

杨生巧, 孙东晓, 丁磊, 等. 可见光-过一硫酸盐-磁性离子交换树脂协同工艺去除水中腐植酸的效能与机理[J]. 净水技术, 2023, 42(10): 95-104.

YANG S Q, SUN D X, DING L, et al. Efficacy and mechanism of combined process of visible light-peroxymonosulfate-magnetic ion exchange resin for humic acid removal in water[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(10):95-104.

可见光-过一硫酸盐-磁性离子交换树脂协同工艺去除水中腐植酸的效能与机理

杨生巧¹, 孙东晓¹, 丁磊², 何海涛¹, 叶港归¹, 董志强^{1,3,4,*}

(1. 中铁上海工程局集团市政环保工程有限公司, 上海 201906; 2. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽马鞍山 243032; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 4. 中国铁路工程集团有限公司, 北京 100039)

摘要 文中研究了可见光(VI)-过一硫酸盐(PMS)-磁性离子交换(MIEX)树脂体系协同处理水中腐植酸(HA)的效能、活性氧化物质(ROS)种类及活化机理、HA的去除机理以及影响HA去除的因素。结果表明,该体系对水中HA有较好的去除效果,反应90 min后,HA的去除率达到52.9%,显示了三者的协同促进作用。树脂母体中的铁氧化物协同VI,可有效活化PMS,产生硫酸根自由基和羟基自由基等活性物质。HA的去除主要是ROS氧化HA强化MIEX树脂的吸附作用,而非自由基的矿化降解。MIEX树脂投加量以及PMS浓度的增加可促进HA的去除,而温度在298 K以上时,影响不明显。该体系在有效去除水中HA的同时,可有效去除反应过程中的副产物 SO_4^{2-} ,显示了良好的应用前景。

关键词 可见光(VI) 过一硫酸盐(PMS) 磁性离子交换(MIEX)树脂 腐植酸(HA) 高级氧化工艺

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2023)10-0095-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.10.012

Efficacy and Mechanism of Combined Process of Visible Light-Peroxymonosulfate-Magnetic Ion Exchange Resin for Humic Acid Removal in Water

YANG Shengqiao¹, SUN Dongxiao¹, DING Lei², HE Haitao¹, YE Ganggui¹, DONG Zhiqiang^{1,3,4,*}

(1. Municipal Environmental Protection Engineering Co., Ltd. of CREC Shanghai Group, Shanghai 201906, China;

2. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

4. China Railway Engineering Group Co., Ltd., Beijing 100039, China)

Abstract The removal efficiency and mechanism of humic acid, activation mechanism of persulfate and active oxidation substances, and the factors affecting humic acid removal were investigated from water by the visible light-peroxymonosulfate-magnetic ion exchange resin system. The results showed that the system had a good removal on humic acid in water, and the removal reached 52.9% after 90 min, showed the synergistic promotion effect of the three factors. The iron oxides in the resin matrix with visible light could effectively activate persulfate to produce active substances such as sulfate radicals and hydroxyl radicals. The removal mechanism of humic acid was mainly attributed to the enhanced adsorption of magnetic ion exchange resin by the oxidation of reactive oxidation substances rather than the mineralization degradation of humic acid by radicals. Increasing the resin and peroxymonosulfate concentration promoted the removal of humic acid, while the effect of temperature was not obvious at above 298 K. The sulfate, a by-product of the reaction process, could be well removed as well as humic acid in the process of visible light-persulfate-magnetic ion exchange resin. Therefore, the system showed a potential application for drinking water treatment.

[收稿日期] 2022-12-08

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51308001);生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金资助项目(BWPU2021KF01);中国铁路工程集团有限公司重点研发(2021-重点-05)

[作者简介] 杨生巧(1976—),男,研究方向为给排水关键技术研究与应用,E-mail:75354848@qq.com。

[通信作者] 董志强(1990—),男,博士,研究方向为城镇污水处理技术,E-mail:1710040@tongji.edu.cn。

Keywords visible light (VI) peroxydisulfate (PMS) magnetic ion exchange (MIEX) resin humic acid(HA) advanced oxidation process(AOP)

天然有机物腐植酸(HA)广泛存在于地表水体中^[1],会导致水体呈现出色度和异味,影响饮用水水质^[2]。此外,HA能与水体中有毒有机物和重金属离子发生作用,从而影响有机物和金属离子的迁移转化^[3]。更严重的是,在饮用水的氯化消毒过程中,HA能与消毒剂发生作用,产生具有致癌、致畸、致突变的消毒副产物,严重威胁人体健康^[4]。因此,水源中天然有机物HA的去除引起高度关注。

强化混凝^[5]、生物降解^[6]、膜分离^[7]、吸附^[8-9]以及高级氧化^[10-11]等方法被用于水中HA的去除。强化混凝主要去除水中大分子质量的HA组分,但由于混凝剂用量的增加产生大量的污泥需二次处理^[12]。生物法降解HA因冬季温度较低去除效率不佳而受到限制^[13]。膜分离法去除水中HA因膜污染无法解决还没有被广泛应用^[14]。吸附法因操作简单、去除效率高、几乎不产生二次污染等特点被广泛关注^[15],如活性炭^[16]、阴离子树脂^[17]等吸附材料都可用于HA的去除。以臭氧^[18]、芬顿试剂^[19]、光催化^[20]、过硫酸盐(PS)^[21]、过氧化氢^[22]以及二氧化氯^[23]为代表的高级氧化技术也被用于水中天然有机物的去除。但高级氧化技术很难将HA完全矿化,而是将其分解成小分子的组分^[24],因此,高级氧化技术一般不单独使用,而是与其他工艺联用来降低水中有机污染物。

基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的PS高级氧化技术因其自由基氧化还原电位高、存活时间较长、稳定性强、pH要求低,而被广泛应用于水中有机物的去除^[25]。产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的PS包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS)^[26]。PMS本身活性较低,一般需要一定的方法活化产生较多活性物质(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$)提高其氧化性能^[27]。热、超声、紫外光、碱、过渡金属以及碳材料等方法均可活化PMS,但存在能耗高、金属泄漏以及腐蚀等问题^[26]。可见光(VI)来源充分,价格低廉,其活化PMS氧化去除水中天然有机物HA的研究还未见报道。近年来,磁性离子交换(MIEX)树脂因其具有磁性且易于分离、粒径较小(约150 μm)、比表面积较大、再生容易等优点被用于水源中有机物的预处理环节,取得较好的效果^[28]。但水源中大分子有机物组分优先吸附在树

脂表面,使得其内部孔径没有充分利用,再生频繁^[29]。而高级氧化技术通常能将大分子的有机物分解成较小分子的有机物组分,将VI-PMS-MIEX树脂以适当的形式协同使用,有可能发挥其各自优势从而提高水源中天然有机物HA的去除效能。

基于此,本研究在探讨VI-PMS-MIEX树脂体系去除HA效能的基础上,分析了该体系中起到氧化作用的活性物质种类,揭示了HA的去除机理,同时研究了PMS浓度、树脂投加量、温度等因素对HA去除效能的影响,最后探讨了该体系对副产物 SO_4^{2-} 的去除可能性。

1 材料与方法

1.1 试验试剂及配制

目标污染物为HA,反应终止剂为亚硝酸钠(NaNO_3)、溶液pH调节使用硫酸(H_2SO_4)和氢氧化钠(NaOH)、自由基淬灭剂为叔丁醇(TBA, >98.0%)和无水乙醇(EtOH),过硫酸氢钾($\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)作为氧化剂,以上试剂除HA购于阿拉丁试剂上海有限公司外,其他试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。试验配制的溶液均采用超纯水,超纯水使用Milli-Q(Millipore, UAS)纯水机制备。MIEX树脂为吸附剂,购于澳大利亚Orica公司。

用FA2004N型电子天平(上海精密科学仪器,中国)准确称取1.0 g HA粉末,用NaOH溶解于1 L烧杯中,使用少量NaOH进行溶解,并用超纯水稀释定容,制备标准HA溶液。将烧杯置于HG-85型磁力搅拌器上(常州博远试验分析仪器,中国)室温条件下搅拌6~12 h。使用SHB-3型循环泵真空抽滤(郑州长城科工,中国),使HA溶液通过0.45 μm 的滤膜,将难溶物及杂质过滤,使滤液中的HA均为溶解性HA(后称HA原液)。将HA原液pH调节至弱碱性(pH值=8),4 $^\circ\text{C}$ 条件下保存,试验时恢复室温。将PMS置于DHG-9023A型电热鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司)中,控制温度为40 $^\circ\text{C}$,烘干2 h后,称取1.52 g PMS粉末,配制物质的量浓度为0.1 mol/L的PMS溶液作为储备液置于4 $^\circ\text{C}$ 的冰箱中,避光保存,试验时恢复室温。

1.2 试验方法

试验选取溶解有机碳(DOC)浓度作为表征溶液中HA的浓度,取上述HA原液进行稀释,并使用总有机碳分析仪(TOC-L,日本岛津公司,日本)测试溶液中的DOC,将HA溶液质量浓度调至10 mg/L。在500 mL烧杯中加入400 mL的10 mg/L的HA溶液,使用NaOH和H₂SO₄调节pH至试验要求。将MIEX树脂与PMS同时加入烧杯中,使用可控温的混凝试验搅拌仪器(ZR4-6,深圳中润水工业技术发展有限公司,中国)进行搅拌,转速通过预试验控制为120 r/min。以上序批试验及均在VI条件下进行。

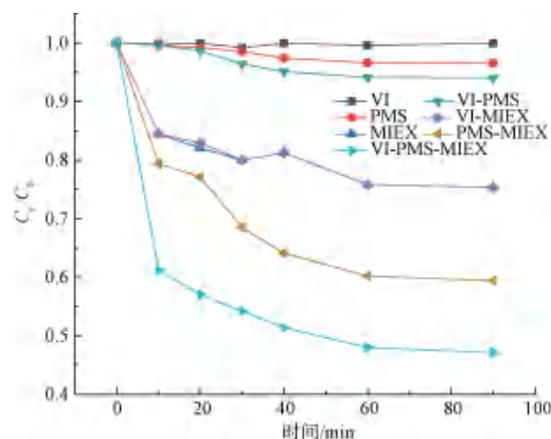
在进行自由基掩蔽试验时,选用间隔取样法,取待试验的试验样品加入一定量的EtOH,使得反应溶液中的EtOH物质的量浓度分别为0.1、0.5、1.0 mol/L,按照一定的时间间隔取样,并研究HA的去除效果。TBA的淬灭试验和无水EtOH一致。PMS含量测定试验时,准确称取5.0 g NaHCO₃和100 g KI,并使用超纯水定容于1 L容量瓶中,储备液置于4℃的冰箱中,避光保存,试验时恢复室温。配制1.0、2.0、3.0、4.0 mmol/L的PMS各10 mL,分别取0.1 mL不同物质的量浓度的PMS溶液和0.1 mL超纯水加入10 mL标准溶液中,设立对照。将以上样品摇匀,避光反应20 min,溶液颜色保持稳定后,352 nm测其吸光度,将结果通过Origin进行拟合并绘制PMS的标准曲线。在VI-PMS-MIEX体系中,在设立的试验间隔中取试验样,并按照上述步骤进行操作,测量反应溶液中的紫外吸光度,通过标准曲线换算PMS浓度。进行分子质量测定时,将原液HA与反应后的HA置于超滤瓶中,使用MSC300型超滤杯(上海摩速科学器材,中国)及不同分子质量的超滤膜,将不同分子质量的HA溶液分离,HA滤液使用TOC仪进行检测。

2 结果与讨论

2.1 HA在VI-PMS-MIEX体系中的降解效能

图1比较了VI、PMS、MIEX、VI-PMS、VI-MIEX、PMS-MIEX、VI-PMS-MIEX等多种体系对HA的去除效果。结果显示,HA几乎不会被VI照射降解,经VI照射90 min后降解率仅为0.10%。在VI的照射过程中,即便可能会产生一定的活性氧(ROS),由于水的掩蔽性,也无法发挥其氧化作用。单独PMS系统中,氧化90 min后,HA的降解率为

3.50%,这表明尽管未经活化的PMS可通过直接氧化与HA发生作用,但对HA的降解能力有限。而HA在单独MIEX树脂体系中,经90 min反应后,HA的去除率可达到24.65%,这主要是因为树脂对HA的吸附作用。VI-PMS体系经90 min反应后,对HA的去除率仅为6.0%,显示VI对PMS活化的能力较弱。VI-MIEX体系反应90 min后对HA的去除效能(24.70%)与单独MIEX树脂体系(24.65%)基本相当,表明HA在VI-MIEX体系的去除主要还是依靠MIEX树脂的吸附作用。而HA在PMS-MIEX体系反应90 min后,其去除率达到40.60%,与其他单独体系以及二元复合体系相比,去除效能得到大幅度提升。这暗示着MIEX树脂颗粒或许能对PMS产生活化作用,产生ROS,将大分子HA氧化成小分子组分,从而提升MIEX树脂对HA的吸附去除性能。在VI-PMS-MIEX三元体系中,HA反应90 min后,其去除率为52.90%,明显高于其他体系。这表明PMS可能在VI和MIEX树脂的协同作用下,产生了更多的ROS,将大分子HA组分氧化成小分子的HA组分,从而更易进入MIEX树脂孔隙得以去除,显示了三者的良好协同作用。



注:试验条件为pH值=7.0;温度=298 K;[HA]=10 mg/L; [PMS]=2.5 mmol/L; [MIEX]=2.5 mL/L。

图1 不同体系对HA的去除效能

Fig. 1 Efficiency of Different Systems for HA Removal

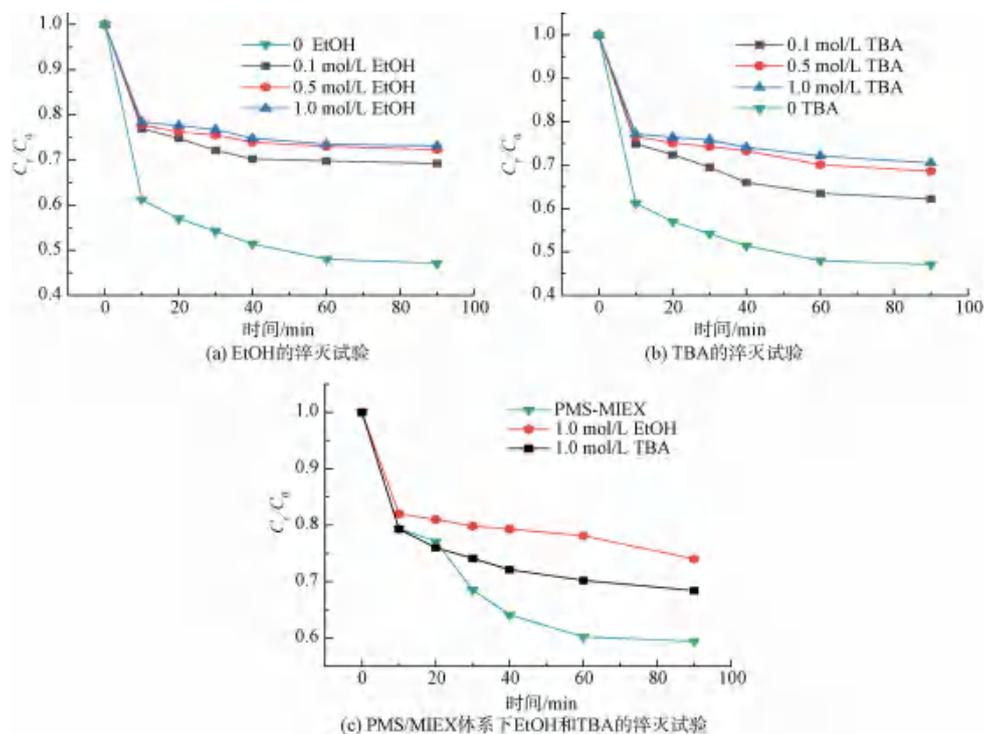
2.2 VI-PMS-MIEX体系中的ROS种类鉴定及活化机理分析

无水EtOH可与SO₄⁻和·OH发生淬灭反应,其反应速率常数分别为K_{EtOH-SO₄⁻}=1.6×10⁷~7.7×10⁷ mol/(L·s)和K_{EtOH-·OH}=1.8×10⁹~2.8×10⁹ mol/(L·s),

因其二者接近,所以 EtOH 可以同时作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的终止剂(掩蔽剂)。而 TBA 可以淬灭反应体系中的 $\cdot\text{OH}$,其反应速率常数为 $K_{\text{TBA}\cdot\text{OH}} = 3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$,但对于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭作用较差,反应速率常数 $K_{\text{TBA}\cdot\text{SO}_4^{\cdot-}}$ 仅为 $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$,因此,TBA 只能作为 $\cdot\text{OH}$ 的终止剂^[30]。基于以上事实,本研究以 EtOH 作为掩蔽剂区分 VI-PMS-MIEX 体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\cdot\text{OH}$ 与其他活性组分,而 TBA 淬灭试验被用于鉴别体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的种类。图 2(a)、图 2(b) 给出了不同物质的量浓度(0.1、0.5、1.0 mol/L)的 EtOH 和 TBA 的淬灭反应结果。

图 2(a) 显示,与没有淬灭剂相比,在 VI-PMS-MIEX 体系中加入 0.1 mol/L 的 EtOH,90 min 反应时间后,HA 的去除率从 52.90% 下降至 30.80%。结果表明,EtOH 大大抑制了 VI-PMS-MIEX 体系中

HA 的氧化降解,暗示着该体系中同时存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。随着体系中 EtOH 浓度的继续增加,HA 的去除率分别下降到 27.60% (0.5 mol/L) 和 26.90% (1.0 mol/L),去除效果与单独树脂吸附去除 HA (24.65%) 基本相当,氧化作用不明显。这意味着 VI-PMS-MIEX 体系中的氧化活性物质种类主要是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。图 2(b) 显示,TBA 淬灭试验中,当 VI-PMS-MIEX 体系 TBA 物质的量浓度为 0.1 mol/L 时,HA 的去除率降低至 37.80%,随着体系中 TBA 浓度的继续增加,HA 的去除率分别下降到 31.40% (0.5 mol/L) 和 29.50% (1.0 mol/L)。与 EtOH 淬灭结果相比,在淬灭剂物质的量浓度达到 1.0 mol/L 时,二者对 HA 去除的抑制作用没有明显差别,这表明在 VI-PMS-MIEX 体系中氧化降解 HA 的主要活性自由基为 $\cdot\text{OH}$,而非 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。



注:试验条件为 pH 值 = 7.0; 温度 = 298 K; $[\text{HA}] = 10 \text{ mg}/\text{L}$; $[\text{PMS}] = 2.5 \text{ mmol}/\text{L}$; $[\text{MIEX}] = 2.5 \text{ mL}/\text{L}$ 。

图 2 VI-PMS-MIEX 体系中活性物质的鉴定

Fig. 2 Identification of Active Substances in VI-PMS System

VI 以及 VI-PMS 体系对 HA 的去除效率甚微,表明单独的 VI 对 PMS 基本没有活化作用。而 PMS-MIEX 体系相对于单独的 MIEX 体系而言,HA 的去除效率得到较大提升,暗示着 MIEX 树脂的加入使得 PMS 得到了一定程度的活化。淬灭试验[图

2(c)] 也显示,PMS-MIEX 体系中确实存在活性物质 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。研究^[31]表明,HA 本身具有的一些官能团对 PMS 有一定的活化作用。MIEX 树脂加入后,HA 吸附富集在树脂表面,使得起催化作用的官能团更易于与 PMS 充分接触,利于 PMS 的活化。

另一方面,也有研究^[32]表明,铁及其氧化物对 PMS 有很好的活化作用,而 MIEX 树脂母体中含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,可能也是活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的关键因素^[33]。与 PMS-MIEX 体系相比,对于 VI-PMS-MIEX 体系而言,HA 的去除效率明显增强,暗示着 VI 的加入,使得 PMS 的活化作用得到强化,可能是因为树脂催化活化的基础上,VI 引起了活化的链式反应^[34],这与单独 VI 的活化作用微弱形成鲜明对比。这表明 MIEX 树脂协同 VI 可强化 PMS 的活化产生活性物质 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

2.3 VI-PMS-MIEX 体系去除 HA 的机理

(1)MIEX 树脂的吸附作用。MIEX 树脂具有较大的比表面积和良好的孔隙结构^[35],单独的 MIEX

树脂对 HA 的去除效能达到 25%左右(图 1),显示了良好的吸附去除性能。与单独 MIEX 树脂吸附后的树脂表面扫描电镜图[图 3(a)]相比,VI-PMS-MIEX 体系反应 90 min 后,树脂表面的扫描电镜图[图 3(b)]显示其表面孔隙较少,但孔隙较大。这表明 VI-PMS-MIEX 体系中,氧化作用可将大分子 HA 氧化成小分子组分,从而使小分子组分扩散至树脂内部,孔填充作用明显。另外,不同体系中 MIEX 树脂表面 FTIR(图 4)显示吸附前后一些官能团的振动峰和吸收峰发生偏移。这暗示着 HA 在树脂上的吸附去除作用除了孔填充作用外,离子交换、电荷吸引、氢键、苯环之间的 $\pi\text{-}\pi$ 作用等也起到一定作用^[36]。

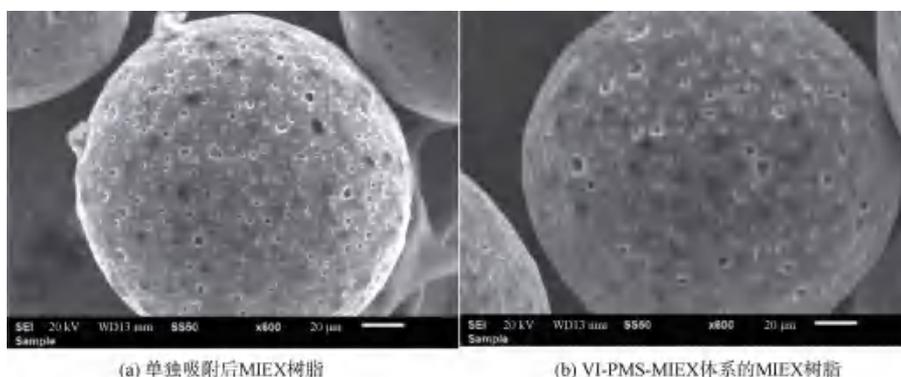


图 3 MIEX 树脂的扫描电镜图

Fig. 3 SEM of MIEX

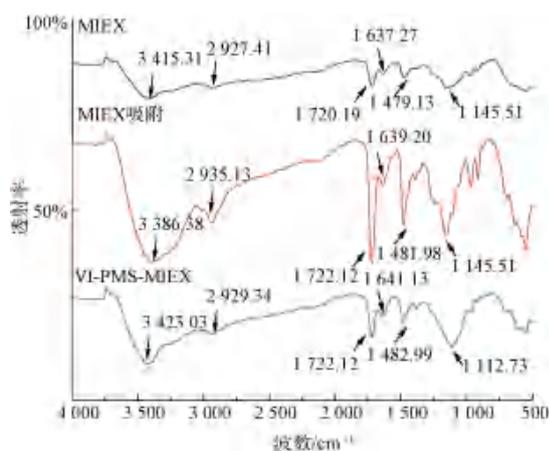


图 4 MIEX 树脂的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR Pattern of MIEX Resin

(2)活性物质的氧化作用。在 PMS-MIEX 以及 VI-PMS-MIEX 体系中产生的活性物质 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可氧化降解 HA。这些活性物质可将大分子 HA 氧化成小分子 HA 组分,其中小部分 HA 组分可被完全

矿化。HA 原溶液、单独 MIEX 树脂吸附出水和 VI-PMS-MIEX 体系反应后的出水中 HA 的分子质量变化(图 5)显示,与树脂单独吸附出水中不同分子质量 HA 组分含量相比,VI-PMS-MIEX 体系反应后出

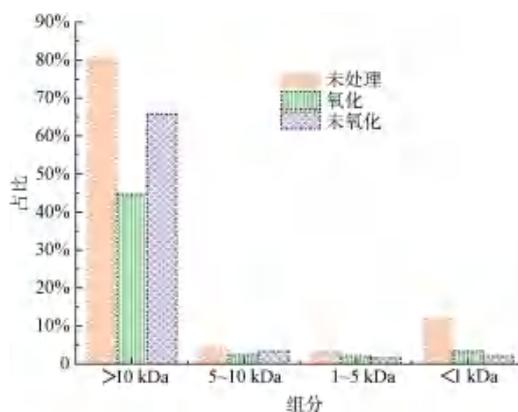


图 5 反应前后 HA 组分分子质量变化

Fig. 5 Changes of Molecular Weight of HA before and after Reaction

水中>10 kDa 的 HA 组分含量明显降低,而中小分子质量(<10 kDa)的占比略有上升,这表明体系中产生的 ROS 将大分子 HA 氧化成了中小分子组分。为了确定活性物质 ROS 对 HA 降解的矿化度,对 VI-PMS-MIEX 体系反应 90 min 后,MIEX 树脂用 1 mol/L 氯化钠溶液进行了再生试验,再生后溶液中 DOC 质量浓度为 9.34 mg/L,则矿化率为 6.60%。这表明该体系中产生的活性物质 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对 HA 的矿化作用较低,ROS 的作用主要体现在氧化大分子 HA 成小分子组分。基于此,VI-PMS-MIEX 体系中 HA 的去除机理主要是 ROS 氧化 HA 强化 MIEX 树脂的吸附作用。

2.4 VI-PMS-MIEX 体系去除 HA 的影响因素研究

研究了 MIEX 树脂投加量、PMS 浓度、溶液 pH 以及温度对 VI-PMS-MIEX 体系中 HA 去除效果的影响,结果如图 6 所示。

由图 7(a)可知,当 MIEX 树脂投加量从 1.0

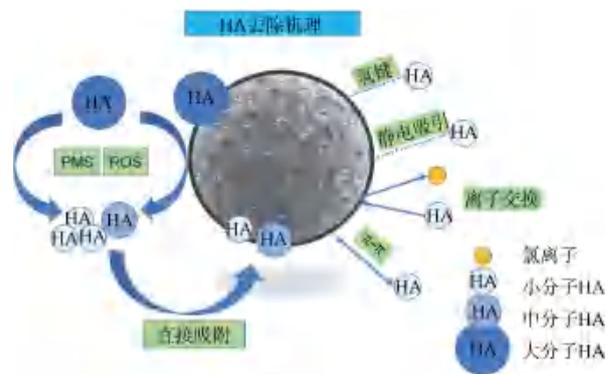
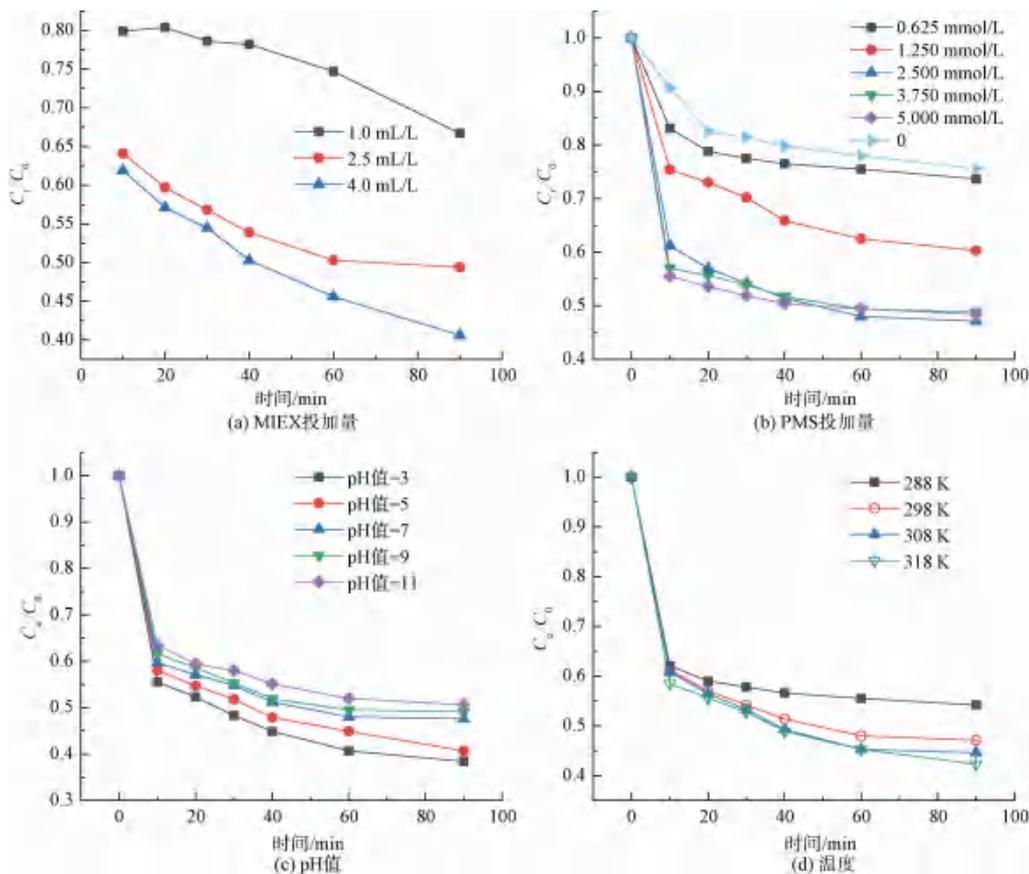


图 6 HA 去除机理

Fig. 6 Mechanism of HA Removal

mL/L 增加到 4.0 mL/L 时,VI-PMS-MIEX 体系中的 HA 的去除率从 33.30%增加到 59.40%。这归因于树脂投加量的增加会使得活性吸附位点增加,同时吸附在树脂表面的 HA 组分本身以及树脂母体中含有的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 PMS 的活化作用产生更多的



注:除各试验本身变量外,试验条件为 pH 值 = 7.0; 温度 = 298 K; [HA] = 10 mg/L; [MIEX] = 2.5 mL/L; [PMS] = 2.5 mmol/L。

图 7 不同因素对 VI-MIEX-PMS 体系下的 HA 去除影响

Fig. 7 Effect of Different Factors on HA Removal under VI-MIEX-PMS System

ROS。结合图 1 的结果,当 MIEX 树脂的投加量为 2.5 mL/L 时,HA 的去除效果显著高于其在 VI-PMS、VI-MIEX 以及 PMS-MIEX 体系中的去除效果,也证明了在 VI 与 MIEX 树脂协同活化 PMS 的作用,产生更多的 ROS 来促进大分子 HA 组分转化成小分子 HA 组分,从而被树脂吸附去除。随着投加量的继续增加,VI-PMS-MIEX 体系对 HA 的去除效果增加并不显著,因此,后续试验均选择 2.5 mL/L 的 MIEX 树脂投加量。

如图 7(b) 所示,在 VI 的条件下,随着 PMS 的浓度逐渐增加,HA 的去除效果逐渐增加。PMS 投加量为 0.625 mmol/L 时,平衡时 HA 的去除效果仅为 24.4%,随着 PMS 物质的量浓度升高到 2.500 mmol/L,90 min 后体系中的 HA 去除率增加到 52.90%。PMS 的浓度直接决定了溶液中 ROS 的产量,从而影响 HA 的去除。PMS 物质的量浓度继续增加到 3.750 mmol/L 和 5.000 mmol/L 时,反应体系中 HA 的去除率反而略微降低至 51.2% 和 51.6%。这是因为 PMS 浓度过高时,SO₄^{·-}生成量也会增加,过量的 SO₄^{·-}与 SO₄²⁻以及 PMS 发生反应而被消耗,从而抑制了 HA 的降解。因此,在后续研究中,选取的 PMS 物质的量浓度为 2.500 mmol/L。

如图 7(c) 所示,不同降解体系对于 HA 的去除效果随着 pH 的增加而逐渐降低。当 pH 值=3 时,VI-PMS-MIEX 体系对 HA 去除率达到 61.60%;当 pH 值=11 时,VI-PMS-MIEX 体系对 HA 的去除效果下降至 49.40%,pH 的升高与 VI-PMS-MIEX 体系去除 HA 的效果成反比例关系。随着溶液 pH 的增

加,PMS 的氧化性减弱,生成了更多的·OH。就氧化还原电位而言,E_{·OH}<E_{SO₄^{·-}},而且存在时间也比 SO₄^{·-}要低,导致 VI-PMS-MIEX 体系在碱性环境对 HA 的去除率略低于酸性条件。虽然有研究^[37]表示,MIEX 树脂在强碱性条件下对 HA 的吸附效果略高于强酸性条件,但由于 HA 分子质量的变化,这使得 MIEX 树脂的表面更易吸附 HA,而促进 PMS 对 HA 的降解,提高 VI-PMS-MIEX 体系对 HA 的降解效果。

图 7(d) 显示,温度在 VI-PMS-MIEX 体系对 HA 的去除效果有一定程度的影响。当反应体系的温度达到 298 K 时,反应体系的温度对 HA 去除效果的影响逐渐降低。反应溶液温度为 288 K 时,反应时间 30 min 和 90 min 时,VI-PMS-MIEX 体系对溶液中 HA 的去除率为 42.20% 和 45.80%;当反应温度升高到 298 K 时,反应时间 30 min 和 90 min 时,HA 的去除率分别为 45.80% 和 52.90%;而当溶液温度升高到 318 K,反应 90 min 后,HA 的去除率相比于 298 K 仅提升 4.80%。这说明温度的升高不仅可以加快反应的速率,同时可以促进 PMS 自分解产生 SO₄^{·-},从而使得 HA 降解成小分子。但 ROS 的反应活化能较低,受温度的影响很小。此外,温度的升高会增加 HA 分子的扩散能力,易于扩散至 MIEX 树脂表面从而去除,也是 HA 去除效果提升的原因。

2.5 VI-PMS-MIEX 体系对副产物 SO₄²⁻ 的去除效能

在 VI-PMS-MIEX 体系中,PMS 的含量会随着反应的进行而降低,同时生成副产物 SO₄²⁻ (图 8)。

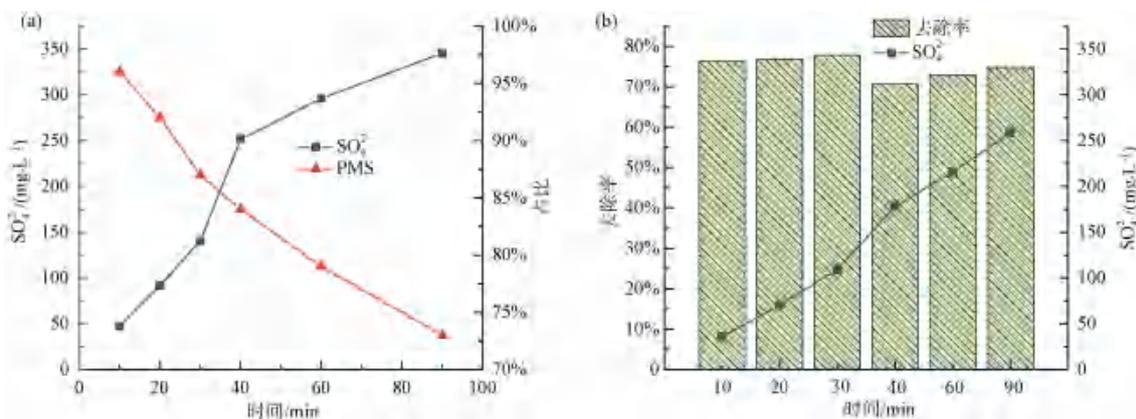


图 8 (a) PMS 残留与 SO₄²⁻ 的产生;(b) VI-PMS-MIEX 体系中 SO₄²⁻ 的生成与去除

Fig. 8 (a) PMS Residues and Sulfate Production in VI-PMS-MIEX System; (b) Sulfate Formation and Removal in VI/PMS/MIEX System

SO_4^{2-} 浓度过高会使人腹泻、脱水和胃肠道紊乱,《生活饮用水标准》(GB 5749—2022)中规定其盐类质量浓度 ≤ 250 mg/L。VI-PMS-MIEX 体系降解 HA 过程中 SO_4^{2-} 去除率与浓度变化如图 8(b) 所示。MIEX 树脂作为阴离子交换树脂对 SO_4^{2-} 具有较好的去除效果,本研究中 SO_4^{2-} 的去除效率稳定在 70% 以上,90 min 反应结束后,水中质量浓度在 250 mg/L 左右,若增加树脂的投加量可将降低至饮用水限值以下,显示了该体系对 SO_4^{2-} 的良好去除效果,也是该工艺的特色之一。

2.6 VI-PMS-MIEX 体系中 MIEX 树脂的重复使用性能的研究

MIEX 树脂作为 VI-PMS-MIEX 体系中的重要组成部分,不仅仅具有吸附剂的作用同时兼具协同促进作用,应具有一定的经济适用性。研究^[7,26]发现,碳酸氢钠与碳酸钠以及氯化钠对树脂均具有较好的再生效果,其中氯化钠作为一种应用广泛且成本低廉,性价比较高的再生剂,被本试验所使用。如图 9 所示,MIEX 树脂在循环再生 9 次后,VI-PMS-MIEX 对 HA 的去除率仍有 45.70%,对 SO_4^{2-} 的去除率为 71.20%。相比较而言,MIEX 循环再生 10 次后,体系对于 HA 的去除效率,相较于第 9 次和第 1 次分别下降了 4.80% 和 11.30%,但体系对于 SO_4^{2-} 的去除率,仅分别下降了 1.10% 和 3.82%。这说明,MIEX 的再生对于溶液中的 HA 的去除效果影响较大,对于 SO_4^{2-} 的去除效果影响并不明显,这可能是与 MIEX 树脂本身的性质有关。

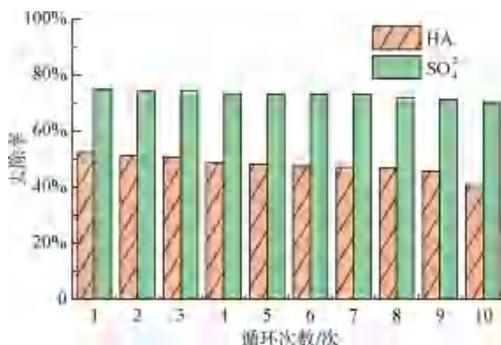


图 9 MIEX 树脂重复使用效果

Fig. 9 Effect of MIEX Resin Reuse

3 结论

(1) VI-PMS-MIEX 体系对水中 HA 有较好的去除效果,显示了三者的协同促进作用。

(2) VI-PMS-MIEX 体系中的 ROS 种类主要为

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 树脂母体中的铁氧化物协同 VI 是活化 PMS 产生自由基的根本原因。

(3) VI-PMS-MIEX 体系中 HA 的去除机理主要是 ROS 氧化 HA 强化 MIEX 树脂的吸附作用,而非自由基的矿化降解。

(4) MIEX 树脂投加量以及 PMS 浓度的增加可促进 HA 在 VI-PMS-MIEX 体系中的去除,酸性条件下 HA 的去除明显高于碱性条件,而温度在 298 K 以上时,影响不明显。

(5) 该体系可有效去除反应过程中的副产物 SO_4^{2-} 。

参考文献

- [1] 张杰,张朝祥,李冬,等. 氨氮和天然有机物对滤柱铁锰净化性能的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 55(2): 1-8.
ZHANG J, ZHANG C X, LI D, et al. Effect of ammonia nitrogen and natural organic matter on purification performance of filter column for iron and manganese [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 55(2): 1-8.
- [2] 李凯,王晓东,黄廷林. 湖库型水源天然有机物来源与特性及其对水处理工艺影响研究进展[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2018, 50(4): 588-593.
LI K, WANG X D, HUANG Y L. Review on the origin, characteristics and treatability of natural organic matter in lakes and reservoirs [J]. Journal of Xi'an University of Architecture and Technology (Natural Science Edition), 2018, 50(4): 588-593.
- [3] 邢艳帅,朱桂芬. 重金属对水生生物的生态毒理效应及生物耐受机制研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 13-26.
XING Y S, ZHU G F. Advances on ecotoxicological effects of heavy metals to aquatic organisms and the tolerance mechanisms of aquatic organisms [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3): 13-26.
- [4] 朱红霞,薛荔栋,刘进斌,等. 含氯消毒副产物的种类、危害与地表水污染现状[J]. 环境科学研究, 2020, 33(7): 1640-1648.
ZHU H X, XUE L D, LIU J B, et al. Types, hazards and pollution status of chlorinated disinfection by-products in surface water [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(7): 1640-1648.
- [5] 曾玉彬,汪军林,伍志明. 新生态二氧化锰对水中腐殖酸的强化混凝性能研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 27-31, 144.
ZENG Y B, WANG J L, WU Z M. Enhancing coagulation performance of nascent state manganese dioxide to remove humic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(8): 27-31, 144.

- [6] 黄廷林, 孙昕. 生物流化床降解水中腐殖酸的动力学研究[J]. 环境工程, 2002(6): 14-16, 2.
HUANG T L, SUN X. A study on dynamics of the biological fluidized bed in removing the humic acid[J]. Environmental Engineering, 2002(6): 14-16, 2.
- [7] 李海洋, 程国玲. 电絮凝-膜分离反应器去除水中腐殖酸[J]. 工业水处理, 2020, 40(11): 32-35.
LI H Y, CHENG G L. Removal of humic acid from water by electrocoagulation-membrane reactor [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(11): 32-35.
- [8] 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 等. 圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2856-2867.
XUE X D, YANG C H, YU J L, et al. Coadsorption of heavy metal and antibiotic onto humic acid from polder river sediment [J]. Environmental Science, 2021, 42(6): 2856-2867.
- [9] 方梦园, 赵天慧, 赵晓丽, 等. 碳纳米管对腐殖酸的吸附及其环境意义[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2897-2906.
FANG M Y, ZHAO T H, ZHAO X L, et al. Effect of humic acid on adsorption and sedimentation of carboxylic multi-walled carbon nanotubes with different diameters [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2897-2906.
- [10] YIN H S, GUO Q, LEI C, et al. Electrochemical-driven carbocatalysis as highly efficient advanced oxidation processes for simultaneous removal of humic acid and Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125156. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125156.
- [11] 姬广雪, 刘建广, 孙韶华, 等. 饮用水源腐殖酸高级氧化去除技术研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(1): 12-16.
JI G X, LIU J G, SUN S H, et al. Advances in advanced oxidation removal technology of humic acid from drinking water source[J]. Water Treatment Technology, 2020, 46(1): 12-16.
- [12] 王志红, 凌慧诗, 林鹏, 等. 含腐殖酸低浊原水的改性凹凸强化混凝效果分析和参数确定[J]. 给水排水, 2015, 51(9): 124-128.
WANG Z H, LING H S, LIN P, et al. Analysis and parameter determination of enhanced coagulation effect of modified attapulgite with low turbidity raw water containing humic acid [J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 51(9): 124-128.
- [13] AMADOR J A, ALEXANDER M, ZIKA R G. Sequential photochemical and microbial degradation of organic molecules bound to humic acid [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1989, 55(11): 2843-2849.
- [14] 聂煜东, 李金, 张贤明. 水处理过程中膜污染问题及其预处理技术研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2278-2289.
NIE Y D, LI J, ZHANG X M. Research progress on membrane fouling and its pretreatment technology in water treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(4): 2278-2289.
- [15] 张晶晶, 周蕾, 刘萌, 等. 放射性废水中铯的去除方法研究进展[J]. 化学通报, 2019, 82(1): 12-17.
ZHANG J J, ZHOU L, LIU M, et al. Research progress in the methods for the removal of cesium from radioactive liquid waste [J]. Chemistry, 2019, 82(1): 12-17.
- [16] 彭志群, 黄思勉, 李强, 等. 磁性树脂和活性炭混合吸附剂吸附腐殖酸研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(9): 37-41.
PENG Z Q, HUANG S M, LI Q, et al. The adsorption of humic acid by mixed adsorbent of magnetic resin and activated carbon [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(9): 37-41.
- [17] 高悦, 许醒, 高宝玉, 等. 生物质阴离子树脂的合成、表征及吸附性能[J]. 化工学报, 2012, 63(1): 301-306.
GAO Y, XU X, GAO B Y, et al. Preparation, characteristics and adsorption properties of anion resin prepared from biomass [J]. CIESC Journal, 2012, 63(1): 301-306.
- [18] 王群, 王江川, 王林, 等. 催化臭氧氧化联用去除滤后水中天然有机物的研究[J]. 给水排水, 2013, 49(11): 115-119.
WANG Q, WANG J C, WANAG L, et al. Study on the removal of natural organic matter by the combination of ozonation and catalytic ozonation in filtered water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2013, 49(11): 115-119.
- [19] 贺框, 黄凯华, 胡小英, 等. 用尖晶石 CoFe_2O_4 磁性颗粒非均相芬顿氧化废水中的柠檬酸镍[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(21): 1552-1557.
HE K, HUANG K H, HU X Y, et al. Heterogeneous Fenton oxidation of nickel citrate in wastewater by using magnetic spinel CoFe_2O_4 particles [J]. Electroplating & Finishing, 2022, 41(21): 1552-1557.
- [20] 赵晓丹, 陈东辉, 赵海燕, 等. 氮掺杂纳米 TiO_2 光催化降解天然有机物的动力学研究及三维荧光分析[J]. 华东电力, 2014, 42(12): 2619-2623.
ZHAO X D, CHEN D H, ZHAO H Y, et al. Kinetics and excitation-emission fluorescence of photocatalytic degradation of natural organic matters by nitrogen-doped TiO_2 [J]. East China Electric Power, 2014, 42(12): 2619-2623.
- [21] 郑璐, 成小翔, 谷统翰, 等. 过硫酸盐高级氧化在膜法组合工艺中的研究进展[J]. 中国给水排水, 2022, 38(6): 33-37.
ZHENG L, CHENG X X, GU T H, et al. Research progress of persulfate-based advanced oxidation in membrane combination processes[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(6): 33-37.
- [22] 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 等. 过氧化氢高级氧化技术去除水中有机污染物[J]. 中国给水排水, 2002(3): 89-92.
ZHANG W B, XIAO X M, FU J M, et al. Removal of organic pollutants in water by hydrogen peroxide advanced oxidation technology[J]. China Water & Wastewater, 2002(3): 89-92.
- [23] 王晓云, 付爱民. 二氧化氯预氧化生成无机消毒副产物的研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(23): 34-39.
WANG X Y, FU A M. Formation of inorganic disinfection by-

- products during chlorine dioxide pre-oxidation [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(23): 34-39.
- [24] 冉剑锋, 段海盛, 姚家舒, 等. 高级氧化技术去除拜耳液中有机的研究进展[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2022, 49(2): 1-12.
RAN J F, DUAN H S, YAO J S, et al. Recent progress in the removal of organic matter from Bayer liquor by advanced oxidation processes [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 49(2): 1-12.
- [25] LEE J, GUNTEN U V, KIM J H. Persulfate-based advanced oxidation; Critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [26] 齐亚兵. 活化过硫酸盐氧化法降解酚类污染物的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(11): 6068-6079.
QI Y B. Research progress on degradation of phenolic pollutants by activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(11): 6068-6079.
- [27] 刘路明, 高志敏, 邓兆雄, 等. 过硫酸盐的活化及其在氧化降解水中抗生素的机理和应用[J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1702-1717.
LIU L M, GAO Z M, DENG Z X, et al. Activation of persulfate and its mechanism and application in oxidative degradation of antibiotics in water [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(5): 1702-1717.
- [28] 丁磊, 高阳, 贾韞翰, 等. 不同分子质量的腐殖酸对溴离子在MIEX树脂上吸附行为的影响[J]. *过程工程学报*, 2018, 18(6): 1332-1339.
DING L, GAO Y, JIA Y H, et al. Effects of humic acids with different molecular weights on the adsorption behavior of bromide on MIEX resin [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(6): 1332-1339.
- [29] 王冠宁, 王亮, 张朝晖, 等. 磁性阴离子交换树脂(MIEX[®])再生工艺的研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(8): 37-41.
WANG G N, WANG L, ZHANG C H, et al. Research on the regeneration process of magnetic anion exchange resin (MIEX[®]) [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(8): 37-41.
- [30] ZHANG Z, DING H, LI Y, et al. Nitrogen-doped biochar encapsulated Fe/Mn nanoparticles as cost-effective catalysts for heterogeneous activation of peroxymonosulfate towards the degradation of bisphenol-A: Mechanism insight and performance assessment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283: 120136. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120136.
- [31] IKE I A, ORBELL J D, DUKE M. Activation of persulfate at waste heat temperatures for humic acid degradation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 4345-4353.
- [32] YANG X, DING S, XIAO R, et al. Identification of key precursors contributing to the formation of CX3R-type disinfection by-products along the typical full-scale drinking water treatment processes [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 128: 81-92. DOI: 10.1016/j.jes.2022.07.005.
- [33] 王艳, 杨帆, 黄藩茜, 等. 废弃树脂负载铁催化过硫酸盐降解甲基橙[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2059-2065.
WANG Y, YANG F, HUANG P Q, et al. Degradation of methyl orange by Fe supported resin catalyzed persulfate [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4): 2059-2065.
- [34] 孙越, 徐春蕾, 王戎, 等. 吸附树脂/铁酞菁对甲基橙的光催化降解[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(7): 109-111, 132.
SUN Y, XU C L, WANG Y, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange with iron phthalocyanine/polymeric resin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(7): 109-111, 132.
- [35] 李燕, 郭昌进, 丁磊. 磁性离子交换树脂强化水源中有机物去除性能研究[J]. *过程工程学报*, 2022, 22(4): 542-551.
LI Y, GUO C J, DING L. Enhanced removal efficacy of organics from raw water by magnetic ion exchange resin [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(4): 542-551.
- [36] 贾韞翰, 丁磊, 任培月, 等. 基于响应曲面法的磁性离子交换树脂去除甲基橙和刚果红的优化[J]. *过程工程学报*, 2020, 20(9): 1035-1044.
JIA Y H, DING L, REN P Y, et al. Removal optimization of methyl orange and Congo red adsorbed on MIEX resin using response surface methodology [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(9): 1035-1044.
- [37] 李凌, 丁磊, 薛岗, 等. 不同亲疏水性腐殖酸对磁性离子交换树脂吸附去除水中溴离子的影响[J]. *过程工程学报*, 2021, 21(7): 807-816.
LI L, DING L, XUE G, et al. Effects of hydrophilicity/hydrophobicity of humic acid components on the removal of bromide adsorbed on magnetic ion exchange resin [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021, 21(7): 807-816.

(上接第94页)

- LI J J. Treatment of scaling in circulating water system of power plant [J]. *Electric Safety Technology*, 2021, 23(7): 29-32.
- [21] 杨洋. 提高循环冷却水系统浓缩倍数的措施[J]. *资源开发与市场*, 2012, 28(6): 489-491.
YANG Y. Discussion on measures of raising concentration multiple of recirculating cooling water system [J]. *Resource Development & Market*, 2012, 28(6): 489-491.
- [22] 尚丽民, 岳冠华, 王丽萍, 等. 再生水回用于工业循环冷却系统的结垢与阻垢研究[J]. *市政技术*, 2013, 31(4): 121-124.
SHANG L M, YUE G H, WANG L P, et al. Research on scale and scale inhibition of reclaimed water reused in industrial circulating cooling system [J]. *Municipal Engineering Technology*, 2013, 31(4): 121-124.