MIEX技术控制饮用水消毒副产物的研究进展

陈 卫[1,2], 韩志刚[1,2], 刘 成[1], 谢成塔[1], 周 华[1]
(1. 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 饮用水安全研究所, 江苏 南京 210098)

摘 要: MIEX技术及其组合工艺能有效控制 DBPs的生成,在国外得到了广泛应用,而国内对该技术的相关研究才刚刚起步。为探讨 MIEX技术控制消毒副产物生成的效能,并推动该技术在我国的研究与应用,比较分析了目前国际上 MIEX技术及其组合工艺对不同水源水的应用情况。结果表明, MIEX技术能有效去除小分子有机物,对 DOC和 UV_{254}的去除率可达 80%和 95%以上,对溴离子的去除率可达 65%;MIEX技术作为预处理单元能减少后续氯化消毒或臭氧氧化的剂量,与混凝沉淀工艺组合时可最大程度地控制 THMs和 HAAs的生成量,且能节省 60%左右的混凝剂;MIEX与粉末活性炭组合对有机物的去除有互补增强作用(对 DOC的去除率达 90%以上),与膜分离技术组合时对 UV_{254}的去除率高达 95%以上(MIEX投加量为 10 mL/L)。因此 MIEX技术是一种有效控制消毒副产物的新技术,具有很好的推广应用价值。

关键词: 饮用水处理; MIEX技术; 消毒副产物
中图分类号: TU991 **文献标识码**: B **文章编号**: 1000-4602(2009)06-0014-05

Study on MIEX Technology for Controlling Drinking Water Disinfection By-products

CHEN Wei[1,2], HAN Zhi-gang[1,2], LIU Cheng[1], XIE Cheng-ta[1], ZHOU Hua[1]
(1. *College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing* 210098, *China;*
2. *Drinking Water Safety Research Institute, Hohai University, Nanjing* 210098, *China*)

Abstract: The production of DBPs can be controlled by magnetic ion exchange (MIEX) technology and its combination with other technologies. This technology has been used abroad, but not used in China. To examine the performance of MIEX technology for controlling disinfection by-products, and promote the research and application of this technology in China, a comparative analysis of application of MIEX technology and its combined process in different raw waters was done. The results show that MIEX technology can effectively remove low molecular weight organics, and the removal rates of DOC, UV_{254} and bromide ion are 80%, 95% and 65%. MIEX pre-treatment can reduce the subsequent chlorine and ozone dosage. The combination of MIEX technology with coagulation and sedimentation can control the production of THMs and HAAs to the maximum extent possible and save the coagulant by 60%. MIEX and powdered activated carbon (PAC) are enhanced and complemented each other in the removal of organics, which leads to DOC removal of more than 90%. The combined process of MIEX technology and membranes can remove more than 95% UV_{254} when the dosage of MIEX is 10 mL/L. It is indicated that

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z311); 国家科技支撑项目(2006BAB17、2007BAC26B03)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

MIEX technology is a new technology for controlling the formation of disinfection by-products effectively, and has good popularization value.

Key words: drinking water treatment; MIEX technology; disinfection by-products

在饮用水的氯消毒过程中,水中的氯或溴与有机物发生化学反应生成消毒副产物 (DBPs),有文献报道的 DBPs已有 600～700种[1,2]。现有技术主要是通过吸附、氧化、生物降解和膜滤等去除水中的有机物,但对消毒副产物前体物中小分子质量区间有机物的去除效果有限,不能有效控制 DBPs的生成。

MIEX技术是澳大利亚专家开发的一种水处理专利技术。该技术在国外的应用研究结果表明,MIEX及其组合工艺能有效去除有机物,特别是消毒副产物前体物,能有效控制 DBPs的生成[3～5]。MIEX技术为我国饮用水处理提供了一条新的途径,目前国内的相关研究刚刚起步。为此,笔者介绍了 MIEX技术及其组合工艺控制消毒副产物生成的效能,以期为该技术在我国的发展与应用提供参考。

1　MIEX® 技术概况

磁性离子交换树脂 (magnetic ion exchange resin,MIEX)是以聚丙烯为母体的季铵型离子交换树脂,氯离子 (Cl^-)作为可交换离子能与水中带负电的物质进行离子交换[3]。MIEX粒子的孔径比一般离子交换树脂小 2～5倍 (180 μm左右),因此具有更大的比表面积,使污染物质无需依赖粒子内部的孔道扩散就可与离子交换部位接触而被去除。MIEX在水中与小分子质量 DOC的亲和力大于与 Cl^- 的亲和力,能发生 DOC与 Cl^- 的交换反应,从而降低水中的 DOC含量。常温下可用浓度为 26%左右的食盐水对 MIEX粒子进行再生。

MIEX反应器和再生装置构成了 MIEX系统,MIEX反应器主要由搅拌区和斜板分离区组成。MIEX系统的工作流程见图 1。

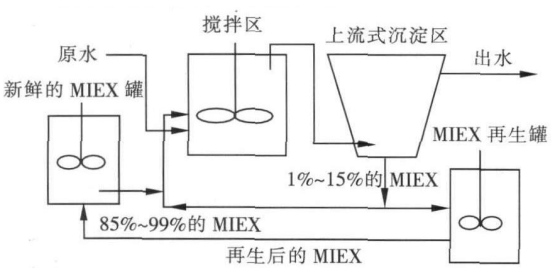

图 1　MIEX系统工作流程

Fig 1　Schematic diagram of MIEX system

水经 MIEX反应器底部以 20～30 m/h的流速向上流,MIEX粒子与进水中的 DOC等污染物经搅拌区充分接触后,在斜板分离区进行泥水分离,粒子的磁性具有强化分离的作用。失效粒子被定时定量地输送到再生罐中,再生后回到反应器中再利用。MIEX粒子的损失率 <0.1%,再生废液自动高度浓缩。该系统连续运行,离子交换与再生同时进行。

2　MIEX控制消毒副产物的生成效果

国外在 MIEX控制消毒副产物方面的研究主要是直接去除 DBPs前体物和通过减少氧化剂、消毒剂用量以控制 DBPs生成。

2.1　去除消毒副产物的前体物

2.1.1　去除水中天然有机物 (NOM)

通常认为水中的天然有机物 (NOM)是消毒副产物的前体物,主要为腐殖酸和富里酸。它们与氯反应后可生成三卤甲烷和卤乙酸等。Boyer等[3]研究了 MIEX对卤乙酸生成势 (HAAFP)、三卤甲烷生成势 (THMFP)、DOC和 UV_{254}的去除效果,结果表明,其对消毒副产物生成势的去除与对 DOC、UV_{254}的去除有很好的相关性,这两个指标可间接表示 DBPs前体物,MIEX对四个指标的去除率顺序为 UV_{254} > HAAFP > DOC = THMFP。研究表明[4～12],MIEX对不同水源水的 DOC、UV_{254}都有很高的去除率,最高可分别达到 80%和 95%,即说明 MIEX可以有效控制 DBPs的生成。

不同分子质量区间的有机物对 DBPs的贡献不同,Chang等[13]的研究显示,DBPs中的 $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 主要由分子质量为 500～1 000 u的有机物生成,而毒性更大的 $CHClBr_2$ 和 $CHBr_3$ 则由分子质量 <500 u的有机物生成。赵振业等[14]的研究认为,DBPs前体物主要为分子质量 <500 u的小分子有机物所产生,即小分子有机物是主要的 DBPs前体物。有研究表明[3～5,9,15,16],MIEX主要去除小分子区间和中等分子质量区间的有机物,也即表明其可有效去除 DBPs前体物。原因是 MIEX的微小孔径能阻挡大分子有机物进入树脂内部进行离子交换,而小分子有机物可以通过孔道扩散到树脂各离子交换点而被去除。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

利用 DAX-8、XAD-4和 IRA-958三种树脂将水中的 NOM分为亲水性、憎水性物质[17,18],以此可考察其对 DBPs生成的影响。通常认为亲水性物质是主要的 DBPs前体物,采用常规工艺很难将其去除,故不能有效控制 DBPs的生成。研究表明[3,8,9,16],MIEX可同时去除亲水、憎水性有机物。Boyer等[3]用 MIEX分别处理有机物中的亲水酸(HPIA)、憎水酸(HPOA)和中性酸(TPHA),结果表明,MIEX对三种有机物的去除效果较好,当 MIEX投量为 5 mL/L时,对 HPIA、HPOA和 TPHA的去除率分别达 68%、75%和 75%。Mergen[9]和 Fearing等[4]的研究也有相似结果。另外,MIEX粒子的磁性作用使其在分离区中相互聚集沉淀,并吸附捕集水中的非阴离子型污染物进行共沉,强化了对不同性质有机物的去除效果。

2.1.2 去除水中的溴化物(Br^-)

原水中的 Br^-会在臭氧化过程中生成 BrO_3^-,对饮用水安全造成威胁。有研究[19]认为 Br^-与 THMs的生成有相关性,是 DBPs的主要前体物之一,而常规工艺对其去除效果很差。Singer和 Boyer等[3,5]的研究表明,MIEX对不同水源水中 Br^-的去除率分别为 45%和 28%。Humbert等[20]用不同的阴离子交换树脂进行除溴比较,结果表明在 MIEX投量为 8 mL/L条件下反应 30 min,对 Br^-的去除率可达 65%,效果明显优于其他树脂。

MIEX在除 Br^-过程中易受其他带负电物质的影响,研究发现原水的碱度越高,则对 Br^-的去除率越低[3,5,11]。这是因为 CO_3^{2-}会与 Br^-竞争氯离子交换位,影响了对 Br^-的去除。因此,在 MIEX去除 Br^-的过程中,适当排除其他带负电物质的影响有利于保证除溴效果并有效控制 DBPs的生成。

2.2 减少氧化剂和消毒剂的使用量

当水源水受到有机污染时,通常在常规工艺基础上增加氯化或臭氧氧化处理,导致生成 DBPs的安全隐患。而 MIEX预处理可控制 DBPs的生成[3,11],提高水质化学安全性。

经过 MIEX预处理或者深度处理过的水,可使氯化消毒剂量减少 60%以上,THMFP和 HAAFP的生成量降低 80%左右[3~5,7]。Johnson等[11]通过"常规工艺+臭氧化"和"MIEX+臭氧化"两种工艺控制臭氧消毒副产物的比较发现,经 MIEX预处理后的臭氧化所需臭氧量有所降低,BrO_3^-生成量减少 80%以上。

3 MIEX与其他工艺组合控制消毒副产物

3.1 MIEX与混凝组合

强化混凝是去除 DBPs前体物的方法之一,但混凝沉淀主要是去除大分子有机物,对 DBPs的控制效果有限。Singer等[7]对比研究了"MIEX预处理"、"铝盐混凝"和"MIEX+铝盐混凝"对 THMs和 HAAs的去除效果,结果表明 MIEX比单独使用铝盐混凝剂对 THMs和 HAAs的去除率更高,"MIEX+铝盐混凝"对 THMs和 HAAs的去除率提高不明显。Fearing等[4]以铁盐混凝剂与 MIEX预处理对比及其组合研究表明,当原水中有机物主要为亲水中性物质时,铁盐混凝对 DBPs的去除比 MIEX更有效;当 MIEX与铁盐混凝组合时可最大程度地控制 THMs和 HAAs的生成,对 DBPs的去除最有效,且能节省 60%左右的混凝剂。

3.2 MIEX与活性炭组合

活性炭是去除有机物的有效方法之一,活性炭主要是去除分子质量为 500~3 000 u的有机物,去除率在 70%左右,对分子质量 <500 u和分子质量 >3 ku的有机物去除效果则较差。活性炭对三卤甲烷的去除率为 20%~30%,在控制消毒副产物方面有一定的作用。Humbert等[8]用 MIEX与粉末活性炭(PAC)组合处理水中的有机物和杀虫剂,试验结果表明,对 DOC的去除率可达 90%以上,显然 MIEX与 PAC组合对有机物的去除有互补增强作用,MIEX作为 PAC的预处理可有效去除小分子有机物,还可改善活性炭的孔道阻塞效应,提高其吸附能力,实现高效去除 DBPs的前体物。

3.3 MIEX与膜分离组合

膜分离水处理技术(如超滤和微滤等)具有很多优越性,其去除污染物的范围广泛(从无机物到有机物,从病毒、细菌到微粒甚至特殊溶液体系的分离)。由于膜材料的原因,其对小分子物质的去除及对 DBPs的控制效果有限。此外,膜污染也是膜分离技术应用中要解决的突出问题。

研究表明[12,21,22],MIEX与膜分离组合工艺有助于提高对有机物的去除率,并控制 DBPs的生成。Korbutowicz等[12]采用 MIEX与不同截留分子质量(5、10、30 ku)的超滤膜组合工艺去除水中的有机物,结果表明两种技术组合对有机物的去除效果较好,且超滤膜截留分子质量的大小对组合工艺处理

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

效果的影响很小,当MIEX投量为10 mL/L时,三种组合工艺对UV_{254}的去除率分别高达98.3%、96.9%和95.5%。MIEX前置处理能互补性地解决超滤膜不能去除小分子有机物的问题。

Humbert等[21]和Fabris等[22]的研究表明,MIEX预处理分别与超滤膜和微滤膜联用,并不能有效控制膜污染,但是MIEX与混凝联用再后置超滤膜和微滤膜,可以有效控制膜污染。Fabris等[22]用MIEX、粉末活性炭和聚合铝混凝联用作为微滤膜的预处理,发现MIEX与聚合铝混凝联用比MIEX与粉末活性炭联用能更有效地控制膜污染。

4　结论与展望

MIEX技术能有效去除有机物和溴等消毒副产物前体物;MIEX预处理能减少后续氯化消毒或臭氧氧化的剂量,有助于控制消毒副产物的生成;MIEX与混凝沉淀、活性炭和膜组合使用时可最大程度地控制消毒副产物的生成。MIEX是一种控制消毒副产物的新技术,其在澳大利亚、美国和欧洲等地得到广泛应用。

目前MIEX技术在我国的研究还处于起步阶段,对其机理和应用性研究还很少。未来,将主要针对高藻和含溴水源水开展MIEX技术试验性研究。通过对MIEX技术及其组合工艺的研究,以期解决藻类有机物污染及预氧化和消毒引起的消毒副产物问题;通过MIEX技术对Br^-的去除研究,以期控制臭氧工艺中产生的BrO_3^-及溴化消毒副产物的生成;同时从效能和经济效益等角度综合考虑MIEX技术对我国水体的适用性,为MIEX技术在国内的应用提供技术支持和参考。

参考文献:

[1] Yang X, Shang C. Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia and bromide[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(19): 4995 - 5001.

[2] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, *et al*. Occurrence of a new generation of disinfection by products[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(23): 7175 - 7185.

[3] Boyer T H, Singer P C. Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors[J]. Water Res, 2005, 39(7): 1265 - 1276.

[4] Fearing D A, Banks J, Guyetand S, *et al*. Combination of ferric and MIEX® for the treatment of a humic rich water[J]. Water Res, 2004, 38(10): 2551 - 2558.

[5] Bayer T H, Singer P C. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions[J]. Water Res, 2006, 40(15): 2865 - 2876.

[6] Budd G C, Long B, Edwards J C, *et al*. Evaluation of MIEX Process Impacts on Different Source Waters[R]. Denver: American Water Works Association Research Foundation, 2005.

[7] Singer P C, Bilyk K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin[J]. Water Res, 2002, 36(16): 4009 - 4022.

[8] 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 Res, 2008, 42(6 - 7): 1635 - 1643.

[9] Mergen M R D, Jefferson B, Parsons S A, *et al*. Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use[J]. Water Res, 2008, 42(8 - 9): 1977 - 1988.

[10] Kitis M, Harman B I, Yigit N O, *et al*. The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX®)[J]. React Funct Polym, 2007, 67(12): 1495 - 1504.

[11] Johnson C J, Singer P C. Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment[J]. Water Res, 2004, 38(17): 3738 - 3750.

[12] Korbutowicz M K, Nowak K M, Winnicki T. Water treatment using MIEX® DOC/ultrafiltration process[J]. Desalination, 2008, 221(1 - 3): 338 - 344.

[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 Sci Technol, 2000, 41(10 - 11): 43 - 49.

[14] 赵振业,肖贤明,李丽,等. 水体中不同相对分子质量有机质对饮用水消毒的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(6): 45 - 50.

[15] Allpike P B, Heitz A, Joll C A, *et al*. Size exclusion chromatography characterize DOC removal in drinking water treatment[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(7): 2334 - 2342.

[16] Boyer T H, Miller C T, Singer P C. Modeling the removal of dissolved organic carbon by ion exchange in a com-

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

pletely mixed flow reactor[J]. Water Res, 2008, 42(8-9): 1897-1906.

[17] Malcolm R L, MacCarthy P. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water[J]. Environ Int, 1992, 18(6): 597-607.

[18] Imai A, Matsushige K, Nagai T. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake[J]. Water Res, 2003, 37(17): 4284-4294.

[19] Duong H A, Berg M, Hang H M, *et al*. Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam[J]. Water Res, 2003, 37(13): 3242-3252.

[20] 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 Res, 2005, 39(9): 1699-1708.

[21] 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 Res, 2007, 41(17): 3803-3811.

[22] Fabris R, Lee E K, Chow C W K, *et al*. Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes[J]. J Membr Sci, 2007, 289(1-2): 231-240.

电话: 15850510324
E-mail: hzg@hhu.edu.cn
收稿日期: 2008-12-01

(上接第 13页)

[18] Zawaideh L L, Zhang T C. The effects of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe^0-water systems[J]. Water Sci Technol, 1998, 38(7): 107-115.

[19] Chen J L, Al-Abed S R, Ryan J A, *et al*. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron[J]. J Hazard Mater, 2001, 83(3): 243-254.

[20] Wang J K, Farrell J. Investigating the role of atomic hydrogen on chloroethene reactions with iron using Taefl analysis and electrochemical impedance spectroscopy[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(17): 3891-3896.

[21] Peng Lai, Zhao H Z, Wang C, *et al*. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes[J]. J Hazard Mater, 2007, 147(1-2): 232-239.

[22] Keenan C R, Sedlak D L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(4): 1262-1267.

[23] Huang C P, Wang H W, Chiu P C. Nitrate reduction by metallic iron[J]. Water Res, 1998, 32(8): 2257-2264.

[24] Hsu Jia-Chin, Lin Chien-Jung, Liao Chih-Hsiang, *et al*. Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of As(V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design[J]. Chemosphere, 2008, 72(7): 1049-1055.

[25] Ma L M, Zhang W X. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(15): 5384-5389.

[26] 李少林,马鲁铭,魏宏斌. 生化/催化铁内循环工艺处理精细化工区污水[J]. 环境工程, 2007, 25(4): 92-96.

[27] 周荣丰,肖华,卢亮,等. 催化铁内电解—生化法处理印染废水[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 74-77.

[28] 黄理辉,马鲁铭,毕学军,等. 催化铁内电解法处理印染废水试验[J]. 水处理技术, 2006, 32(4): 56-58.

[29] 张海臣,刘藏者,赵建国. 曝气催化铁内电解法对印染废水预处理的试验[J]. 工业水处理, 2007, 27(6): 35-37.

[30] 刘剑,马鲁铭,赖世华. 催化铁内电解/生物膜法处理化工废水[J]. 中国给水排水, 2004, 20(11): 55-57.

[31] 卢亮,任晓芬,唐葆彤. 催化铁内电解法为主的物化法工艺处理制革综合废水的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(9): 48-50.

电话: 15000552561
E-mail: wangzi@yahoo.cn
收稿日期: 2008-10-21

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net