

磁性离子交换树脂处理南方湖泊水的中试研究

李为兵^{1,2}, 陈卫¹, 袁哲¹, 刘泽山³, 李慧³

(1. 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 昆山市自来水集团有限公司, 江苏 昆山 215300; 3. 北京天雨润泽科技有限公司, 北京 100053)

摘要: 考察了磁性离子交换树脂(MIEX)预处理/常规处理/活性炭吸附组合工艺对湖泊源水中 COD_{Mn} 、THMs、浊度、藻类及 Br^- 的去除效果。结果表明:在常规处理工艺前增加MIEX预处理后,对 COD_{Mn} 的去除率提高了32%,对藻类的去除率提高了9%,并可节约混凝剂投量约40%;MIEX预处理/常规处理/活性炭吸附联用工艺对 COD_{Mn} 的去除率接近90%,使三卤甲烷含量降低了约90%,可作为生产饮用水和直饮水的优选方案之一;MIEX能有效去除水中的溴离子,但对其去除率会随通水倍数的增加而下降,实际应用中通水倍数取800较适宜。

关键词: 磁性离子交换树脂; 湖泊水; 预处理; 有机物; 溴离子

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2011)01-0005-04

Magnetic Ion Exchange Resin for Treatment of Lake Water in Southern China

LI Wei-bing^{1,2}, CHEN Wei¹, YUAN Zhe¹, LIU Ze-shan³, LI Hui³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. Kunshan Water Supply Group Co. Ltd., Kunshan 215300, China; 3. Beijing Tianyurunze Technology Co. Ltd., Beijing 100053, China)

Abstract: The combined process of magnetic ion exchange resin (MIEX) pretreatment, conventional process and activated carbon adsorption was used to treat lake source water, and the removal efficiencies of COD_{Mn} , THMs, turbidity, algae and Br^- were investigated. The results indicate that: ① After MIEX pretreatment, the removal rates of COD_{Mn} and algae in conventional process are increased by 32% and 9%, and the coagulant dosage is saved by 40%; ② The removal rate of COD_{Mn} in the combined process approaches 90%, trihalomethane content is reduced by approximately 90%, and the combined process can be used as one of the options for drinking water and direct drinking water production; ③ MIEX can effectively remove bromine ion in the water, but its removal rate is decreased with increasing of bed volume (BV, volume ratio of tested wastewater to resin), and 800 BV should be taken in the practical application.

Key words: magnetic ion exchange resin (MIEX); lake water; pretreatment; organic matter; bromine ion

磁性离子交换树脂(MIEX)由澳大利亚联邦科学与工业研究院、南澳水务局和 Orica 公司共同开发,是以聚丙烯为母体的季胺型离子交换树脂,其中的氯离子能与阴离子(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Br^- 等,选择性依次降低)进行离子交换,从而实现 MIEX 粒子与

有机物的结合,经固液分离后就可将水中的污染物去除。MIEX 的孔径约为 180 μm ,比大多数树脂要小很多,因此具有很强的交换能力^[1,2]。

笔者根据前期研究成果^[3,4],采用 MIEX 预处理/常规处理/活性炭过滤组合工艺,通过中试对南

方某水厂的湖泊源水进行处理,研究了 MIEX 工艺与传统工艺结合的处理效果,以及 MIEX 对溴离子的去除效能。

1 材料与方法

1.1 试剂

聚合氯化铝(PAC)、高锰酸钾(分析纯)、草酸钠(分析纯)以及溴化物、氯仿、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、溴仿标液(购自国家标物中心)。

1.2 检测项目及方法

浊度:浊度仪; COD_{Mn} :酸性高锰酸钾法;藻类:体内荧光法;三卤甲烷(THMs):顶空气相色谱法; Br^- :离子色谱法。

1.3 材料与仪器

试验用水(取自水厂的取水口)、磁性离子交换树脂、2100N 浊度仪、Hydrolab 多参数测定仪、ICS90 离子色谱仪、3800 气相色谱仪。

常规水处理中试装置由昆山市自来水集团有限公司提供,MIEX[®] MAGNAPAK[™] 中试装置(见图1)由某公司提供。



图1 MIEX[®] MAGNAPAK[™] 中试装置

Fig.1 Pilot equipment of MIEX[®] MAGNAPAK[™]

1.4 试验方法

试验时间为2008年6月19日—8月1日,系统处理水量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。MIEX 工艺的通水倍数为800,再生盐为氯化钠。混凝剂为聚合氯化铝(PAC),预处理工艺的投量为 12 mg/L ,常规混凝工艺的投量为 20 mg/L 。砂滤柱直径为680 mm,承托层采用 $\phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ 的石英砂(厚度为5 cm),滤层采用 $\phi 0.8 \sim 1 \text{ mm}$ 的石英砂(厚度为153 cm),反冲洗周期为24 h。活性炭柱直径为450 mm,承托层采用 $\phi 1 \sim 2 \text{ mm}$

的石英砂(厚度为20 cm),活性炭粒径为10~20目(厚度为200 cm)。MIEX 系统的工作流程见图2。

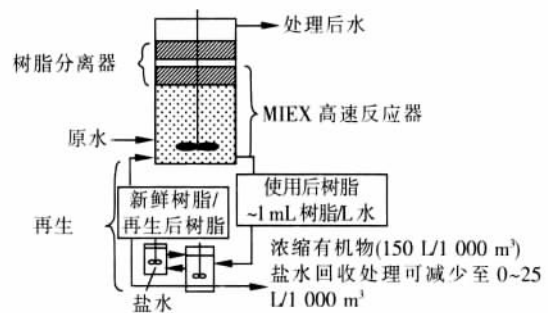


图2 MIEX 系统工作流程

Fig.2 Schematic diagram of MIEX system

2 结果与讨论

2.1 对常规水质指标的去除效果

试验期间对主要常规水质指标的去除效果(40次检测的平均值)见图3。

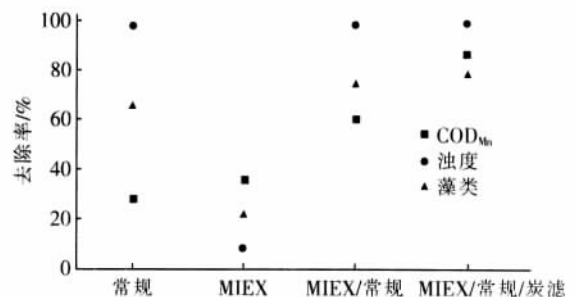


图3 不同工艺的除污效果对比

Fig.3 Comparison of pollutant removal efficiency among different processes

由图3可知,MIEX 预处理工艺对 COD_{Mn} 和藻类的去除率分别达到36%和22%,其中对 COD_{Mn} 的去除率高于常规处理工艺(28%);MIEX 工艺对去除浊度的贡献小,进一步反映出其表面不易附着悬浮物和胶体,有利于正常运行^[3]。

将MIEX 预处理与常规处理工艺结合后,对 COD_{Mn} 和藻类的去除率分别达到60%和74%,高于常规处理的28%和65%;对浊度的去除率与后者相当,约为98%,且节省混凝剂投量约40%,充分证明MIEX 工艺去除溶解性有机物的高效性和促进混凝沉淀的良好效果。MIEX 预处理/常规处理/炭滤组合工艺对 COD_{Mn} 和藻类的去除率分别为86%和78%。

由此可见,MIEX 作为预处理工艺与常规处理联用后,对有机物的去除率可提高32%;若再与活性炭吸附联用,可大幅提高对 COD_{Mn} 的去除率,出水

COD_{Mn} 浓度远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 和《饮用净水水质标准》(CJ 94—2005) 中规定的限值(3.0 和 2.0 mg/L), 同时浊度也可达标, 并避免了臭氧/生物活性炭工艺的溴酸盐和生物泄漏问题^[5], 大大提高了水质安全性, 可以作为生产饮用水和直饮水的优选方案之一。

2.2 对消毒副产物的控制效果

湖泊源水的水质常年保持稳定。为研究 MIEX 工艺对氯化消毒副产物三卤甲烷的控制效果, 比较了水厂常规处理工艺、常规/O₃-BAC 深度处理工艺以及 MIEX 预处理/常规处理/活性炭吸附联用工艺出水的三卤甲烷含量, 结果见表 1。

表 1 三卤甲烷检测结果

Tab. 1 Trihalomethanes test results

项 目	常规	常规/深度处理	组合工艺
氯仿/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3	1.2	0
一氯二溴甲烷/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	32	11.1	1.1
二氯一溴甲烷/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	18	4.4	4.5
溴仿/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	19	9.2	0.1
三卤甲烷	0.9	0.3	0.09

由表 1 可见, 臭氧/生物活性炭工艺使常规处理工艺出水中三卤甲烷的含量降低了约 67%, 而 MIEX 预处理/常规处理/活性炭吸附联用工艺则使三卤甲烷含量降低了约 90%, 大大提高了出水的化学安全性。

2.3 对臭氧消毒副产物前体物的去除效果

水厂源水因受上游来水污染而导致溴化物含量较高(介于 0.1~0.4 mg/L 之间), 使水厂的臭氧/生物活性炭深度处理工艺受到影响, 臭氧投加量受到限制。MIEX 工艺对溴离子的去除效果见图 4。

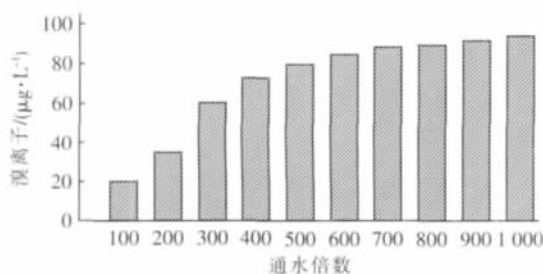


图 4 MIEX 工艺对溴化物的去除

Fig. 4 Removal of bromide by MIEX

MIEX 颗粒能有效置换源水中的溴离子, 并随 MIEX 颗粒的再生而被转移去除, 可在一定程度上减轻溴化物对深度处理工艺的影响。随着通水倍数

的增加, 对溴离子的去除率由 80% 左右逐渐降低到不足 15%。其中, 当通水倍数 < 200 时, 对溴离子的去除率 > 68%; 在通水倍数为 200~800 时, 对溴离子的去除率从 68% 降至 18%, 其原因可能是随着 MIEX 交换负荷的提高, 对溴离子的吸附能力减弱; 而当通水倍数 > 800 时, 对溴离子的去除率已低于 15%, 但下降平缓。因此, 实际生产应用中通水倍数取 800 比较适宜, 此时对溴离子的去除可以满足投加臭氧的要求。

2.4 预处理成本分析

MIEX 系统的运行成本主要包含装置材料费、运行管理费等。按照中试规模为 120 m³/d、通水倍数为 800、电费为 1.0 元/(kW·h)、工业盐价格为 650 元/t、每天的树脂流失率为 0.1%、固定资产折旧年限为 20 年计算, 吨水处理成本见表 2。

表 2 MIEX 中试处理成本

Tab. 2 Costs of MIEX pilot 元·m⁻³

项目	能耗	树脂	人工	折旧	工业盐	总计
数值	0.007	0.21	0.005	0.04	0.033	0.295

由表 2 可见, MIEX 预处理增加了约 0.3 元/m³ 的运行成本, 但同时可节省混凝剂约 40%, 并可将对 COD_{Mn} 的去除率提高至 90%, 非常适用于南方微污染源水的处理, 且在大规模推广应用之后, MIEX 的运行成本仍然有下降的空间。

3 结论

MIEX 预处理与常规处理工艺相结合, 可大幅提高对 COD_{Mn} 的去除率, 对去除藻类也有帮助, 并且在除浊率相当的基础上, 节省混凝剂投量约 40%。MIEX 预处理/常规处理/活性炭吸附组合工艺对 COD_{Mn} 的去除率接近 90%, 并可降低三卤甲烷含量达 90%, 同时避免了臭氧/生物活性炭工艺的溴酸盐和生物泄漏问题, 大大提高了水质安全性, 可以作为生产饮用水和直饮水的优选方案之一。MIEX 颗粒能够有效去除源水中的溴离子, 但对其去除率随通水倍数的增加而下降, 在实际应用中通水倍数取 800 较适宜。MIEX 预处理工艺的运行成本约为 0.3 元/m³。

参考文献:

- [1] 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.

(下转第 11 页)

因获得较多的碳源而能较好地释磷,另一方面,较长的好氧池停留时间也能保证其充分吸磷。第二级 A/O 对去除总磷的贡献并不大,这主要是因为其进水中的碳源少且缺氧池的停留时间短。在该阶段,当提高进水 C/N 值至 5 时对 COD、SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别为 89.0%、89.4%、93.2%。

3 结论

① 采用改良型两级 A/O 工艺处理畜禽养殖场的沼液,在经过 1 个月的污泥培养及逐渐加大沼液比例的驯化后,对 SS、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 的平均去除率分别达到 90.7%、90.7%、92.3%、76.4%、84%,处理效果较优。

② 将沼液与集水池出水混合使 C/N 值为 5,并以 7:3 的配比分别进入第一、二级缺氧池,对 COD、SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 的去除率分别达到 89.0%、89.4%、93.2%、87.5%、98.8%,出水水质能较为稳定达标排放。

③ 在两级 A/O 工艺中,第一级对 TN 和 TP 的去除贡献率大,第二级可通过调节好氧池的曝气量和缺氧池的进水量,在分担负荷的同时,保证出水水质达标。

参考文献:

- [1] Huijsmans J F M, Hol J M G, Vermeulen G D. Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land [J]. *Atmos Environ*, 2003, 37 (3): 669-680.
- [2] 胡琳琳,王建龙,文湘华. 低溶解氧条件下生物脱氮

研究中的新现象 [J]. *应用与环境生物学报*, 2003, 9 (4): 444-447.

- [3] 邓良伟,陈铭铭. IC 工艺处理猪场废水试验研究 [J]. *中国沼气*, 2001, 19(2): 12-15.
- [4] 卞有生. 生态农业中废弃物的处理与再生利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] 操卫平,冯玉军,李正山. 高氮低碳废水生物脱氮研究进展 [J]. *化工环保*, 2004, 24(4): 266-270.
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 吴淑云,祝贵兵,彭永臻. 分段进水生物脱氮工艺最高脱氮率的探讨 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, 39 (4): 594-598.
- [8] Kuba T, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system [J]. *Water Res*, 1996, 30 (7): 1702-1710.
- [9] 邱慎初,丁堂堂. 分段进水的生物除磷脱氮工艺 [J]. *中国给水排水*, 2003, 19(4): 32-36.
- [10] Claudiane O, Florent C, Yves C, et al. artificial aeration to increase pollutant removal efficiency of constructed wetlands in cold climate [J]. *Ecol Eng*, 2006, 27(3): 258-264.

作者简介:余薇薇(1985-),女,四川资中人,博士研究生,研究方向为水处理工艺及理论。

电话:13752921087

E-mail: yu11237@sina.com

收稿日期:2010-08-11

(上接第 7 页)

- [2] 冯正宇,陈卫,韩正刚,等. 磁性离子交换树脂与超滤膜联用处理淮河原水 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25 (15): 4-7.
- [3] 袁哲,陈卫,陶辉,等. MIEX/超滤一体化工艺净化长江原水的研究 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(5): 33-37.
- [4] 李为兵,陈卫,戴鸣,等. 新型 MIEX[®] 离子交换树脂在饮用水处理中的应用研究 [J]. *净水技术*, 2009, 28 (5): 47-51.

- [5] 高乃云,严宽,乐林生. 饮用水强化处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

作者简介:李为兵(1975-),男,四川北川人,博士研究生,高级工程师,研究方向为饮用水安全和水体生态修复。

电话:(0512) 57855023

E-mail: liweibing1116@163.com

收稿日期:2010-09-20