

磁性离子交换树脂对原水中有机物去除效能的研究

陈卫^{1*}, 韩志刚¹, 刘成¹, 许航¹, 袁恒² (1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 北京天雨润泽科技有限公司, 北京 100053)

摘要: 采用磁性离子交换树脂(MIEX)预处理原水中有机物的中试试验结果表明, MIEX 技术可有效地去除原水中的有机物, 对 UV₂₅₄, DOC 和 COD_{Mn} 的去除率分别稳定在 82%、66% 和 50%, MIEX 预处理可以有效强化混凝沉淀对有机物、藻细胞和浊度的去除. 与常规工艺相比, 在混凝剂聚合氯化铝投加量降低 56% 时, 该工艺对 UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 的去除率分别为 90% 和 71%, 对藻细胞数和浊度的去除率分别为 99% 和 95%. 对溶解性有机物分级和分子量分布的测定表明, MIEX 预处理主要去除混凝沉淀无法有效去除的小分子区间的亲水性和疏水性有机物, 可以有效控制消毒副产物的产生, MIEX 预处理与混凝沉淀联用工艺出水的三卤甲烷生成势(THMFP)和卤乙酸生成势(HAAFP)比原水降低了 88% 和 87%.

关键词: 磁性离子交换树脂; 预处理; 有机物; 消毒副产物; 藻类

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2009)07-0707-06

Removal efficiency of organic matter in raw water with a magnetic ion exchange resin. CHEN Wei^{1*}, HAN Zhi-gang¹, LIU Cheng¹, XU Hang¹, YUAN Heng² (1. College of Environment Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Beijing Tianyurunze Technology, Limited Company, Beijing 100053, China). *China Environmental Science*, 2009, 29(7): 707~712

Abstract: A pilot-scale experiment was employed to evaluate a magnetic ion exchange resin for the removal of organics from raw water. Treatment with the magnetic ion exchange resin (MIEX) was effective in removing organic carbon. 82% UV₂₅₄, 66% DOC and 50% COD_{Mn} removals were obtained respectively by the use of MIEX alone. Combination of MIEX and coagulation-settlement process enhanced removal of organics, algae and turbidity. 90% UV₂₅₄, 71% COD_{Mn} and 99% algae cells were removed by the combined process. Using MIEX as a pre-treatment before coagulation could reduce 56% PAC demand. Fractionation and molecular weight distribution were also investigated. MIEX process was shown to be effective in removing both hydrophobic and hydrophilic DOC, while conventional process could only remove hydrophobic DOC. MIEX process was highly effective at removing small molecular weight organics and coagulation was shown to preferentially remove large molecular weight organics. MIEX process followed by coagulation could reduce 88% THMFP and 87% HAAFP.

Key words: magnetic ion exchange resin(MIEX); pretreatment; organic matter; disinfection by-products; algae

磁性离子交换树脂(MIEX)是以聚丙烯为母体的季胺型离子交换树脂, 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. MIEX 粒子孔径是一般离子交换树脂的 1/5~1/2(150~180 μm), 因此有更大的比表面积, 使得污染物质不需要依赖粒子内部孔道扩散就可与离子交换部位接触然后被去除^[1-3]. 该粒子内部含铁氧化物具有磁性, 磁性可加速 MIEX 的沉降分离, 提高处理效率.

的污染物均具有显著的去除效果, 能有效地控制消毒副产物的生成, 并可大大节省絮凝剂投加量, 提高常规工艺处理能力. Johnson 等^[6]的研究表明, MIEX 对 DOC、UV₂₅₄ 的去除率高达 90% 和 95%, 同时大部分研究^[1,3-6]表明, MIEX 主要去除小分子量有机物, 因此 MIEX 能够有效去除消毒

收稿日期: 2008-11-14

基金项目: 国家“863”项目(2006AA06Z311); 国家自然科学基金资助项目(50638020)

* 责任作者, 教授, cw5826@hhu.edu.cn

副产物前体物.Singer 等的研究^[1,3,6]表明,MIEX 可去除水中 Br^- ,减少 BrO_3^- 的生成.MIEX 预处理还具有改善膜和活性炭等效能^[7-8].

国内对 MIEX 技术的相关研究还较少.本试验针对江苏苏北某微污染水源水的水质问题,结合水厂常规工艺,研究 MIEX 预处理技术对原水中有机物、消毒副产物前体物等的去除效能,及对其他水质指标的净化效果,以期 MIEX 技术在我国的应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验用水采用江苏苏北某水厂原水.原水水质为: pH8.0~8.2, COD_{Mn} 3.7~5.3mg/L, DOC 3.5~4.8mg/L, UV_{254} 为 0.081~0.102 cm^{-1} ,浊度为 19~88NTU,氯化物 22~66mg/L, SO_4^{2-} 51mg/L, TDS 300mg/L.

1.2 试验材料

MIEX (Orica Co., Australia);混凝剂 PAC 溶液质量浓度为 10%,pH5,由试验所在水厂提供; Amberlite DAX-8, XAD-4 以及 IRA-958 树脂 (Sigma-Aldrich Co., USA); 0.45 μm 微滤膜(醋酸纤维素膜); PL、YC 系列超滤膜和超滤杯 (Millipore Co., USA)等.

1.3 工艺流程与试验方法

水厂饮用水处理工艺流程及 MIEX 预处理试验系统见图 1.

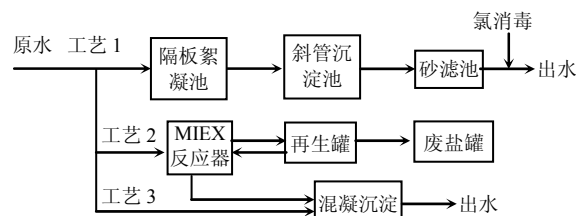


图 1 水厂工艺流程示意

Fig.1 Process flow of water plant

MIEX 试验系统由 MIEX 反应器、再生罐和废盐罐组成.MIEX 反应器由搅拌反应区和斜板分离区两部分构成.搅拌反应区中的 MIEX 粒子经搅拌与进水充分混合,与污染物

接触发生离子交换反应;在上部斜板分离区,进行高效泥水分离,出水采用六联搅拌机进行混凝沉淀试验.失效 MIEX 粒子经食盐溶液(浓度 23%)再生后循环利用.MIEX 系统处理水量为 1.5L/s,搅拌反应区体积为 554L,分离区体积为 804L,再生罐为 165L, MIEX 装载量为 300L.试验共 6 周,采用 3 种通水倍数(BV,即处理水量与树脂的体积比)分别为 500,800, 1200BV.

试验比较分析了水厂混凝沉淀工艺(工艺 1)、MIEX 预处理、MIEX 预处理+混凝沉淀(工艺 2)和混凝沉淀试验(工艺 3)对污染物的去除效能及强化混凝作用.工艺 3 参照工艺 1 模拟实际生产的运行情况,工艺 2 中 PAC 投加量无特殊说明时为工艺 1 投加量的 40%.

1.4 检测项目与方法

UV_{254} 采用 Millipore 0.45 μm 微滤膜,HACH 紫外分光光度扫描仪,DOC 采用 Millipore 0.45 μm 微滤膜,MultiN/C2100TOC 仪测定; COD_{Mn} 采用高锰酸钾氧化法测定;铝盐采用铬天青 S 分光光度法测定;藻细胞数采用镜检法计数.同时测定耗氯量、消毒副产物生成势、有机物分子量分布和分级表征,其中耗氯量、三卤甲烷生成势(THMFP)的和卤乙酸生成势(HAAFP)的测定参考文献[9]进行.

有机物分级采用树脂分级法^[10].先将水样用 0.1mol/LHCl 调整 pH 值为 2,流经 DAX-8 和 XAD-4 柱,再将水样用 0.1mol/LNaOH 调整 pH 值为 8,流经 IRA-958 柱,分别测定各部分出水的 TOC,采用差值法得出各部分含量.在 DAX-8 柱上吸附的为疏水性有机物(HOM),在 XAD-4 柱上吸附的为弱疏水性有机物(WHOM),在 IRA-958 柱(阴离子交换树脂柱)上吸附的为荷电(负电)亲水性物质(HIC),在任何柱子上不吸附的物质为亲水中性物质(HIN).

有机物的分子量分布采用 PL、YC 系列超滤膜和超滤杯进行分离.首先将水样过 0.45 μm 微滤膜,然后分别过截留分子量为 30000,10000, 3000,1000Dalton 的超滤膜,测定各滤过液的 TOC,采用差值法得出有机物的分子量区间.

2 结果与讨论

2.1 有机物的去除

2.1.1 MIEX 预处理与工艺 1 的对比 由图 2 可见,不同通水倍数(BV)下,MIEX 预处理对 DOC,COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的平均去除率分别为 66%、50%和 82%,明显优于工艺 1,且 MIEX 通水倍数的变化对去除效果影响不大,故实际运行时可通过提高通水倍数来降低运行成本。

MIEX 预处理对 3 个指标的去除率呈现 UV₂₅₄> DOC > COD_{Mn},国外的研究^[1,3,5]也有类似结果. UV₂₅₄ 所表征的是水中含不饱和键的有机物,这些物质大部分为憎水性荷电物质,而 DOC 表征的全部溶解性有机物以及 COD_{Mn} 所表征的有机物相对比较复杂,因 MIEX 是离子交换树脂,故其优先去除 UV₂₅₄ 所表征的荷电有机物. Mergen 等^[5]的研究表明,水中有机物的分子量分布是影响 MIEX 处理效能的最重要因素,MIEX 主要通过离子交换作用和微粒吸附作用去除污染物,小分子有机物比大分子有机物更易进入粒子内部而优先被去除,UV₂₅₄ 和 DOC 所表征的是溶解性物质,其分子量较小,因此与 COD_{Mn} 相比 MIEX 对 UV₂₅₄ 和 DOC 等溶解性物质有更高的去除率.

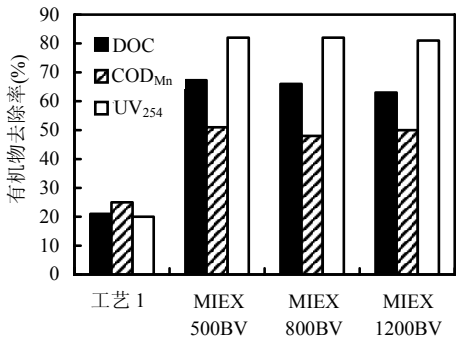


图 2 不同工艺对有机物的去除率

Fig.2 Removal rate of organics in different process

2.1.2 工艺 2 与工艺 3 的对比 工艺 2 和工艺 3 对 UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 的去除率见图 3。

由图 3 可见,工艺 2 对有机物的去除率明显高于工艺 3. PAC 投加量为 32mg/L 时,工艺 3 对 UV₂₅₄

和 COD_{Mn} 的去除率分别为 22%和 27%; PAC 投加量为 14mg/L 时,工艺 2 对 UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 的去除率分别高达 90%和 71%. Singer 等^[4]指出,MIEX 预处理可去除影响混凝效果的大部分有机物,主要为腐殖酸及其他一些亲水性物质,而这些物质会消耗大量的混凝剂,并且混凝沉淀对其处理效果甚微.本试验验证了 Singer 等^[4]的研究结果,即 MIEX 预处理在强化混凝对有机物去除能力的同时还可节省 PAC 投加量(工艺 2 比工艺 3 节省 PAC 投加量 56%左右).

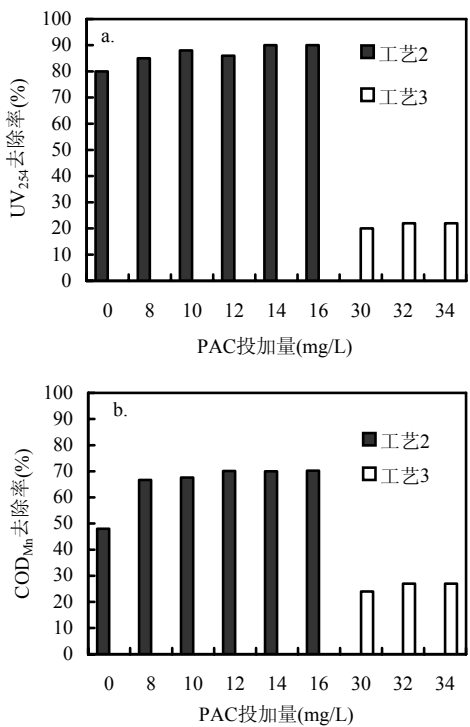


图 3 工艺 2 和工艺 3 对 UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 的去除率

Fig.3 Removal rate of UV₂₅₄ and COD_{Mn} by the process 2 and 3

此外,MIEX 预处理后进行混凝沉淀对 COD_{Mn} 的去除率可以提高 21%,但是对 UV₂₅₄ 的去除率提高不大,验证了 MIEX 预处理主要去除溶解性有机物,而混凝沉淀对这部分有机物去除效果不明显。

2.1.3 有机物分子量分布及分级表征 原水、工艺 1 出水、MIEX 预处理出水和工艺 2 出水中

DOC 分子量分布和分级表征结果见图 4,图 5.工艺 1 和工艺 2 中 PAC 投加量分别为 32,14mg/L.

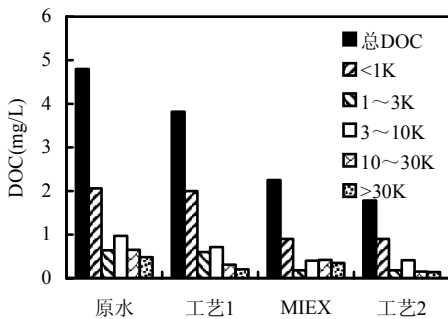


图4 有机物的分子量分布

Fig.4 Molecular weight distribution of organics

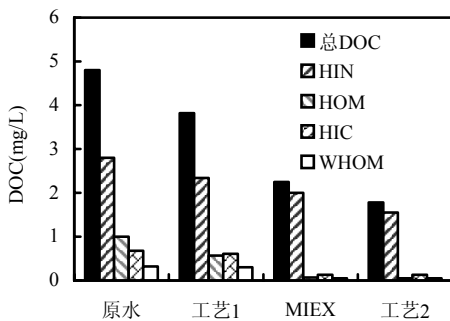


图5 有机物的分级

Fig.5 Fractionation of organics

原水中有机物分子量分布测定结果表明,有机物分子量主要集中在<1K 和 3~10K 区间内.由图 4 可见,工艺 1 可将原水中分子量区间为>30K, 10~30K 和 3~10K 的有机物浓度由 0.48,0.65, 0.97mg/L 降低到 0.14,0.15,0.41mg/L,去除率分别为 58%,52%和 27%,但<1K 和 1~3K 分子量区间有机物浓度下降较少,工艺 1 对这两区间有机物去除率低于 5%;MIEX 预处理工艺可将原水中分子量区间为<1K、1~3K 和 3~10K 的有机物浓度由 2.06,0.64, 0.97mg/L 降低到 0.9,0.18,0.4mg/L,去除率分别为 51%,65%和 58%;>30K 和 10~30K 分子量区间有机物浓度经 MIEX 预处理后由 0.48,0.65mg/L 下降到 0.35,0.42mg/L,去除率不到 30%;工艺 2 出水中>30K、10~30K、3~10K、1~3K 和<1K 分子量区间有机物浓度分别为 0.14,0.15,

0.41,0.18,0.90mg/L,因此工艺 2 对这些区间有机物去除率分别为 70%,76%,60%,71%和 56%.

由图 5 可见,原水中 HOM、WHOM、HIC 和 HIN 的浓度分别为 1,0.32,0.68,2.8mg/L,其中亲水性有机物占 72.5%,疏水性有机物占 27.5%.工艺 1 出水中 HOM、WHOM、HIC 和 HIN 的浓度分别为 0.57,0.3,0.61,2.34mg/L,有机物去除率分别为 43%、6%、16%和 10%;MIEX 预处理可以有效去除 HIC、HOM 和 WHOM,MIEX 处理出水中 HIC,HOM 和 WHOM 浓度分别为 0.13,0.07,0.05mg/L,有机物去除率分别高达 80%,93%和 84%,HIN 是水中有机物最难去除的部分,MIEX 预处理可将 HIN 浓度由 2.8 mg/L 降低到 2mg/L,对其去除率为 28.6%.此外,与 MIEX 预处理相比,工艺 2 对 HIC、HOM 和 WHOM 的去除率没有提高,但可以将 HIN 浓度降低到 1.55mg/L,去除率提高了 16%.

有机物分子量分布和分级表征结果进一步表明,MIEX 预处理主要去除小分子量区间的亲水性和疏水性有机物,混凝沉淀主要去除大分子量区间的疏水性有机物,MIEX 预处理与混凝沉淀联用可实现不同分子量区间有机物的去除,在一定程度上能提高对 HIN 的去除.这种结果可用离子交换树脂的孔道阻挡原理来解释,因为大分子物质依靠 MIEX 表面的离子交换作用,很难进入孔道内部接触离子交换部位而被去除,大分子物质的存在还会阻挡其他小分子物质进入内部孔道,因此 MIEX 主要用来去除小分子量有机物;磁性的作用使得 MIEX 粒子相互聚集提高其微孔吸附能力,因此其对 HIN 有一定的去除作用.

2.2 浊度的去除

不同 PAC 投加量情况下,工艺 2 和工艺 3 对浊度的去除情况见图 6.图 6 中“原水+32mg/LPAC”表示工艺 3 投加 PAC32mg/L; MIEX+8mg/L PAC~MIEX+16mg/LPAC 表示工艺 2 分别投加 PAC8, 10,12,14,16mg/L

当 MIEX 预处理采用 800BV 通水倍数时,工艺 2 投加 PAC14mg/L 可以将浊度由 44NTU 降低到 2.3NTU,去除率为 95%,与工艺 3 投加 PAC32mg/L 的效果相当.因此达到相同浊度处理

效果时,工艺 2 比工艺 3 节省了 56%的药剂.同时 MIEX 预处理大大提高了后续混凝沉淀对浊度的去除效果.有机物的存在会消耗大量的混凝剂,且亲水性有机物会粘附混凝剂影响混凝效果.因此 MIEX 预处理可去除大部分有机物,减少对混凝的干扰,有利于提高除浊效果.随着 MIEX 通水倍数的提高,除浊效果稍有下降.

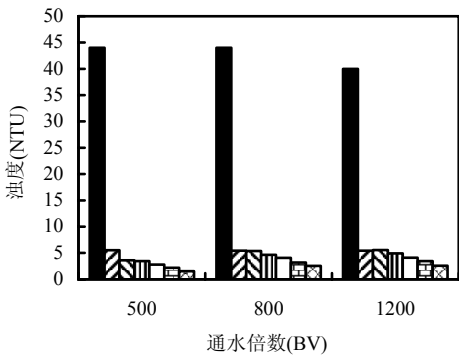


图 6 工艺 2 和工艺 3 对浊度的去除效果
Fig.6 Removal of turbidity by the process 2and 3

■ 原水 ▨ 原水+PAC32mg/L ▩ MIEX+PAC8mg/L
▧ MIEX+PAC10mg/L □ MIEX+PAC12mg/L
▦ MIEX+PAC14mg/L ▤ MIEX+PAC16mg/L

2.3 消毒副产物生成势的控制

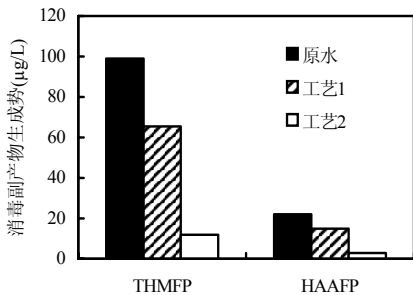


图 7 不同工艺对消毒副产物生成势的去除效果
Fig.7 Removal of THMFP and HAAFP by different process

水体中的有机物与氯等消毒剂反应时会形成三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等消毒副产物,THMFP 和 HAAFP 可以用来评价水体生成 THMs 和 HAAs 的潜能.本研究中原水的 THMFP 和 HAAFP 的含量分别为 99.22µg/L.工艺 1 和工

艺 2 出水的消毒副产物生成势见图 7.由图 7 可见,工艺 1 对 THMFP 和 HAAFP 的去除率分别为 34%和 32%,MIEX 预处理与混凝沉淀联用可去除 88%THMFP 和 87%HAAFP.有研究^[11]表明,UV₂₅₄ 和 DOC 可作为消毒副产物前体物的表征指标,前述已说明 MIEX 对 UV₂₅₄ 和 DOC 有很好的去除率,因此 MIEX 预处理可通过去除消毒副产物前体物实现对消毒副产物的控制.

2.4 藻类的去除及处理后水中残留铝的含量
原水中藻类主要以绿藻为主,占 70%,蓝藻占 20%,硅藻及其他藻类占 10%,藻细胞数为 3.3×10⁷ 个/L.MIEX 预处理通水倍数为 800BV 时,工艺 2、工艺 3 和工艺 1 出水的藻细胞数分别为 3.2×10⁵,6.5×10⁶ 和 9.72×10⁶ 个/L,藻细胞数的去除率分别为 99%、80%和 65%.可见,MIEX 预处理能强化混凝沉淀对藻类的去除效果.

工艺 3 出水的铝盐含量为 0.225mg/L,超过国家标准规定的 0.2mg/L^[12];工艺 1 和工艺 2 出水中铝盐含量分别为 0.189,0.108mg/L,工艺 2 比工艺 1 和工艺 3 出水的铝盐含量分别降低了 42%和 52%.因此,MIEX 预处理大大减少了混凝剂投加量,也起到控制出水中铝盐的作用.

3 结论

- 3.1 MIEX 预处理可有效去除饮用水中的有机物,对 DOC,UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 的去除率分别为 66%,82%和 50%,优于常规工艺; MIEX 预处理还可强化混凝沉淀对有机物,浊度和藻类的去除.
- 3.2 MIEX 预处理可以有效去除分子量<1K 和 1~3K 区间的亲水性和疏水性有机物.MIEX 与常规工艺组合能实现不同性质有机物的有效去除.
- 3.3 MIEX 技术能有效地去除消毒副产物前体物,实现对消毒副产物的控制,MIEX 与混凝沉淀联用可去除 88%THMFP 和 87%HAAFP.

参考文献:

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

[2] Fearing D A, Banks J, Guyetand S, et al. Combination of ferric and MIEX® for the treatment of a humic rich water [J]. Water

- Research, 2004,38(10):2551-2558.
- [3] Boyer 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 Research, 2006,40(15):2865-2876.
- [4] Singer P C, Bilyk K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin [J]. Water Research, 2002,36(16):4009-4022.
- [5] 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 Research, 2008,42(8):1977-1988.
- [6] 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 Research, 2004,38(17):3738-3750.
- [7] 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(7):1635-1643.
- [8] 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.
- [9] 林细萍,卢益新,张得明,等. THMFP 及 HAAFP 的测定方法 [J]. 中国给水排水, 2003,19(10):98-100.
- [10] 魏群山,王东升,余剑锋,等. 水体溶解性有机物的化学分级表征: 原理与方法 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006,7(10): 17-21,82.
- [11] Edzwald J K, Becker W C, Wattier K L. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors [J] J. Am. Water Works Assoc., 1985,7(4):122.
- [12] GB5749—2006 生活饮用水卫生标准 [S].
- 致谢:** 本研究得到了澳大利亚 ORICA 公司的大力支持,在此表示感谢.
- 作者简介:** 陈 卫(1958-),女,黑龙江哈尔滨人,教授,博士,主要从事水污染控制理论与技术研究.发表论文 80 余篇.

富营养化污染和负面经济效益导致的“有毒负债”

ES&T 最近发表的一项研究表明,流经美国的淡水水体也已经受到过量氮、磷元素的污染.文章作者提到,为了治理此类污染,美国每年投资 4 百万美元对淡水水源地进行污染物降解.

生态学家们从地理学,地质学,植被分布和人类健康影响等方面考虑对美国地域进行生态划分.通过研究发现,与档案中的监测数据相比,在 14 个研究区域中,有 12 个区的 90%河流已经含有过量的氮磷.经过计算还发现,目前的监测值与以前的中值平均值相比,氮超过 5.5 倍,磷超过 3 倍.

EPA 已经制定了关于氮磷污染的水质量标准,各个洲也正在筹划解决问题的方法.但是,如果主要的“污染贡献者”是非点源的话,那么 EPA 和各州制定的计划就不会那么有效.

富营养化污染现象在大部分国家中都存在,但是相关经济影响的研究就相对较少.这篇发表在 ES&T 上的研究从 4 个方面量化了氮污染对美国的影响.(1)富营养化将对滨湖避暑山庄的房地产价值产生影响;(2)滨湖度假区的娱乐活动,如钓鱼及其他娱乐活动将会相对减少;(3)水体生物多样性减少导致的负面经济效益;(4)饮用水净化的成本.作者还发现,由于富营养化,那些濒临灭绝物种或是珍稀物种都会受到危害,而美国每年要花费 440 万美元用于拯救此类物种.而其他的花费每年要达到 43 亿,因为当纯净的饮用水源被污染后,人们需要花钱买瓶装或桶装水;当湖泊因为发臭或是水质有问题不能用于娱乐活动时,当地政府将会损失该部分收入.

作者建议,鉴于污染防治比污染治理要便宜,因此应积极采取防治措施.英国 Essex 大学环境与社会中心的环境学家 Jules Pretty 说:“这是一种善意的提醒.生态服务系统是世界经济中一种潜在价值,环境污染是一种有毒负债.当今,世界正背负着巨大的债务,其中真正的债务是巨大的环境债.而这些环境债将由我们的子孙后代逐渐偿还.”

李青青 摘自《Environmental Science & Technology》January 1(2009)