

MIEX 预处理技术对长江原水中有机物的去除效能

刘成^{1,2}, 陈卫^{1*}, 李磊¹, 盛誉¹

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098)

摘要:利用烧杯试验研究了磁性离子交换树脂 (magnetic ion exchange resin, MIEX) 预处理对长江原水中有机物的去除效能, 以总溶解有机碳 (DOC)、254 nm 紫外吸收值 (UV₂₅₄)、有机物相对分子质量分布、有机物分级、紫外扫描以及消毒副产物生成量等指标进行表征。结果表明, 长江水源水中的有机物主要为小分子亲水性有机物, 其含量占有机物总量的 50% 以上; MIEX 预处理可以有效降低水中有机物的含量, 投加量为 10 mL/L、接触时间为 15 min 时, DOC 的去除率超过 35%, 相对分子质量和分级的测定结果表明, 小分子亲水性部分有机物的去除导致了 DOC 去除效果的改善; 从紫外扫描结果可看出, MIEX 预处理对在 190 ~ 250 nm 波长时有强吸收的有机物去除效果非常明显, 但对在高于 250 nm 波长处有吸收的有机物去除效果与混凝阶段的效果相近。

关键词: MIEX 树脂; 长江原水; 有机物; 紫外扫描

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-1639-05

Removal Effect of Organics in Yangtze River Raw Water by MIEX Resin Pretreatment

LIU Cheng^{1,2}, CHEN Wei¹, LI Lei¹, SHENG Yu¹

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environmental Science and Technology, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Jar-tests were used to study the removal effect of organics by MIEX pre-treatment from Yangtze River raw water, in which molecular weight, fractionation, UV scan, disinfection by-products, DOC and UV₂₅₄ were used to estimate the removal effect. The results showed that organics in raw water were mainly composed of low-molecular weight and hydrophilic fraction, which accounted for above 50% of total organics. Above 35% DOC was removed by MIEX pretreatment with a dosage of 10 mL/L and contact time of 15 min, which due to the removal of low molecular weight and hydrophilic organics. The results of UV scan showed that organics which had high adsorption between 190 nm and 250 nm were significantly removed by MIEX pretreatment, while the part that had high adsorption on wavelength above 250 nm could be removed similar to coagulation alone.

Key words: MIEX resin; raw water of Yangtze River; organics; UV scan

水源水中的有机物是导致饮用水生物安全性和化学安全性降低的主要诱因之一, 如何经济有效地去除水中的有机物也就成为目前饮用水处理的热点之一。MIEX 树脂交换技术作为一种新型的水处理方法, 在国外已有应用, 取得了较好的处理效果^[1-3], 在国内的研究尚刚刚起步。本试验针对长江水源水中有机物进行了 MIEX 预处理去除效能研究, 以期为该技术在国内外应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验仪器和材料

试验仪器分别采用美国 Milipore 公司 PL、YC 系列超滤膜及超滤杯, 德国默克公司 analytikjenaAG MultiN/C2100TOC 测定仪 (误差 2%), 日本岛津 UV-2450 型紫外可见分光光度计和 HACH2100 型浊度仪。

SPE 固相萃取装置 (SUPELCO 公司, 美国) 包括: SUPELCO Visiprep™ DL 12 孔多歧管固相萃取装置, SUPELCO Visiprep™ Large Volume Sampler 大体积采样器, BOA-P504-BN 型无油隔膜真空泵。

MIEX 微粒 (粒径 180 μm, Orica 公司)。

1.2 试验方法

试验原水取自南京某水厂, 水质情况见表 1。混凝剂采用聚合氯化铝, 试验分为 MIEX 树脂交换预处理和后续混凝 2 个阶段。树脂交换吸附阶段搅拌速度为 100 r/min, 混凝阶段的搅拌条件为: 快搅 180 r/min, 2 min; 慢搅分 2 个阶段: 60 r/min, 6 min; 30

收稿日期: 2008-07-04; 修订日期: 2008-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50778062); 国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B06)

作者简介: 刘成 (1977~), 男, 博士后, 讲师, 主要研究方向为饮用水安全保障技术, E-mail: liucheng8791@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: cw5826@hhu.edu.cn

表 1 试验期间长江水源水质特征

Table 1 Raw water characteristic of Yangtze River during experimentation phase

水温/ pH	高锰酸盐指数 /mg L ⁻¹	浊度/NTU	NH ₄ ⁺ -N /mg L ⁻¹	TOC /mg L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
20~28 7.5~7.8	2.5~3.3	42.4~83.7	0.6~0.8	2.8~3.0	0.045~0.055

r/min, 9 min. 静沉 30 min 后取样, 测定各水质参数.

1.3 测试指标及方法

1.3.1 常规指标的测定

浊度采用浊度仪直接测定; UV₂₅₄、紫外扫描(190~340 nm)采用紫外分光光度计测定; DOC 采用 TOC 仪测定.

水样需氧量^[4]的测定基本步骤: 取 4 只 250 mL 的琥珀色玻璃具塞广口瓶, 按 USEPA 的有关标准清洗干净, 3 只装入水样, 调节并用缓冲剂维持水样的 pH 值与实际生产工艺原水的 pH 值相同, 另外 1 只装入超纯水作空白水样. 在 3 个水样中加入不同剂量的次氯酸钠, 空白样中加超量次氯酸钠, 静置. 氯化时间根据清水池停留时间确定(本处取 2 h), 静置后用碘量法测定余氯, 余氯预期值在 0.2~0.5 mg/L, 将测得的余氯值与预期值比较, 接近预期值的水样的投氯量为其需氧量. 根据实验确定的需氧量进行模拟消毒实验, 采用顶空气相色谱法测定消毒 2 h 后的三卤甲烷生成量.

1.3.2 有机物相对分子质量的测定方法

采用超滤膜法测定水样的有机物相对分子质量分布. 膜过滤采用平行法, 即水样先通过 0.45 μm 的微滤膜, 得到水中 DOC、UV₂₅₄ 数值; 再分别通过截留相对分子质量为 30 × 10³、10 × 10³、3 × 10³、1 × 10³ 的超滤膜, 测定滤过液的 TOC 与 UV₂₅₄, 各相对分子质量区间的有机物数值用差减法得到.

1.3.3 有机物分级的测定方法

采用吸附法分离有机物, 分离顺序采用串联式^[5]. 吸附树脂为 Amberlite DAX-8、XAD-4, 具体步骤为: 将 1 g 树脂装入吸附柱压实, 水样通过各吸附柱的流速控制在 3~5 mL/min. 经 0.45 μm 微滤膜过滤的水样, 调节 pH 值为 2.0, 通过 DAX-8 树脂吸附柱, 吸附在柱上的有机物为强疏水性有机物, 主要组成为溶解态腐殖酸(富里酸、胡敏酸)^[6], 随后再通过 XAD-4 树脂吸附柱, 吸附于其上的有机物主要为弱疏水性有机物, 而通过 XAD-4 的有机物为亲水性有机物, 主要包括蛋白质、氨基酸和碳水化合物. 根据原水样及通过各柱后水样的 DOC、UV₂₅₄ 的测定, 可

以得到水样中强疏水性、弱疏水性与亲水性有机物的数值.

2 结果与分析

2.1 长江水源水中有机物的特征鉴定

为准确分析长江水源水中有机物的特征, 试验在测定 DOC、UV₂₅₄、高锰酸盐指数等指标基础上, 又测定了有机物的相对分子质量分布及分级特征.

2.1.1 有机物的相对分子质量分布特征

长江原水中有机物的相对分子质量分布状况见表 2.

表 2 长江原水中有机物相对分子质量分布状况

Table 2 Distribution of organic molecular weight in Yangtze River raw water

相对分子质量区间	DOC /mg L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	SUVA
0.45 μm 滤过水样	2.980	0.058	1.95
> 30 × 10 ³	含量	0.301	0.009
	所占比例/ %	10.1	15.5
10~30 × 10 ³	含量	0.367	0.009
	所占比例/ %	12.3	15.5
3~10 × 10 ³	含量	0.465	0.010
	所占比例/ %	15.6	17.2
1~3 × 10 ³	含量	0.316	0.006
	所占比例/ %	10.6	10.3
< 1 000	含量	1.532	0.024
	所占比例/ %	51.4	41.3

由表 2 可以看出, 长江原水中的有机物主要为小分子量的有机物, 相对分子质量 < 1 000 的部分占总 DOC 的 50 % 以上. 由表 2 还可以看出, 各相对分子质量区间 DOC 和 UV₂₅₄ 所占比例有一定的差别, 在较大分子量区间, UV₂₅₄ 所占比例明显高于 DOC 的比例, 而在小分子量区间这种状况则相反. 这说明大分子区间的有机物在 254 nm 具有较高的吸收值, 而小分子区间的有机物部分的吸收值则相对较低, 原因在于大分子有机物主要为腐殖酸类高芳香度的疏水性有机物, 而相对分子质量 < 1 000, 尤其 < 500 的有机物其芳香度较低, 非腐殖酸类有机物占很大的比例^[7], 各分子量区间有机物的 SUVA 值变化也证明了这一点. 目前普遍认为混凝沉淀主要去除的是水中的溶解性大分子疏水性有机物, 包括腐殖质、蛋

白质和多糖类物质,所以其对有机物指标 UV_{254} 的去除效果要优于 DOC.

2.1.2 有机物的分级特征

长江原水中有机物的分级特征见表 3.

表 3 长江原水中有机物的分级特征

Table 3 Fractionation of organics in Yangtze River raw water

有机物分级		DOC /mg L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	SUVA
0.45 μm 滤过水样		2.980	0.058	1.95
强疏水性有机物	含量	0.402	0.024	5.97
	所占比例/ %	13.5	48.3	
弱疏水性有机物	含量	0.683	0.021	2.68
	所占比例/ %	22.9	36.2	
亲水性有机物	含量	1.895	0.013	0.69
	所占比例/ %	63.6	15.5	

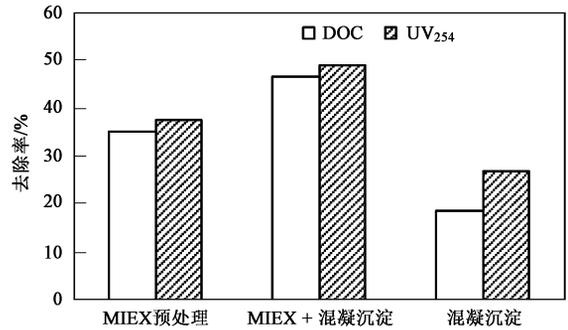
由表 3 可以看出,长江原水中的有机物主要为亲水性有机物,其比例占到 63.6%,这与 Mergen 等^[8]针对平原地区 Draycote 河水的测定结果以及 Edzwald 等^[9]的研究结果相似. Edzwald 等^[9]的研究表明, SUVA 在 4~5 L/(mg·m) 时,水中以腐殖性的、疏水性物质为主要特征有机物,容易通过混凝沉淀被去除. SUVA < 3 L/(mg·m) 时,水中以非腐殖性、溶解性有机物为主,不容易被混凝沉淀去除. 强疏水性有机物部分的 UV_{254} 所占比例大大高于 DOC 所占比例,如两者的比例分别为 48.3% 和 13.5%,而亲水性有机物部分的情况则相反,这也从另一方面说明了前述分析的正确性.

综上可见,长江原水中的有机物主要为小分子、亲水性有机物,这就导致常规的饮用水处理工艺对其去除效果较差,经氯消毒后生成副产物机会较多,一定程度上威胁饮用水水质安全. 因此,非常有必要采取针对性措施强化低分子量区间有机物的去除.

2.2 MIEX 预处理对水中有机物去除效果的强化

长江原水 MIEX 预处理试验条件同前述,对有机物的去除效果见图 1. 为便于比较,混凝沉淀对有机物的去除效果也在图 1 中一并列出.

由图 1 可以看出,混凝沉淀对原水中有机物的去除效果有限,而 MIEX 预处理则去除效果较好, DOC、 UV_{254} 的去除效果分别达到 35% 和 37%. 当 MIEX 预处理与混凝沉淀联用时,对有机物的去除虽然均高于两者单独使用时的效果,但却低于两者单独使用时的去除效果之和,说明联用时两工艺对各自去除有机物的效能产生了干扰. 为进一步探讨其致因,分析了水处理过程中有机物分子量和分级的变化,结果见图 2、图 3.



MIEX 投加量 10 mL/L, PAC 投加量为 10 mg/L

图 1 不同处理工艺对长江原水中有机物的去除效果

Fig. 1 Removal effect of organics in Yangtze River raw water by different processes

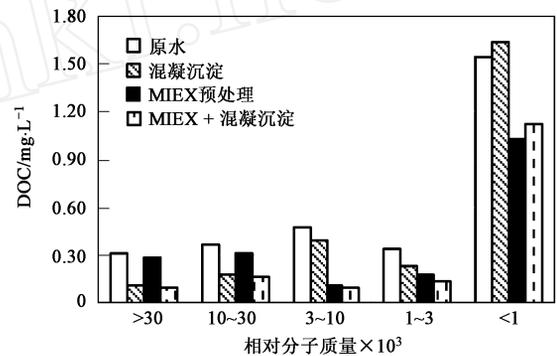


图 2 各分子量区间 DOC 的变化

Fig. 2 DOC variation at different MW

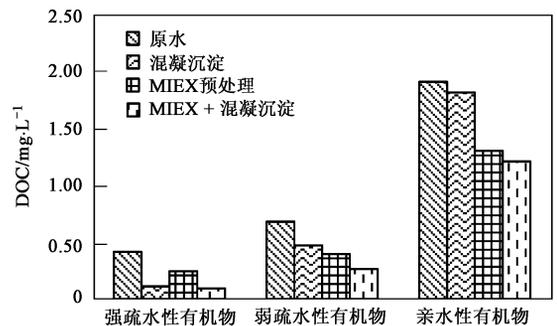


图 3 不同工艺对有机物分级的变化

Fig. 3 Variation of organics fractionation by different treatments

由图 2 可以看出,混凝沉淀主要去除较大相对分子量区间的有机物,对较小相对分子量区间的有机物去除较差;MIEX 预处理对大分子的有机物去除效果不明显,对相对分子量 < 10 000 的各区间有机物却有不同程度的去除效果. 以此推理,两工艺对有机物去除的相对分子量区间存在互补性,即两者联用可以强化有机物的去除效果,但实验结果与此

相反.由图 3 可以看出,混凝沉淀和 MIEX 预处理对疏水性和亲水性有机物均有一定的去除效果,去除的有机物组分可能存在重叠的部分,从而两者联用时有有机物去除效果小于两者单独作用的效果之和.

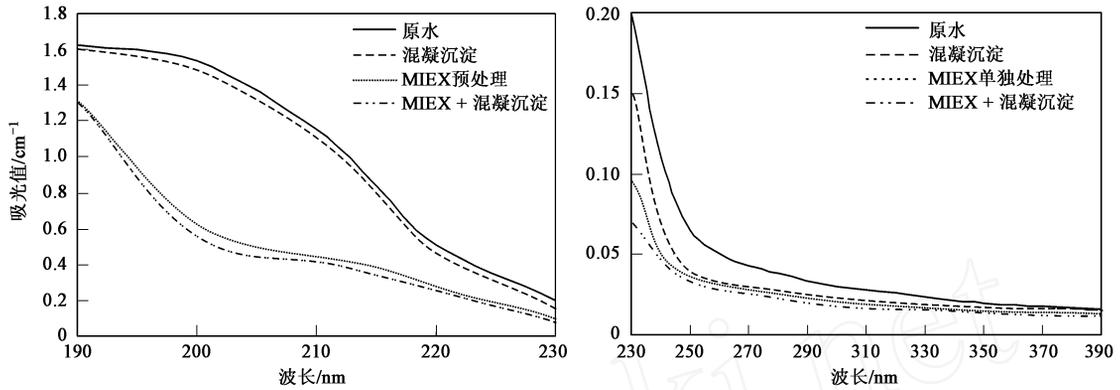


图 4 各工艺处理前后水样的紫外扫描图

Fig. 4 Image of UV scan for the sample through different treatment

由图 4 可以看出,与混凝沉淀相比,MIEX 预处理大大强化了了在 190~250 nm 波长范围内有吸收的有机物去除效果,对在波长高于 250 nm 有吸收的有机物,混凝沉淀与 MIEX 预处理对其处理效果基本相同.根据紫外光谱与有机物结构的对应关系可知,在 190~240 nm 有吸收的有机物主要为不饱和脂肪族化合物,其中单烯烃紫外吸收 < 200 nm,共轭双烯在 220~250 nm 处有强吸收峰.芳香族化合物中有苯环的化合物在 250~290 nm 内显示中等强度的吸收,在 300 nm 以上的有高强度吸收则为稠环芳烃.由此可以认为,MIEX 预处理对不饱和脂肪族化合物具有显著的去除作用,而对芳香族化合物的去除效能与混凝沉淀相近.

2.4 MIEX 预处理对消毒副产物生成量的影响

对预处理前后水样进行模拟加氯消毒试验,消毒后测定三卤甲烷、卤乙酸的浓度,结果见图 5.

由图 5 可以看出,原水和 MIEX 预处理后水样经消毒后,检出的消毒副产物主要有三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯乙酸及三氯乙酸等 5 种.MIEX 预处理虽然没有减少消毒副产物的种类,

2.3 MIEX 交换预处理对有机物紫外扫描的影响

为进一步考察 MIEX 预处理对水中有机物的去除性能,对各工艺处理前后的水样进行了紫外扫描,结果见图 4.

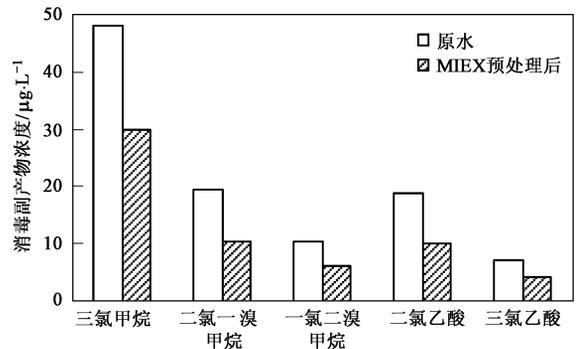


图 5 MIEX 预处理前后消毒副产物含量的变化

Fig. 5 Variation of the concentration of disinfection by-products

但各种副产物的浓度有了明显下降,这说明 MIEX 预处理对消毒副产物的前体物具有较好的去除作用.

3 讨论

为进一步确定 MIEX 预处理对亲水性有机物为主体的水源水的处理效果,将本研究结果与其他类似研究结果进行对比,结果见表 4.

表 4 MIEX 对亲水性有机物占主体的原水中有机物的去除效果比较

Table 4 Comparative NOM removals after MIEX treatment reported in different batch studies for hydrophilic waters

原水	Draycote 原水 ^[8]	河水和水库水 混合原水 ^[10]	California 市 4 种原水 ^[11]	Estuarine 原水 ^[12]	长江原水
DOC/mg L ⁻¹	10.7	5.5~6.3	5.1	4~4.9	3.0
SUVA/L·(m·mg) ⁻¹	1.3	2.4~2.8	2.0	2.4~2.9	1.9
MIEX 投加量/mL L ⁻¹	10	2~5	8	10	10
MIEX 接触时间/min	10	20	30	10	15
DOC 去除率/%	64	77~79	43	40~62	37

由表 4 可以看出,针对亲水性有机物占主体的原水中 DOC 的去除效果不尽相同,去除率范围在 37%~79%之间.而本研究中得出的去除率低于其他人的研究结果.分析认为,10 mL/L 的投加量已经是同类研究中投加量的最高值,而接触时间超过 10 min 时对有机物的去除效果已没有明显的影响^[10,12],故可排除 MIEX 剂量或和接触时间是致因.表 4 的数据反映出,原水中有机物去除率与原水 DOC 值并没有明显的相关关系,去除率最高的是 DOC 为 5.5~6.3 mg/L 的河流和湖泊混合原水的试验结果.针对有机物的相对分子质量区间和有机物分级的研究结果尚难以说明 MIEX 预处理对长江原水中有机物去除率较低的原因.可见,目前表征水中有机物含量和性质的几个指标并不能用于表示其被 MIEX 去除的潜力,其他表征有机物特性的指标有待后续加强研究,以支持 MIEX 技术的应用.

由图 2、图 3 可以看出,MIEX 预处理对水中较低相对分子质量区间 (<1 000) 的有机物和亲水性有机物的去除率可达 37%.这部分有机物是常规净水工艺和活性炭吸附难以有效去除的部分,也是三卤甲烷的前体物^[13],Ames 试验结果的致突变性也主要缘自较小相对分子质量的有机物.MIEX 预处理能有效去除这部分有机物,对饮用水安全很重要.

MIEX 是一种阴离子交换树脂,主要去除带负电的 DOC,而亲水性有机物一般所带电荷均较低^[8],所以,可以认为 MIEX 树脂对水中 DOC 的去除并非完全是离子交换作用,可能还有其他与电荷无关的机制存在.Fettig^[14] 经研究认为,阴离子交换树脂对水中大部分 NOM 的去除是离子交换作用,而对于小分子有机物,表面吸附作用也有很大贡献,有机物的分子极性会促进其与树脂发生离子交换或被吸附而去除.MIEX 对水中有机物的去除机制尚待进一步研究.

4 结论

(1) 长江原水中的有机物主要为小分子亲水性有机物,亲水性有机物所占比例超过 50%,常规混凝工艺对其去除效果较差.

(2) MIEX 预处理技术可有效强化水中有机物的去除效果,当投加量为 10 mL/L、接触时间为 15 min 时,DOC 去除率达到 35%以上,消毒试验中消毒副产物生成量降低了 50%左右.

(3) 有机物相对分子质量分布与分级的结果表

明,MIEX 预处理可在一定程度上改善小分子亲水性有机物的去除效果.

(4) 紫外扫描结果表明,MIEX 预处理对在 190~250 nm 有吸收的有机物的去除效果明显,对在高于 250 nm 波长处有吸收有机物去除效果与混凝沉淀相比没有明显提高.

参考文献:

- [1] Jarvis P, Mergen M, Banks J, *et al.* Pilot scale comparison of enhanced coagulation with magnetic resin plus coagulation systems [J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42(4):1276-1282.
- [2] Boyer H T, Singer P C. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions[J]. *Water Research*, 2006, 40(15):2865-2876.
- [3] Boyer H T, Miller C T, Singer P C. Modeling the removal of dissolved organic carbon by ion exchange in a completely mixed flow reactor[J]. *Water Research*, 2008, 42(8):1897-1906.
- [4] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R I. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations [J]. *Environmental Science Technology*, 1990, 24(11):1655-1664.
- [5] 董秉直,曹达文,陈艳. 饮用水膜深度处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [6] Croue J P, Martin B. Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water [J]. *JAWWA*, 1994, 86(12):73-81.
- [7] 王占生,刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [8] Mergen M R, Bruce J, Simon A P, *et al.* Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use [J]. *Water Research*, 2008, 42(8):1977-1988.
- [9] Edzwald J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants [J]. *Water Science Technology*, 1993, 27(11):21-35.
- [10] Humbert H, Gallard H, Suty H, *et al.* Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water [J]. *Water Research*, 2005, 39(9):1699-1708.
- [11] Boyer T, Singer P. Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors [J]. *Water Research*, 2005, 39(7):1265-1276.
- [12] Kim S, Schwer P, Amy G, *et al.* Bench-scale magnetic ion exchange practice for the removal of natural organic matter and bromide from estuarine waters[A]. In: *Proceedings of the American Water Works Association Water Quality and Technology Conference* [C]. Quebec, Canada, 2005.
- [13] Chang C N, Chao A, Lee F S, *et al.* Influence of molecular weight distribution of organic substances on the removal efficiency of DBPs in a conventional water treatment plant[J]. *Water Science Technology*, 2000, 41(10-11):43-49.
- [14] Fettig J. Removal of humic substances by adsorption/ion exchange [J]. *Water Science Technology*, 1999, 40(9):173-182.