

磁性离子交换树脂在饮用水预处理中的应用

潘若平, 邓慧萍

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 磁性离子交换树脂(MIEX[®]Resin)是水处理领域新开发的一种新型树脂, 由于其在给水预处理中的良好效果, 成为研究的热点。文章对 MIEX[®]Resin 的基本工作原理、MIEX[®]DOC 工艺的组成和效果、MIEX[®]DOC 工艺与其它水处理工艺的联合应用情况作了简要综述。MIEX[®]树脂的珠粒粒径和磁性, 是 MIEX[®]树脂有别于传统树脂的最大特点, 并且这两个特点使此种树脂在给水预处理中得以有效应用。MIEX[®]DOC 工艺对相对分子质量中等和小的有机物有较高的去除率, 与混凝在去除有机物方面具有互补作用, 磁性离子交换树脂能极大改善后续工艺的处理效果。

关键词: 磁性离子交换树脂; MIEX[®]DOC 工艺; 联合应用; 经济性

中图分类号: TU991.27; TQ425.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2009)02-0063-05

Application of magnetic ion exchange resin in drinking water pretreatment

PAN Ruo-ping, DENG Hui-ping

(Environmental Science and Engineering Department, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Magnetic ion exchange resin(MIEX[®] resin) is a newly developed resin applied in drinking water treatment, since MIEX[®] resin shows a good performance in feedwater pretreatment, it has received significant interests from researchers. The basic working principle, the major constituents and performance of MIEX[®] DOC process, the combination application of MIEX[®]DOC and other water treatment processes were summarized. It can be seen that the greatest difference between the MIEX[®] resin and the traditional resin is the particle size and magnetism, and because of these two characteristics, the MIEX[®] resin can be effectively applied in feedwater pretreatment. MIEX[®]DOC process has higher removal effect on the organic matters with medium molecular weight or small molecular weight and shows a complementary effect on organic matter removal when be combined with coagulation process, so it can draw a conclusion that, MIEX[®]resin can greatly improve the treatment efficiency of the subsequent process.

Keywords: magnetic ion exchange resin; MIEX[®]DOC process; combination application; economical efficiency

磁性离子交换树脂(MIEX[®]Resin)是澳大利亚 ORICA 公司开发的主要用于去除水中天然有机物(NOM)的新型树脂, 基于此种树脂开发的 MIEX[®]DOC 工艺, 主要应用于给水预处理, 能有效降低水中溶解性有机物含量。MIEX[®]DOC 工艺在澳大利亚和美国等地区已经应用多年(最大规模处理水量是 $11.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)^[1], 此工艺能有效去除色度和异味, 减少水中有机和无机污染物, 控制消毒副产物的生成^[2]。

1 磁性离子树脂的物化特征

MIEX[®]树脂是一种大孔强酸型、丙烯酸系阴离子交换树脂, 活性基团交换离子一般为 Cl^- , 比表面积很大; 在制备树脂时加入 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等磁性物质, 从而具有磁性, 加入的磁性物质通过物理作用与树脂结合, 对树脂的化学性能基本不产生影响; 此磁性树脂属交联聚甲基丙烯酸型树脂, 具有较好

收稿日期: 2008-10-20; 修回日期: 2008-12-03

的耐腐蚀和耐磨损性能, 并且耐有机物污染^[1-3]。

MIEX[®]树脂有两处不同于传统树脂的鲜明特点: 首先, 这种 Cl 型阴离子交换树脂珠粒的粒径约 150 ~ 180 μm , 是传统树脂粒径的 1/3 ~ 1/2^[4], 因此, 此种树脂具有较大的比表面积, 使其能够迅速吸附水中有机物进行离子交换反应, 并且在树脂再生时提供较大的接触反应面积, 提高树脂再生反应速率。树脂颗粒粒径较小, 有机物一般吸附在珠粒表面, 不会扩散吸附到树脂内部, 从而能够提高树脂再生率, 减少有机物对树脂的污染; 同时由于树脂较小的粒径和质量, 对水中悬浮颗粒的吸附性能较差, 悬浮物对树脂的影响较小。其次, 在树脂珠粒的化学组成中含有磁性物质, 这种磁性物质像一个微弱的磁体, 在一定的流化状态下珠粒相互分散, 树脂与水中阴离子发生离子交换反应后, 当水流流动降低到一定程度, 树脂珠粒由于磁性引力相互吸引迅速聚集成较大的颗粒, 依靠重力沉降到池底。因此, 磁性物质的加入解决了树脂因不易沉降随水流流失的问题^[5]。

2 MIEX[®]技术原理和工艺过程

2.1 磁性离子去除 DOC 原理

微污染源水中溶解性有机物由于含有羧基、羟基等弱酸性基团, 在中性水体中一般带有负电, 带负电的溶解性有机碳(DOC)与树脂表面的 Cl^- 发生离子交换反应。视水源水质的特点, 水中能进行阴离子交换反应的有机物约 60% ~ 90%^[2]。MIEX[®]树脂上的活性基团具有较强的交换性能, 可以和有机物的弱酸离子发生交换反应。并且这些活性基团具有较强的选择性, 即使进水 DOC 的质量浓度很低(小于 15 mg/L), 也有很高的去除率。DOC 离子交换过程如图 1 所示^[3]。

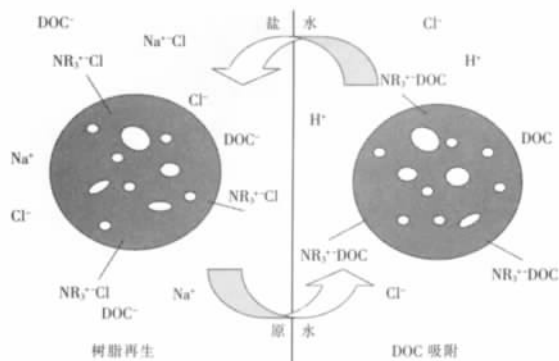


图 1 DOC 离子交换过程

Fig. 1 Process of DOC ion exchange

2.2 MIEX[®]DOC 工艺过程

磁性离子交换树脂工艺去除 DOC 一般包括 3 个阶段: 接触反应阶段、分离循环阶段和再生阶段。前两个阶段是在固定的水处理构筑物中连续进行的, 而再生阶段是个独立的过程, 可以分批进行^[1,5-7]。工艺流程如图 2 所示^[1]。

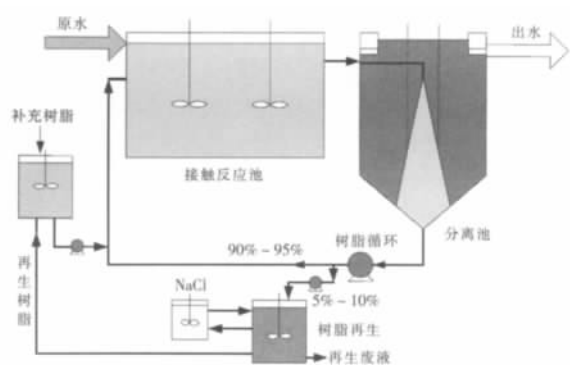


图 2 MIEX[®]DOC 工艺流程

Fig. 2 Flow of MIEX[®]DOC process

2.2.1 接触反应阶段

该阶段发生在接触反应池内, 反应池通过机械搅拌使原水、回流树脂以及补充树脂混合均匀。叶轮外缘速率小于 5 m/s, G 值较低, 一方面, 使树脂珠粒处于流化状态以便和水中 DOC 充分接触, 另一方面, 防止能量过高不利于树脂和 DOC 的离子交换反应。由于树脂比表面积较大, 离子交换反应在 2 ~ 3 min 内基本反应完全, 水力停留时间较低, 约 10 ~ 30 min, 所以反应池容积较小, 占地面积也有限。

在反应池内加入的新鲜树脂, 是为了补充分离池内流失的树脂以及送去再生系统的树脂, 从而保持反应池内树脂浓度和活性。吸附了 DOC 的树脂随水流进入分离沉淀池。

2.2.2 分离循环阶段

悬浮树脂随水流进入分离沉淀池后, 水流流速放缓, 紊动性降低。树脂由于磁力相互吸引聚集成较大絮体, 并重力沉淀在池底。在缓慢上向流的分离池内, 树脂随水流流失率很低(小于 1%), 流失的树脂大部分是因磨损丧失了磁性, 其余大部分树脂沉降在分离池树脂浓缩区。分离池树脂浓缩区约占分离池容积的 20% ~ 30%, 浓缩后树脂由底部的回流泵排出。

回流泵排出的树脂, 约 5% ~ 10% 进入再生系统, 剩余大部分进入接触反应池入口。在循环过程

中, 由于树脂粒径较小, 泵对树脂磨损有限。分离沉淀池的出水, 再经过混凝、沉淀、过滤及消毒常规工艺, 或是其它一些水处理工艺, 最后进入城市供水管网。

2.2.3 再生阶段

从分离池内分流来的树脂很少, 所以树脂的再生可以批量进行, 再生频率 6 ~ 8 h。一般树脂再生时不需要反冲洗, 每升树脂再生需消耗 NaCl 约为 90 g, 实际中再生剂一般使用 100 ~ 120 g NaCl, 再生剂可以利用多次。对一些水源来说, 往再生液内加入一些 NaOH 能改善再生效果, 并且定期酸洗树脂有利于去除树脂上吸附的金属离子。再生消耗水量不到总处理水量的 0.1%。

2.3 MIEX[®]DOC 工艺主要优点

MIEX[®]DOC 工艺的主要优点为:

- (1) 可连续运行, 也可批量处理;
- (2) 树脂投加量少, 且循环再生利用次数高;
- (3) 树脂有磁性, 具有快速沉降性能, 且树脂流失率低;
- (4) DOC 去除率高, 可达 80%, 有效降低水中有机物含量;
- (5) 与其它工艺联用, 可提高后续工艺效率;
- (6) 减少后续工艺中混凝和消毒过程化学药剂的投加量, 使水厂产污泥量降低;
- (7) 占地面积小, 建设和运行管理费用低。

3 MIEX[®]树脂的应用

3.1 MIEX[®]树脂去除效果

3.1.1 对有机物的去除作用

从实际运行的水厂和一些试验可知, MIEX[®]DOC 作为预处理工艺对原水中有机物去除率约 40% ~ 60%, 比任何单体工艺的去除率都要高。在静态试验中, Kitis 等^[4]发现在吸附反应达到平衡时, MIEX[®]树脂对 5 种不同水源的 UV₂₅₄ 去除率在 75% ~ 80%, DOC 去除率分别为 54%、61%、74%、58%、72%; Humbert 等^[5]投加树脂 5 mL/L, 接触反应 40 min 后 DOC 去除达到了 80%。磁性树脂对 DOC 的吸附反应也很迅速, 在反应初的 20 ~ 30 min^[3] 就可以去除大部分阴离子有机物。另外, 对于某些特殊水质, MIEX[®]树脂对有机物的去除率也很稳定, Katie 等^[8]用 MIEX[®]树脂处理低浊度高碱度水时, 在变换树脂用量(20 ~ 30 mL/L)以及树脂再生次数(1 ~ 5 次)等试验条件下, 磁性树

脂对 DOC 的去除率基本稳定在 34% 左右。

MIEX[®]树脂对水中亲水性和疏水性有机物都有很好的吸附效果^[3], 对亲水性有机物去除率较高, Rong Zhang 等^[9]试验发现 MIEX[®]树脂对亲水性有机物去除率为 69.1%, 而对疏水性去除率为 56.5%。MIEX[®]树脂去除有机物的相对分子质量分布范围也很宽, 对中间分子和小分子有机物去除率较高, MIEX[®]树脂去除 NOM 的特点与混凝去除有机物特点形成了互补(混凝对疏水性、大分子有机物有很好的去除作用)^[10]。所以二者结合使用对有机物的去除效果就更为明显。

3.1.2 对消毒副产物的控制作用

水中未去除的溶解性有机物与消毒剂反应导致了消毒副产物的出现, 在消毒前尽量减少有机物浓度, 可以有效控制消毒副产物的生成。MIEX[®]树脂工艺作为预处理, 能去除 40% ~ 60% 的有机物, 因此消毒副产物可以得到有效控制。Singer^[3]用磁性树脂处理 9 种不同水源, THM、HAA 生成量减少 60% ~ 90%, 对高碱度、TOC 浓度较低的水质, 絮凝对消毒副产物的前致物去除效果很差, 但磁性树脂却有稳定的去除效果。另外, 磁性树脂还可以通过离子交换反应去除部分溴离子, 在臭氧做消毒剂时能减少溴酸根的产生。

3.1.3 去除无机阴离子

MIEX[®]树脂在吸附阴离子有机物的同时, 也对水中硝酸根、碳酸根、硫酸根等阴离子有一定的去除作用, MIEX[®]树脂对阴离子有机物的亲和力较大, 无机阴离子的竞争吸附对有机物的影响很小, 但无机阴离子间会有竞争吸附。Kitis 等^[4]发现 MIEX[®]树脂在去除 5 种水源中 54% ~ 72% 的有机物的同时, 还去除 17% ~ 42% 的硝酸盐和 9% ~ 24% 的硫酸盐。

3.1.4 其它污染物质

Kowalska^[6]考察了不同因素对 MIEX[®]树脂去除表面活性剂的影响, 表面活性剂的质量浓度从 15 mg/L 增加到 300 mg/L, 磁性树脂对其去除率依然很高约 90% 左右; 在树脂用量从 2.5 mL/L 增加到 20 mL/L 时, 接触反应 40 min 后, 表面活性剂去除率从 61% 增大到 92%; 而当水中存在无机阴离子时(加入了 Na₂SO₄), 硫酸根离子与表面活性剂发生竞争吸附; 另外, pH 值变化对表面活性剂的吸附也会产生影响。

3.2 与其它工艺联合应用效果

随着 MIEX[®]DOC 工艺的成功应用, 及其在去除 DOC 和控制消毒副产物中的显著效果, 引起了广大研究者对磁性离子交换树脂的极大兴趣, MIEX[®]DOC 预处理工艺与其他水处理工艺联合应用也成为研究的热点。

3.2.1 强化混凝

由于 MIEX[®]树脂吸附去除的有机物在相对分子质量和亲疏水性方面能够跟混凝去除的有机物形成互补, 在常规工艺的混凝过程前增设 MIEX[®]DOC 工艺能够极大的提高有机物去除率。Singer^[3]在混凝前增加磁性离子交换树脂, DOC 去除率从 50% 增加到 87%, UV₂₅₄ 去除率从 78% 增加到 94%, THMFP 去除率从 34% 增加到 89%。在建设世界第一个 MIEX[®]DOC 工艺水厂(Wanneroo 水厂)的中试研究中, MIEX[®]DOC 工艺加混凝对 TOC 去除率大于 75%, THMFP 去除率大于 85%^[7,11]。磁性离子工艺强化混凝的另一个优点是减少絮凝剂投加量, Wanneroo 水厂中试研究发现, 在达到相同处理效果的情况下, 絮凝剂用量减少 70%。絮凝剂的用量减少, 可以降低污泥产量。

3.2.2 与膜联用

很多研究认为水中天然有机物是引起膜污染的主要物质^[12-13], 所以减少水中有机污染物可以有效降低膜污染。Korbutowicz 等^[13]把 MIEX[®]DOC 工艺作为超滤膜的预处理, 在投加 15 mL/L 树脂时, DOC 去除率约 80%, UV₂₅₄ 去除达 90%, 对色度去除约 85%, 结果极大改善了膜过滤出水水质, 降低了膜污染。

MIEX[®]DOC 工艺和混凝在去除有机物时具有互补作用, 因此, 二者常常联用作为膜的预处理工艺。Rong Zhang 等^[14]用 MIEX[®]DOC 工艺和混凝以及膜联用处理污水厂二沉池出水, 对有机物的去除率很高, 达到 90%, UV₂₅₄ 去除率达 95%, 同时, 在连续运行 8 h 后膜压力增加很小(小于 8 kPa)。

3.2.3 与臭氧及活性炭联用

Johnson^[15]用 MIEX[®]DOC 工艺预处理原水后进行臭氧氧化, 可以明显改善出水水质, DOC 去除率大于 70%, 同时减小色度和出水中溴酸盐含量。Humbert^[16]使用磁性树脂和粉末活性炭(PAC)分别去除原水中的残留杀虫剂(阿特拉津), 发现 MIEX[®]树脂对 DOC 去除率较高达 75%, 但其对阿特拉津

去除率不到 10%; 而 PAC 去除 DOC 小于 30%, 在 DOC 的影响下对阿特拉津的去除率为 68%~83%。MIEX[®]DOC 工艺作为 PAC 的预处理工艺时, DOC 的去除比 MIEX[®]DOC 工艺单独应用没有明显改善, 仅仅从 1.4 mg/L 降低到 1.2 mg/L, 但阿特拉津的去除率却增加了 20%。

3.3 工程应用的经济性比较

MIEX[®]DOC 工艺不仅具有技术上的优势, 而且从经济性上考虑也具有一定优势。澳大利亚的 Wanneroo 水厂进行改造, 在原有工艺基础上增加了 MIEX[®]DOC、活性炭和臭氧/生物活性炭 3 种不同工艺进行深度处理, 根据中试运行情况, 对这几种工艺的总投资进行了估算, 表 1^[7]所示为 DOC 去除率在达到 40%~50% 时, 这几种处理工艺的基建、运行管理费用比较。

表 1 Wanneroo 水厂几种 DOC 去除工艺投资成本比较
Tab. 1 Cost comparisons for DOC removal processes of Wanneroo GWTP

工艺名称	基建费用/ 百万美元	管理费用/ (美分·1000 加仑 ⁻¹)	总成本/ 百万美元
MIEX [®] DOC	9.1	24	31.5
O ₃ /BGAC ¹	8.5	76	99.3
O ₃ /BGAC ²	12.1	38	49.7
GAC ³	3.0	73	95.1

注: BGAC¹ 活性炭每 2 个月更换一次, 使用原有砂滤池改建, 单层滤床; BGAC² 活性炭每 4 个月更换一次, 新建双层滤床; GAC³ 活性炭每 2 个月更换一次, 使用原有砂滤池改建, 单层滤床。

MIEX[®]DOC 工艺之所以具有较好的经济性, 因为: 首先, 在基建方面, 磁性树脂工艺的构筑容积较小, 是另外两种方式所需构筑物容积的 15%~25%; 而且工艺所需设备简单, 使用现有水处理设备即可满足使用要求。其次, 在运行管理方面, 由于 MIEX[®]DOC 工艺能去除较大部分 DOC, 因此, 可以减少后续工艺的絮凝剂和化学药剂用量, 絮凝剂投加量的减少能够产生较少的污泥量; 而且树脂能够循环利用多次, 损失量较少, 无需像 GAC 滤池那样经常更换滤床; 所以运行管理费用较低^[7]。

4 结语

(1) MIEX[®]DOC 工艺去除有机物包括 3 个阶段, 接触反应、分离循环以及再生阶段, 通过阴离子交换反应吸附带负电的有机物, 再利用树脂的磁性快速凝聚从而使树脂与出水分离。工艺具有占地

面积小、基建投资省、处理效率高等特点。

(2) MIEX[®] Resin 对 DOC 有高效去除作用, 与混凝在去除污染物方面具有一定互补作用, 因此, 在现有水厂工艺改造过程中, 在不改变原有工艺基础上, 可以直接在絮凝池前增加 MIEX[®]DOC 工艺, 以减少水厂改建成本和占地面积。

(3) 磁性离子交换树脂与混凝的联合应用, 对有机物有极高去除率, 并且在工程实际中得到了应用。MIEX[®]DOC 与膜分离、活性炭以及臭氧氧化等技术联用的研究还有待深入。

(4) MIEX[®]DOC 工艺应用范围广, 在中小型水厂应用较多, 并且具有效率高和一定的经济性等优点, 因此, 在解决我国小城镇以及农村饮用水问题上, 具有广阔的应有前景。

参考文献:

- [1] M Slunjski, K Cadee, J Tattersall. MIEX[®] Resin water treatment process[R]. Netherlands: Aquatech Amsterdam, 2000.
- [2] B Bolto, D Dixon, R Eldridge, *et al.* Removal of natural organic matter by ion exchange[J]. *Water Res*, 2002, 36(20): 5057-5065.
- [3] P C Singer, K Bilyk. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin[J]. *Water Res*, 2002, 36(16): 4009-4022.
- [4] M Kitis, B Harman, N Yigit, *et al.* The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX[®]) [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, 67(12): 1495-1504.
- [5] H Humbert, H Gallard, V Jacquemet, *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.
- [6] Izabela Kowalska. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange [J]. *Desalination*, 2008, 221(1-3): 351-357.

- [7] K Cadee, B O Leary, P Smith. World's first magnetic ion exchange (MIEX[®]) water treatment plant to be installed in Western Australia[R]. Denver: AWWA Annual Conference, 2000.
- [8] Katie S, Brian D. A pilot plant evaluation of the magnetic ion exchange process for the removal of dissolved organic carbon at Draycote water treatment works [J]. *Water and Environment Journal*, 2005, 20(2): 65-67.
- [9] Rong Zhang, S Vigneswaran, H H Ngo. Magnetic ion exchange (MIEX[®]) resin as a pre-treatment to a submerged membrane system in the treatment of biologically treated wastewater [J]. *Desalination*, 2006, 192(1-3): 296-302.
- [10] T H Boyer, P C Singer. Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors [J]. *Water Res*, 2005, 39(7): 1265-1276.
- [11] P Smith, C Botica, R Lange. Design and construction of the world's first large scale MIEX[®] water treatment plant [R]. Canberra: 19th Federal AU Water Association Convention, 2001.
- [12] A W Zularisam, A F Ismail, R Salim. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment—a review [J]. *Desalination*, 2006, 194(1-3): 211-231.
- [13] M K Korbutowicz, K M Nowak, T Winnicki. Water treatment using MIEX[®]DOC/ultrafiltration process [J]. *Desalination*, 2006, 221(1-3): 338-344.
- [14] Rong Zhang, S Vigneswaran, H H Ngo. A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX[®]) and flocculation in wastewater treatment [J]. *Desalination*, 2007, 216(1-3): 325-333.
- [15] C J Johnson, P C Singer. Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment [J]. *Water Res*, 2004, 38(17): 3838-3850.
- [16] H Humbert, H Gallard, H Suty, *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.

作者简介: 潘若平(1983-), 男, 山东巨野人, 硕士研究生, 研究方向为饮用水深度处理技术, (电子信箱)panruoping@163.com。

·信息与动态·

海南开建 6 个污水处理项目

海南省污染减排现已进入攻坚阶段, 今年列入新开工计划的有琼海、临高、万宁、五指山、文昌等市县 6 个城镇污水处理项目。此外, 海南省还将上马一批垃圾处理项目, 通过污染综合治理, 力争完成海南省今年的减排目标。

海南省国土环境资源厅污控处有关负责人称, 今年海南将加强市县污染排放核查, 启动年度问责制度, 通过结构减排、工程减排和管理减排三大措施, 推进污染减排工作。海南省要确保 18 个污水处理项目、18 个垃圾处理项目年内竣工, 同时, 还要新开工 6 个污水处理项目和 13 个垃圾处理项目。

摘自 中国环境报 2009-03-24