比,UV/氯单元作为超滤膜前的预处理技

术,在成本控制方面有较好的工程应用前景。

1.4 膜处理

膜处理技术可以作为一种独立的处理技术,也可以作为深度处理技术,被广泛应用于饮用水的净化。作为传统处理方法的替代技术,取代了混合、絮凝和沉淀步骤,来去除颗粒、浑浊度、微生物和 NOM。膜去除污染物的方法主要通过孔径来排斥不带电荷的大分子。因此,膜去除效率与 NOM 分子的尺寸、形状有关,NOM 的去除效率由膜孔径和孔径分布决定^[44]。

膜处理技术最大的问题就是膜污染,NOM 在地表水中无处不在,通常被认为是水过滤中可逆和不可逆结垢的一个重要因素,污垢是膜去除效率的主要障碍^[45]。NOM 对膜污染的机制大概有以下 3 种假设:(1)NOM 吸附在膜孔中,并使水可用的通道变窄或堵塞;(2)NOM 通过在膜表面形成单独的凝胶层来堵塞通向孔的通道;(3)NOM 和颗粒都存在的情况下,NOM 可能与颗粒结合在一起,在膜表面形成低渗透性颗粒/NOM 层^[46]。

由于膜污染的存在,超滤膜对 NOM 的去除率只有 20%~50%^[47],于是 Hudaib 等^[48]研制了聚偏氟乙烯/聚苯胺/多壁碳纳米管纳米复合超滤膜,这种超滤膜大幅度地提高了 NOM 的去除效率,达到了 79%。

1.5 离子交换

离子交换是水处理领域中广泛使用的一种吸附去除各种带电有机和无机污染物的技术,通常是指离子交换剂或离子交换树脂和液相之间的可逆离子交换。由于不溶于液相,离子交换剂或离子交换树脂在反应过程中不会发生实质性的结构变化^[49],其性能优于传统的活性炭和非离子树脂吸附法^[50-51]。

使用合成离子交换树脂进行离子交换是典型的去除有机物方法,这种方法不但可以去除具有阴离子特性的 NOM,并且也可以通过树脂表面的吸附作用将中性部分的 NOM 去除^[52]。与此同时,离子交换技术被证明是一种有效的有机物去除技术。这种技术不仅显著降低了 NOM 的浓度,而且防止了 DBPs,如 THMs 的形成^[49]。根据 NOM 的性质,可以推测离子交换树脂有两种去除机制:(1)树脂离子基团和有机大分子官能团之间的静电相互作用而产生的离子交换去除 NOM;(2)疏水有机大分子中心和聚合物基质之间范德华力产生的物理吸附去除 NOM^[53]。

离子交换树脂对 NOM 的去除率在 30%~90%^[54]。试验^[55]证明,对于 1 000 mg/L 及以上的剂量,离子交换树脂最大只能实现 90% 的 NOM 去除率,剩余 10% 的物质可能是由不带电的物质和生物聚合物组成。

在过去的 15~20 年,应用阴离子交换树脂去除饮用水中的有机物和腐殖质受到了世界各地研究人员的极大关注^[56]。在此背景下,报道了几种离子交换剂,包括许多树脂,如 DOWEX 11、DOWEX MSA、IRA938 和 IRA958^[57]。然而,到目前为止,研究和应用最多的树脂仍然是磁性阴离子交换树脂 MIEX,它是一种氯化物形式的大孔聚丙烯酸酯基质(孔径为 150~180 μm ,比传统树脂小 2~5 倍),在树脂基质中加入磁性氧化铁颗粒以促进凝聚和改善沉降^[58]。

研究^[55]发现,磁性树脂比传统树脂达到最大 NOM 去除率的接触时间更短,而且 NOM 的去除率还比较高,这是因为磁性树脂的珠粒尺寸较小,接触面积更大,反应速度更快。最近一项新的水处理技术——悬浮离子交换(Six[®])技术,对于某些特定水质中 NOM 的去除效率比混凝更高,且 Six[®] 可有效去除中性 pH 下带负电荷的 NOM^[59]。

2 以混凝为核心单元的耦合工艺去除 NOM 的研究进展

2.1 混凝与吸附耦合

活性炭是水处理中使用最广泛的吸附剂,许多研究都致力于将各种混凝剂和活性炭结合在一起,形成去除 NOM 和控制 DBPs 的组合工艺。例如,澳大利亚的一个研究团队将粉末活性炭与强化混凝相结合,并在当地的一家水处理厂进行了应用^[60]。结果表明,粉末活性炭的加入将 NOM 的整体去除率提高到了 70%,并且减少了 80%~95% 的 DBPs 形成。尽管如此,由于活性炭不能有效地去除溴离子,这将增加溴化 DBPs 的生成,其毒性比其氯化 DBPs 更大。

对于混凝和单壁碳纳米管吸附的耦合工艺来说,当混凝剂为明矾,单壁碳纳米管的投加量为 40 mg/L 或更高时,对 NOM 的去除率为 53%,但当混凝剂为 FeCl_3 ,相同投加量的单壁碳纳米管时,NOM 的去除率高达 77.1%。而混凝和多壁碳纳米管吸附的耦合工艺对 NOM 的去除率只有 41%^[48],这是因为单壁碳纳米管与多壁碳纳米管相比表面积更大,吸附位点更多。研究^[32]表明,通过炭黑吸附和明矾混凝,在 15 min 内可去除大约 90% 的 NOM,这比常规处理的去除效果更高。

除了以上 2 种吸附剂之外,其他类型的吸附剂与不同的混凝剂联合也进行了试验,以去除 NOM 及其衍生化合物,主要是腐植酸、富里酸和单宁酸,吸附剂主要包括生物炭^[61]、纳米 Mg/Al 层状双氢氧化物^[62]等。

2.2 混凝与 AOPs 耦合

在混凝与 AOPs 耦合工艺中,氧化阶段通常设置在混凝阶段之前^[63]。因此,这种耦合工艺的整体效率在很大程度上取决于 NOM 的氧化降解结果。首先根据 NOM 的初始组成来应用氧化技术(UV、Fenton 和 O_3 技术),之后利用混凝来处理各种类型的中间产物。根据不同类型的中间产物选用不同种类的混凝剂、混凝剂投加量以及最佳的 pH。

在一项相关研究^[64]中,以二氧化钛 P25 为催化剂,明矾为混凝剂,采用光催化氧化和混凝的组合工艺对常规饮用水处理过程中腐殖质的去除进行了试验。首先,在 pH 值为 5、混凝剂投加量为 110 mg/L 的条件下,混凝阶段腐殖质的去除率达到 70%。之

后利用太阳能 UV 模拟器进行了 220 min 的照射后,腐殖质的去除率提高到了 90%。

在另一项研究^[65]中,基于 O₃ 作为预处理和铝基混凝的混合工艺来评估其去除天然水与合成水中的 NOM 和降低 THMs 生成的效率。随着 O₃ 投加量的增加,预处理的天然水(低钙硬度和疏水性腐殖质)降低了混凝阶段的 TOC 去除率,仅通过混凝就能达到 33% 的 TOC 去除率。这种负面影响在合成水中不那么明显,因为存在更多的钙硬度和腐殖质。在不同 O₃ 投加量(0.25~2.5 mg/L)下,可使 THMs 生成的效率降低 5%~25%。这项研究和其他许多研究清楚地揭示了在涉及具有高度可变特性的天然水的真实情况下,使用合成水来评估混凝剂效率的适用性和局限性。

先氧化后混凝的耦合工艺对 NOM 的种类要求较高,可能氧化阶段对整个工艺并不起作用。但是如果通过各种 AOPs 充分优化氧化阶段的处理效率,然后应用混凝去除氧化过程中形成的 DBPs,那么这个耦合工艺仍然是一个很好的选择。

2.3 混凝与 MIEX 树脂耦合

为了在提高去除 NOM 整体效率的同时减少混凝剂的投加量、DBPs 的生成率和产生的污泥体积^[66],许多研究集中于混凝和离子交换耦合。最近进行了一项为期两年的研究,来评估使用 MIEX 树脂和明矾处理饮用水的效率,并对 NOM 的去除效率进行了系统研究^[67]。此外,还对 MIEX 树脂与微

滤耦合进行了试验。最终结果表明,应用 MIEX 树脂作为预处理,可以在较宽的表观分子量范围内去除有机物。之后使用混凝或微滤,进行比较后发现 MIEX 树脂-混凝一体化系统对有机物的去除效果最好,因为混凝可以有效地去除分子量在 1 000 Da 以上的有机物。

在另一项对比研究^[68]中,强化混凝与粉末活性炭或 MIEX 树脂耦合,并评估了每种耦合工艺从 NOM 中去除 DBPs 前体的效果。最终发现,对于高溴含量的水源水,强化混凝与 MIEX 树脂耦合是更好的选择,因为它在减少溴化 DBPs 的形成方面最有效。而且对于高碘含量的水,MIEX 树脂对这种离子化合物的吸附能力可以减少碘化 DBPs 的形成。

近年来,越来越多的研究人员开展了对混凝与其他类型离子交换剂耦合去除 NOM 等有机污染物的研究^[69]。研究^[70]证实了将常规或强化混凝工艺与 MIEX 树脂耦合,可以有效去除水中的 NOM 等有机污染物。除此之外,越来越多的研究人员正在研究将混凝与其他类型的离子交换剂相结合,以去除 NOM 和其他有机污染物,如 AMBERLITE PW16 和 PWA9^[71]以及一种新的悬浮离子交换工艺^[72]。

3 总结与展望

本文综述了近年来各种工艺去除 NOM 的研究进展,为选择从地表水中去除 NOM 的最佳方法提供了依据。以上各种技术的优点及不足如表 4 所示。

表 4 各种技术优点及不足

Tab. 4 Various Technical Advantages and Disadvantages

去除技术	优点	不足
混凝	去除 NOM 的主要技术,能耗低,可选择混凝剂种类较多,对高负电荷、高分子量的疏水性 NOM 去除率很高	对于较低分子量的中性亲水性 NOM 去除率很低
吸附	能耗低,对有机物尤其是难降解有机物的去除率较高	由于有机物的性质比较复杂,吸附剂之间有许多差异,限制了吸附技术的应用
AOPs	能够有效地降低 DBPs 的产生,并且降低 NOM 的分子量,提高了 NOM 的可生化性,降低了后续处理的负荷	设备较复杂且昂贵,在一些经济不发达的地区和国家应用困难,并且受 NOM 种类的影响较大
膜处理	对亲水性的 NOM 及痕量有机物去除效果好,通过改性可以提高膜通量,延长使用寿命	由于膜污染的存在,大大限制了膜处理技术的应用
离子交换	高效、绿色地去除水中各种阴阳离子,而且去除大部分 NOM 的同时还降低了 DBPs 的生成,在水处理方面应用潜力巨大	对于不带电物质和生物聚合物去除效果较差

鉴于各种技术都有不足之处,出现了各种的耦合工艺。这些耦合工艺虽然在一定程度上弥补了以上各种技术的不足之处,但是耦合工艺也并不是万能的。例如当混凝与吸附耦合,吸附剂为活性炭时,

由于活性炭不能有效地去除溴离子,将增加溴化 DBPs 的生成率。而当混凝与 AOPs 耦合的时候,由于不同 NOM 种类的影响可能 AOPs 阶段并不起作用,并且 AOPs 处理成本也较高。近年来对混凝与

离子交换的耦合工艺研究越来越深入,发现其对 NOM 等有机物的去除率较高,且不易造成二次污染,研究前景广阔。

在可预见的未来,混凝需要不断优化,才能在循环经济和生物经济这两个新兴的可持续发展概念中找到一席之地。在循环经济中,未来研发的重点应该是:(1)在不增加混凝剂投加量的情况下强化混凝过程,比如使用更有效的复合混凝剂;(2)开发高效和经济的混凝剂回收和再利用方案^[73]。未来还需要在这些方向上投入更多努力。

在生物经济方面,从植物、藻类或微生物中生产和应用生物高分子混凝剂是实现可持续净水的最可行的选择。相关研发研究的主要目标应该是开发能够与传统生物混凝剂竞争,并且具有更高成本效益的生态友好型生物混凝剂。

参 考 文 献

- [1] EDZWALD J. Coagulation, drinking water treatment: Particles, organics and coagulants[J]. *Water Science & Technology*, 1993, 27(11): 21-35.
- [2] GHERNAOUT D. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation-A review[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2014, 26(3): 169-180.
- [3] PEURAVUORI J, PIHLAJA K, VÄLIMÄKIP N. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Two different adsorption chromatographic methods[J]. *Environment International*, 1997, 23(4): 453-464.
- [4] BARBER L B, LEENHEER J A, NOYES T I, et al. Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(24): 4805-4816.
- [5] SWIETLIK J, DABROWSKA A, RACZYK-STANISŁAWIAK U, et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. *Water Research*, 2004, 38(3): 547-558.
- [6] KNAUER K, HOMAZAVA N, JUNGHANS M, et al. The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water[J]. *Integrated Environmental Assessment & Management*, 2017, 13(4): 585-600.
- [7] SANTSCHI P H, XU C, ZHANG S, et al. Recent advances in the detection of specific natural organic compounds as carriers for radionuclides in soil and water environments, with examples of radioiodine and plutonium [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, 171: 226-233. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.02.023.
- [8] MATILAINEN A, GJESSING E T, LAHTINEN T, et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(11): 1431-1442.
- [9] GOLEA D M, UPTON A, JARVIS P, et al. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters[J]. *Water Research*, 2017, 112: 226-235. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.051.
- [10] SERRANO M, MONTESINOS I, CARDADOR M J, et al. Seasonal evaluation of the presence of 46 disinfection by-products throughout a drinking water treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 517: 246-258. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.070.
- [11] JIANG J, ZHANG X, ZHU X, et al. Removal of intermediate aromatic halogenated DBPs by activated carbon adsorption: A new approach to controlling halogenated DBPs in chlorinated drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3435-3444.
- [12] LIU J, ZHANG X. Comparative toxicity of new halophenolic DBPs in chlorinated saline wastewater effluents against a marine alga: Halophenolic DBPs are generally more toxic than haloaliphatic ones [J]. *Water Research*, 2014, 65: 64-72. DOI: 10.1016/j.watres.2014.07.024.
- [13] DLAMINI S P, HAARHOFF J, MAMBA B B, et al. The response of typical South African raw waters to enhanced coagulation[J]. *Water Science & Technology: Water Supply*, 2013, 13(1): 20-28.
- [14] HARIF T, KHAI M, ADIN A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics [J]. *Water Research*, 2012, 46(10): 3177-3188.
- [15] WONGCHAREE S, ARAVINTHAN V, ERDEI L, et al. Removal of natural organic matter and ammonia from dam water by enhanced coagulation combined with adsorption on powdered composite nano-adsorbent [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, 17: 100557-100581. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100557.
- [16] YAN M, WANG D, NI J, et al. Natural organic matter (NOM) removal in a typical north-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques [J]. *Separation & Purification Technology*, 2009, 68(3): 320-327.
- [17] MATILAINEN A, VEPSÄLÄINEN M, SILLANP M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2010, 159(2): 189-197.
- [18] DAYARATHNE H, ANGOVE M J, ARYAL R, et al. Removal of natural organic matter from source water: Review on coagulants, dual coagulation, alternative coagulants, and mechanisms[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 40: 101820-101833. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101820.

- [19] 常蕾, 秦治平, 刘红焯. 强化混凝去除微污染源中天然性有机物的研究[J]. 科技信息, 2012(27): 69-70.
CHANG L, QIN Z P, LIU H Y. Research of enhanced coagulation to remove natural organic matter from micro-polluted raw water[J]. Science & Technology Information, 2012(27): 69-70.
- [20] KABSCH-KORBUTWICZ M. Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process[J]. Desalination, 2005, 185(1/2/3): 327-333. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.083.
- [21] SILLANPAA M, NCIBI M C, MATILAINEN A, et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation; A comprehensive review[J]. Chemosphere, 2018, 190: 54-71. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.113.
- [22] 苏兆阳, 李星, 杨艳玲. 强化混凝技术在水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(2): 11-14.
SU Z Y, LI X, YANG Y L. Research progress on the enhanced flocculation in water treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(2): 11-14.
- [23] ZHAO Y X, GAO B Y, RONG H Y, et al. The impacts of coagulant aid-polydimethylallylammonium chloride on coagulation performances and floc characteristics in humic acid-kaolin synthetic water treatment with titanium tetrachloride [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(2): 376-384.
- [24] GUO B, YU H, GAO B Y, et al. Coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate with cationic polyamidine as coagulant aid for kaolin-humic acid treatment[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 481: 476-484. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.017.
- [25] HUANG X, ZHAO Y, GAO B, et al. Polyacrylamide as coagulant aid with polytitanium sulfate in humic acid-kaolin water treatment; Effect of dosage and dose method[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 64: 173-179. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.04.011.
- [26] XU W Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Impacts of organic coagulant aid on purification performance and membrane fouling of coagulation/ultrafiltration hybrid process with different Al-based coagulants [J]. Desalination, 2015, 363: 126-133. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.003.
- [27] SILLANP M, BHATNAGAR A. NOM removal by adsorption [J]. Natural Organic Matter in Water, 2015: 213-238. DOI: 10.1016/B978-0-12-801503-2.00007-0.
- [28] CHINGOMBE P, SAHA B, WAKEMAN R J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon [J]. Carbon, 2005, 43(15): 3132-3143.
- [29] BHATNAGAR A, HOGLANG W, MARQUES M, et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 499-511. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.038.
- [30] KAARELA O, KOPPANEN M, KESTI T, et al. Natural organic matter removal in a full-scale drinking water treatment plant using ClO₂ oxidation; Performance of two virgin granular activated carbons[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 41: 102001. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102001.
- [31] VELTEN S, KNAPPE D, TRABER J, et al. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers[J]. Water Research, 2011, 45(13): 3951-3959.
- [32] WANG H, KELLER A A, LI F, et al. Natural organic matter removal by adsorption onto carbonaceous nanoparticles and coagulation[J]. Journal of Environmental Engineering, 2010, 136(10): 1075-1081.
- [33] WANG L, HAN C, NADAGOUDA M N, et al. An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 283-290. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.070.
- [34] SILLANPÄÄ M, NCIBI M C, MATILAINEN A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources; A comprehensive review[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 208: 56-76. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.12.009.
- [35] MATILAINEN A, SILLANPAAEAE M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes[J]. Chemosphere, 2010, 80(4): 351-365. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.067.
- [36] LIU C, TANG X, KIM J, et al. Formation of aldehydes and carboxylic acids in ozonated surface water and wastewater; A clear relationship with fluorescence changes[J]. Chemosphere, 2015, 125: 182-190. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.054.
- [37] PAPAGEORGIOU A, STYLIANOU S K, KAFFES P, et al. Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter - Possible implications on the formation of ozonation by-products [J]. Chemosphere, 2016, 170: 33-40. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.005.
- [38] WANG Y, YU J, HAN P, et al. Advanced oxidation of bromide-containing drinking water; A balance between bromate and trihalomethane formation control [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(11): 2169-2176. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60280-0.
- [39] ZHAO G, LU X, ZHOU Y, et al. Simultaneous humic acid removal and bromate control by O₃ and UV/O₃ processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 74-80. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.080.
- [40] JASMINA A, JELENA M J, ALEKSANDRA T, et al. Oxidation of natural organic matter with processes involving O₃, H₂O₂ and UV light; Formation of oxidation and disinfection by-products [J]. RSC Advances, 2016, 6: 86212-86219. DOI: 10.1039/c6ra18072h.

- [41] PELEATO N M, SIDHU B S, LEGGE R L, et al. Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2017, 172: 225–233. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.118.
- [42] TIAN J Y, WU C W, HU H R, et al. Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water[J]. *Water Research*, 2018, 132: 190–199. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.005.
- [43] XING J J, WANG H Y, CHENG X 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. DOI: 10.1016/j.ccej.2018.03.052.
- [44] METSÄMUURINEN S, SILLANPÄÄ M, BHATNAGAR A, et al. Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology[J]. *Separation and Purification Reviews*, 2014, 43(1): 1–61. DOI: 10.1080/15422119.2012.712080.
- [45] ZULARISAM A W, ISMAIL A F, SALIM R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment-A review [J]. *Desalination*, 2006, 194 (1/2/3): 211–231. DOI: 10.1016/j.desal.2005.10.030.
- [46] ZHANG M, LI C, BENJAMIN M M, et al. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(8): 1663–1669.
- [47] ZULARISAM A W, ANWAR A, MIMI S, et al. Role of natural organic matter (NOM), colloidal particles, and solution chemistry on ultrafiltration performance [J]. *Separation & Purification Technology*, 2011, 78(2): 189–200.
- [48] HUDAIB B, GOMES V, SHI J, et al. Poly(vinylidene fluoride)/Polyaniline/MWCNT nanocomposite ultrafiltration membrane for natural organic matter removal[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 190: 143–155. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.08.026.
- [49] SILLANPÄÄ M, LEVCHUK I. Ion exchange[J]. *Natural Organic Matter in Water*, 2015: 239–273. DOI: 10.1016/B978-0-12-801503-2.00008-2.
- [50] BOLTO B, DIXON D, ELDRIDGE R, et al. Removal of natural organic matter by ion exchange[J]. *Water Research*, 2002, 36(20): 5057–5065. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00231-2.
- [51] HUMBERT H, GALLARD H, SUTY H, et al. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC) [J]. *Water Research*, 2008, 42(6/7): 1635–1643. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.012.
- [52] URBANOWSKA A, KABSCH-KORBUTOWICZ M, et al. The efficiency of macroporous polystyrene ion-exchange resins in natural organic matter removal from surface water[J]. *E3s Web of Conferences*, 2017, 22: 00181–00189. DOI: 10.1051/e3sconf/20172200181.
- [53] URBANOWSKA A, KABSCH-KORBUTOWICZ M. Ion exchange with macroporous polystyrene resins for the removal of natural organic matter [J]. *Water Quality Research Journal*, 2018, 53(4): 191–204.
- [54] ATES N, INCETAN F B, et al. Competition impact of sulfate on NOM removal by anion-exchange resins in high-sulfate and low-SUVA waters[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(39): 14261–14269.
- [55] CALTRAN I, HEIJMAN S G J, SHORNEY-DARBY H L, et al. Impact of removal of natural organic matter from surface water by ion exchange: A case study of pilots in Belgium, United Kingdom and the Netherlands [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116974–116986. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116974.
- [56] MERGEN M, JEFFERSON B, PARSONS S A, et al. Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use [J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 1977–1988. DOI: 10.1016/j.watres.2007.11.032.
- [57] CORNELISSEN E R, MOREAU N, SIEGERS W G, et al. Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions[J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 413–423. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.033.
- [58] LEI D, CHAO W, DENG H, et al. Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 376(1): 224–232.
- [59] ANDERSSON A, LAVONEN E, HARIR M, et al. Selective removal of natural organic matter during drinking water production changes the composition of disinfection by-products [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(3): 779–794.
- [60] KRISTIANA I, JOLL C, HEITZ A, et al. Powdered activated carbon coupled with enhanced coagulation for natural organic matter removal and disinfection by-product control: Application in a Western Australian water treatment plant[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(5): 661–667.
- [61] JUNG C, PHAL N, OH J, et al. Removal of humic and tannic acids by adsorption-coagulation combined systems with activated biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 808–814. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.025.
- [62] WU X L, TAN X L, YANG S T, et al. Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides[J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 4159–4168.

(下转第38页)

- WU M M, XIONG Z, XU H F, et al. Process commissioning and energy consumption analysis of A/RPIR + magnetic coagulation[J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(6): 158-162.
- [100] 林峰, 姜素华, 涂云鹏. 高压脉冲电絮凝+加载磁絮凝工艺处理电镀废水[J]. *广州化工*, 2013, 41(8): 149-150.
LIN F, JIANG S H, TU Y P. Treatment of electroplating wastewater with high-voltage pulse electrocoagulation and electrocoagulation magnetic flocculation [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2013, 41(8): 149-150.
- [101] 康小红, 杨云龙. 磁絮凝去除工业废水中铜离子的试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2011, 42(3): 24-27.
KANG X H, YANG Y L. An experimental study on removal of copper ions from industrial wastewater by magnetic flocculation [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2011, 42(3): 24-27.
- [102] 孙水裕, 张俊浩, 刘炳基, 等. 磁种凝聚-磁分离技术处理含Ni²⁺电镀废水的研究[J]. *环境工程*, 2002(4): 17-19.
SUN S Y, ZHANG J H, LIU B J, et al. Research on treatment of Ni²⁺-bearing electroplating wastewater by magnetic particle coagulation-magnetic separation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2002(4): 17-19.
- [103] 何磊. 磁混凝在重金属废水预处理中的应用设计要点[J]. *净水技术*, 2018, 37(5): 56-61.
HE L. Key points of design and application of magnetic coagulation in pretreatment of heavy metal wastewater[J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(5): 56-61.
- [104] 龚正. 磁混凝澄清池在污水除磷中应用[J]. *江西建材*, 2017(16): 76-76.
GONG Z. Application of magnetic coagulation clarifier in wastewater phosphorus removal [J]. *Jiangxi Building Materials*, 2017(16): 76-76.
- [105] 戴凌云. 磁混凝技术在高含磷污水处理中的应用[J]. *磷肥与复肥*, 2017, 32(10): 47-49.
DAI L Y. Application of magnetic coagulation technology in high phosphorus wastewater treatment [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2017, 32(10): 47-49.
- [106] 周传庭, 陈广, 周振. 磁混凝高效沉淀池用于处理高磷废水[J]. *中国市政工程*, 2020(3): 53-55, 130-131.
ZHOU C T, CHEN G, ZHOU Z. Treatment of high phosphorus wastewater with high efficiency sedimentation tank of magnetic coagulation [J]. *China Municipal Engineering*, 2020(3): 53-55, 130-131.

(上接第13页)

- [63] UYGUNER C S, SUPHANDAG S A, KERCI A, et al. Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques[J]. *Desalination*, 2007, 210(1/2/3): 183-193. DOI: 10.1016/j.desal.2006.05.043.
- [64] AYEKOE C Y P, ROBERT D, GONE L D. Combination of coagulation-flocculation and heterogeneous photocatalysis for improving the removal of humic substances in real treated water from Agb River (Ivory-Coast) [J]. *Catalysis Today*, 2017, 281: 2-13. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.09.024.
- [65] RODRÍGUEZ F J, MARCOS L A, NÚÑEZ L A, et al. Effects of ozonation on molecular weight distribution of humic substances and coagulation processes-A case study: The zquiza reservoir water [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2012, 34(5): 342-353.
- [66] HUMBERT H, GALLARD H, JACQUEMET V, et al. Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water [J]. *Water Research*, 2007, 41(17): 3803-3811.
- [67] DRIKAS M, DIXON M, MPRRAN J, et al. Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal [J]. *Water Research*, 2011, 45(4): 1539-1548.
- [68] WATSONA K, FARRÉ M J, KNIGHT N. Enhanced coagulation with powdered activated carbon or MIEX® secondary treatment: A comparison of disinfection by-product formation and precursor removal [J]. *Water Research*, 2015, 68(6): 454-466.
- [69] HUANG W, HE H, DONG B, et al. Effects of macro-porous anion exchange and coagulation treatment on organic removal and membrane fouling reduction in water treatment [J]. *Desalination*, 2015, 355: 204-216. DOI: 10.1016/j.desal.2014.10.045.
- [70] XU J, XU W, WANG D, et al. Evaluation of enhanced coagulation coupled with magnetic ion exchange (MIEX) in natural organic matter and sulfamethoxazole removals: The role of Al-based coagulant characteristic [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 167: 70-78. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.05.007.
- [71] XIN H, GAO B, RONG H, et al. Effect of using polydimethyl-diallylammonium chloride as coagulation aid on polytitanium salt coagulation performance, floc properties and sludge reuse [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 143: 64-71. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.01.024.
- [72] METCALFE D, ROCKEY C, JEFFERSON B, et al. Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and an innovative suspended ion exchange process [J]. *Water Research*, 2015, 87: 20-28. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.003.
- [73] KEELEY J, JARVIS P, SMITH A D, et al. Coagulant recovery and reuse for drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2016, 88: 502-509. DOI: 10.1016/j.watres.2015.10.038.