

磁性离子交换树脂和超滤协同处理 微污染水源水的研究

李文洋¹, 张朝晖^{1,2}, 张宏伟^{1,2}, 王亮^{1,2}, 赵赫³, 苕城¹

(1.天津工业大学环境与化学工程学院, 300387; 2.天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建
国家重点实验室培育基地, 300387; 3.河北工业大学土木工程学院, 300401; 天津)

摘要:研究了磁性离子交换树脂和超滤膜组合工艺对微污染水源水的协同净化性能,并对膜污染进行了分析。结果表明,MIEX对有机物有很好的去处效果,主要去除对象为分子质量低于3k的腐殖质类有机物。MIEX+UF组合工艺对SUVA、COD_{Mn}和DOC的去除率分别为71.61%、60.34%和51.46%,出水浊度维持在0.1NTU以下。三维荧光光谱显示,原水中的有机物主要为陆生腐殖质类物质,组合工艺对其有很好的去除效果。膜污染分析表明,MIEX预处理虽然对UF进水中的有机物具有很好的去除效率,但却不能有效减缓UF膜污染,运行过程中膜污染阻力仍然在膜过滤总阻力构成中占最大比例(46.75%)。因此,采取措施减缓膜污染是进一步提高该组合工艺效能的关键

关键词: MIEX; 超滤; 组合工艺; 微污染水源水; 膜污染

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2014)01-0059-005

天然有机物(NOM)在水体中的含量较高,占水中有机物总量的一半以上,会造成水的色度升高,还会使水处理过程中混凝剂投量增加。此外,天然有机物还会与氯反应会生成三卤甲烷、卤乙酸等卤代致癌物,对人类健康存在很大危害。如果出厂水中有机物含量较高,未被去除的有机物在输水管网中会被管壁上附着的微生物所利用,使细菌大量繁殖,形成非生物稳定性的水。因此,如何有效地去除水体中的天然有机物成为饮用水处理领域的热点^[1-2]。

阴离子型磁性离子交换树脂(MIEX)中的氯离子(Cl⁻)能够与水中带负电的有机物进行离子交换,从而达到去除水中有机物的目的^[3]。一些研究表明,MIEX对水中的NOM有一定的去除作用,能够减少水中消毒副产物前体,MIEX还能够减少混凝剂用量,改善混凝效果,且再生性能良好,可反复使用,因此MIEX在饮用水处理中受到越来越广泛的关注^[4]。而超滤作为饮用水处理中的常见工艺,能够有效去除水中的大分子化合物、胶体、病毒、细菌、悬浮颗粒物和部分有机物^[5],以超滤为核心的第三代

城市饮用水净化工艺成为饮用水净化工艺新的发展方向。因此,本实验采用MIEX+UF组合工艺处理滦河水,研究二者对微污染水源水的协同净化效能以及膜污染情况。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用树脂为MIEX树脂,MIEX是强碱性阴离子树脂,粒径为150~180 μm,为一般树脂的1/5~1/2,比表面积大,传质效率高,其自身具有磁性,在水中容易沉降。

实验所用超滤膜(FP12.5-0.1-1.2F1.0)孔径0.02 μm;内径1.1 mm;外径0.6 mm;pH为2~10;操作压力0.01~0.05 MPa;温度为5~40 ℃。

实验所用原水为天津市某自来水厂的水源水-滦河水,pH为7.132~7.618;电导率为502~643 μS/cm;浊度为2.12~4.03 NTU;COD_{Mn}为2.692~3.563 mg/L;UV₂₅₄为0.065~0.079 cm⁻¹;DOC为3.826~4.563 mg/L;碱度为108.5~126.3 mg/L;硬度为126.2~139.8 mg/L。

收稿日期: 2013-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(51138008, 51108315, 21206125); 天津市科技支撑重点项目(11ZCGYSF01500)

作者简介: 李文洋(1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向为膜法水处理; 电子邮件: lwy258726@gmail.com

联系作者: 张朝晖, 副教授; 电子邮件: zzh7448@126.com

1.2 实验装置

MIEX 处理原水实验在 ZR4-6 型六联搅拌器中进行,搅拌速度为 100 r/min。树脂处理出水作为后续 UF 膜过滤的进水,实验采用恒流操作方式,出水流量为 15 mL/L,膜通量为 65.14 L/(m²·h)。

1.3 分析方法

1.3.1 常规指标的测定

浊度和 pH 采用 HACH 2100AN 型测定仪测定,使用前仪器用标准溶液进行校正;UV₂₅₄ 用 T6 新世纪型可见紫外分光光度计测定;COD_{Mn} 采用高锰酸盐滴定法测定;DOC 采用岛津 TOC-Vcph 测定仪测定;碱度和硬度采用滴定法测定。

1.3.2 三维荧光光谱的测定

三维荧光光谱采用法国 Jobin Yvon Fluorolog3-21 型荧光光度仪测定,激发光波长范围为 200~400 nm,发射光波长范围为 250~550 nm,扫描步长为 5 nm,激发和发射狭缝宽度为 5 nm,数据采用 ORINGIN8.0 进行处理。

1.3.3 有机物分级方法

实验采用超滤膜法测定水样中的有机物相对分子质量分布,所用超滤杯型号为 MSC-300。膜过滤采用平行法,先将水样通过 0.45 μm 的微滤膜,得到原水的 DOC 数值;再分别通过截留分子质量为 100 k、30 k、10 k、3 k 的超滤膜,测定滤过液的 DOC 值,各相对分子质量区间的有机物含量用差减法得到。

1.3.4 膜阻力分析方法

将膜阻力分为总阻力 R_t ,膜自身阻力 R_m ,膜污染阻力 R_f 和浓差极化阻力 R_{bl} ,根据达西定律^[6]各部分阻力计算方法如下:

(1) 膜自身阻力 $R_m = \Delta p_0 / \mu J_0$,其中 J_0 为膜的初始纯水通量; Δp_0 为与 J_0 相对应的跨膜压差; μ 为 25℃、一个大气压下纯水的粘度 ($0.8904 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)。

(2) 膜污染后的总阻力 $R_t = \Delta p_1 / \mu J_1$,其中 J_1 为膜过滤原水的通量; Δp_1 为过滤结束前的跨膜压差。

(3) 膜污染后仅用清水漂洗一下去除浓差极化现象,然后测定其纯水通量 J_2 ,此时 $R_m + R_f = \Delta p_2 / \mu J_2$, Δp_2 为与 J_2 相对应的跨膜压差。

(4) 根据 (1)、(2)、(3) 可知,浓差极化阻力 $R_{bl} = R_t - (R_m + R_f) = \Delta p_1 / \mu J_1 - \Delta p_0 / \mu J_0$,膜污染阻力 $R_f = \Delta p_2 / \mu J_2 - \Delta p_0 / \mu J_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 MIEX 投加条件的优化

在不同 MIEX 投加量下原水 UV₂₅₄ 去除率随时间变化如图 1 所示。由图 1 可知,MIEX 处理滦河水时,初始 10 min 内 UV₂₅₄ 去除率上升很快,10 min 后去除速率趋于平缓,50 min 以后 UV₂₅₄ 去除率基本不变;MIEX 投加量从 2 mL/L 增加到 7 mL/L 时,水样的 UV₂₅₄ 去除率上升比较明显,投加量为 2 mL/L 时,UV₂₅₄ 去除率为 47.22%,投加量为 7 mL/L 时,UV₂₅₄ 去除率为 62.5%,MIEX 投加量从 7 mL/L 上升到 10 mL/L 时,UV₂₅₄ 去除率变化并不明显,经过 50 min 后,去除率仍为 62.5%;由此确定 MIEX 处理滦河水的最佳投加量为 7 mL/L,最佳处理时间为 50 min,在此条件下,湖水 UV₂₅₄ 去除率为 62.5%。

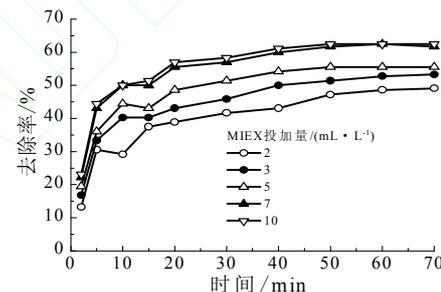


图1 UV₂₅₄ 去除率变化

Fig.1 UV₂₅₄ removal rate curve

2.2 常规污染指标的去除

从表 1 和图 2 中可以看出,单独 MIEX 能够有效降低水中有机物的含量,其对 COD_{Mn}、DOC 的去除率分别为 51.84% 和 51.29%,但是单独使用 MIEX 处理原水时,浊度值几乎没有变化,这说明 MIEX 对水中的悬浮颗粒物没有去除;单独 UF 对原水中有机物的去除效果较差,其对 COD_{Mn}、DOC 的去除率分别为 15.3%、5.59%,这是因为 UF 膜主要是通过微孔截留作用去除水中的污染物质,而水中的有机物大部分为溶解性有机物,很难通过截留作用去除,

表 1 不同工艺出水的常规污染指标

Tab.1 Common contaminate index of different processes

工艺	pH	电导率/(μS·cm ⁻¹)	COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	ρ(DOC)/(mg·L ⁻¹)	SUVA	浊度/NTU
原水	7.325	592	2.824	4.089	1.761	2.56
MIEX	7.256	653	1.36	1.995	1.60	2.51
超滤	7.332	585	2.392	3.867	1.29	0.102
MIEX+超滤	7.232	632	0.93	1.988	0.50	0.096

其对 COD_{Mn} 的去除效率高于对 DOC 的去除效率, 这是因为通过 UF 膜的微孔截留作用, 能够去除水中一些具有还原性的无机物, UF 膜出水的浊度值很低, 在 0.1 NTU 左右, 去除率为 96.02%; 从图 2 中还可以看出, 当采用 MIEX+UF 组合工艺处理原水时, 其对有机物和浊度的去除效果都比较好, 其对 COD_{Mn} 、DOC、浊度的去除率分别为 60.34%、51.46% 和 96.25%。

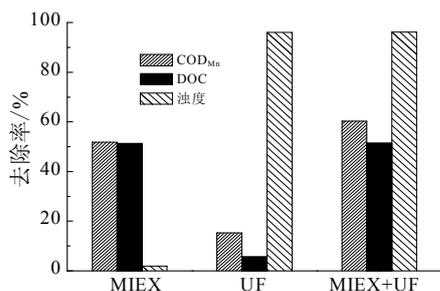


图 2 不同工艺对 DOC、 COD_{Mn} 、浊度去除率

Fig.2 The DOC, COD_{Mn} , turbidity removal rate by different processes

从表 1 中还可以看出, 采用 MIEX+UF 组合工艺处理原水时, SUVA 值明显下降, 原水 SUVA 值从 1.761 下降至 0.50, 这说明组合工艺处理后, 原水的腐殖化程度明显下降, 这是因为原水中腐殖质含量较高, 而组合工艺对这部分有机物有很好的去除作用。

2.3 三维荧光光谱分析

原水和不同工艺处理后水的三维荧光光谱图如图 3 所示。Coble 等^[7-8]学者的研究表明, 三维荧光光谱中的 C 峰 (Ex./Em.=320~360/420~460 nm)、A 峰 (Ex./Em.=260/380~460 nm) 和 M 峰 (Ex./Em.=290~310/370~410 nm) 均代表腐殖质类组分, 其中 C 峰和 A 峰代表陆生生物产生的腐殖质, M 峰代表海洋腐殖质; N 峰代表浮游植物产生的非腐殖质类物质; B 峰代表酪氨酸类蛋白质; T 峰代表色氨酸类蛋白质。从图 3 中可以看出, 原水荧光强度峰主要是腐殖质类物质产生的峰 (C 峰和 M 峰), 其中 C 峰的荧光强度 (FI) 为 2 140, M 峰的荧光强度为 1 250。MIEX 单独处理后, 荧光区域的峰范围明显变小, C 峰的荧光强度下降 29.53%, M 峰的荧光强度下降 44.80%; 单独 UF 处理后, 荧光区域的范围基本不变, C 峰的荧光强度下降 29.91%, M 峰的荧光强度下降 5.60%。单独 MIEX 或 UF 处理虽然都能使峰强减弱, 但减弱程度较低, 而采用 MIEX+UF 组合工艺处理, 峰强减弱非常明显, 1 000 以上的峰基本消

失, 各峰的荧光强度均能够下降 50% 以上, 这说明 MIEX 和 UF 具有较好的协同作用, 组合工艺对原水中腐殖质去除效果很好。

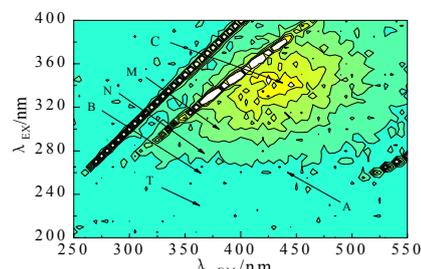


图 3(a) 原水

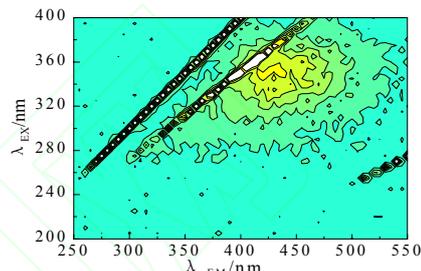


图 3(b) 单独 MIEX 处理出水

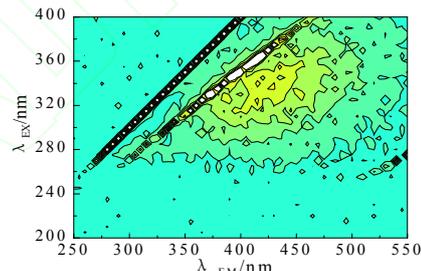


图 3(c) 单独 UF 处理出水

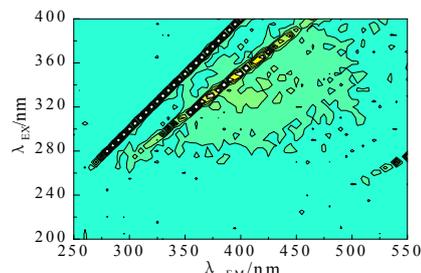


图 3(d) MIEX+UF 联合处理出水

图 3 原水及不同工艺处理后的水的三维荧光光谱

Fig.3 Three-dimensional fluorescence spectra of water treated by different processes

2.4 不同分子质量区间有机物的去除规律

各工艺对不同分子质量区间有机物的去除如图 4 所示。从图 4 中可以看到, 原水中有机物主要是分子质量 <3 k 的有机物, 占总有机物含量的 61.58%, 其次是 >100 k 和 3 k~10 k 分子质量的有机物, 分别占 14.29% 和 10.79%, 30 k~100 k 和 10 k~30 k 分子质量的有机物含量较低。单独 MIEX 处理对原水中的小分子量有机物去除效果较好, <3 k 分子质

量的有机物去除率为 52.13%; 对大分子量有机物去除效果较差, >100 k 分子质量有机物的去除率仅为 23.64%。采用 MIEX+UF 组合工艺处理时, 对 <100 k 分子质量有机物的去除率和单独 MIEX 处理基本相同, 这说明 UF 对于小分子有机物几乎没有去除作用; 组合工艺对 >100 k 分子质量有机物的去除率为 52.89%, 比单独 MIEX 处理提高了 29.25%, 这是因为 UF 膜能够通过微孔截留作用去除一部分原水中的大分子有机物。

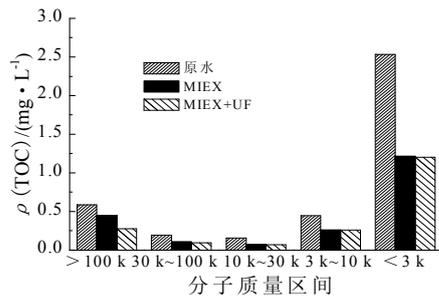


图4 各工艺对不同分子质量区间有机物的去除
Fig.4 The organics removal rate of different MW range

2.5 MIEX 预处理对膜污染的影响

在恒流操作模式下, 膜过滤过程中跨膜压差的增长可以反映出膜受污染的情况。UF 膜直接过滤原水和过滤 MIEX 处理后出水的跨膜压差变化如图 5 所示。不同方式清洗后膜纯水通量的恢复如图 6 所示。结果表明, MIEX 预处理并没有减缓 UF 膜的污染历程。与直接过滤原水相比, MIEX 预处理也没有改善膜经水力反洗或化学清洗后的通量恢复能力。

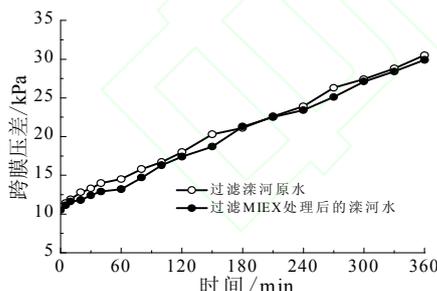


图5 膜过滤不同水跨膜压差增长
Fig.5 TMP rising curve of different water

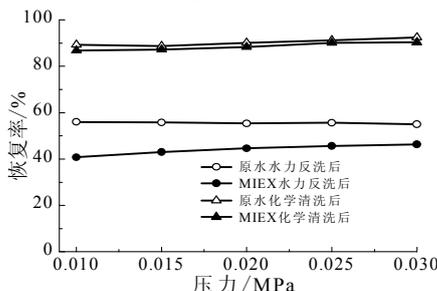


图6 不同方式清洗后膜纯水通量恢复率
Fig.6 Pure water flux recovery of different clean method

膜污染阻力分析表明, MIEX 预处理虽然能够有效去除 UF 进水中的小分子有机物, 但并没有明显改变 UF 膜的污染阻力构成, 膜污染产生的阻力仍然是膜过滤阻力的主要构成部分。分析原因可能是因为天然水体中造成低压膜短期污染的主要是水体中的大分子胶体有机物和悬浮颗粒物, 而 MIEX 对这部分物质几乎没有去除作用^[9]。

3 结论

实验研究了 MIEX+UF 组合工艺处理微污染水源水的效果, 结果表明:

MIEX 处理滦河水的最佳投加量为 7 mL/L, 最佳反应时间为 50 min, 此时 UV_{254} 去除率为 62.50%。

组合工艺对原水中 NOM 有很好的去除效果, 其对 $SUVA$ 、 COD_{Mn} 、DOC 的去除率分别为 71.61%、60.34%、51.46%, 出水浊度降至 0.1 NTU 左右。

原水中有机物主要为陆生腐殖质类有机物, 组合工艺对这部分有机物有很好的去除效果, 三维荧光光谱显示, 经组合工艺处理后, 陆生腐殖质的最大荧光强度从 2 140 下降至 960, 各峰的荧光强度均下降 50% 以上。

MIEX 对原水中 <3 k 分子质量的有机物去除效率较高, 为 52.13%, 对 >100 k 分子质量的有机物去除率较低, 为 23.64%, MIEX+UF 组合工艺对 >100 k 分子质量的有机物去除率为 52.89%, 这表明 UF 膜对大分子量有机物去除效果较好, MIEX+UF 组合工艺的协同净化使各分子质量区间有机物均实现较好的去除效果。

MIEX 预处理不能减缓膜污染, 膜阻力分析结果显示, 装置运行过程中膜污染阻力在总阻力构成中仍然占最大比值, 为 46.75%, 因此, 如何进一步减缓膜污染成为提高该组合工艺效能的关键。

参考文献:

- [1] 李明, 曾月光, 张盼月. 强化混凝去除水源水中天然有机物的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(2): 109-111.
- [2] Volk C, Bell k, Ibrahim E, et al. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water[J]. Wat Res., 2000, 34(12): 3427-3257.
- [3] 李卫兵, 陈卫, 戴鸣. 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.
- [4] Mary Drikas, Mike Dixon, Jim Morran. Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal[J]. Water Res., 2011, 45(4): 1539-1548.
- [5] 刘鹤, 李永峰, 程国玲. 膜分离技术及其在饮用水处理中的应用[J].

上海工程技术大学学报, 2008, 22(1): 48-53.

- [6] 伍海辉, 高乃云, 王金保. 聚偏氟乙烯膜生物反应器处理城市污水的膜污染分析[J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 55-58.
- [7] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Mar Chem., 1996, 51, 325-346.
- [8] Kazuto Sazawa, Masaki Tachi, Takatoshi Wakimoto. The

evaluation for alterations of dom components from upstream to downstream flow of rivers in Toyama (Japan) using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Int J Environ Res Public Health, 2011, 8, 1655-1670.

- [9] Haiou Huang, Hyun-Hee Cho, Joseph G Jacangelo. Mechanisms of membrane fouling control by integrated magnetic ion exchange and coagulation[J]. Environ Sci Technol., 2012, 46(19): 10711-10717.

RESEARCH ON THE MICRO-POLLUTED SOURCE WATER TREATMENT BY THE COMBINED MIEX AND UF PROCESS

Li Wenyang¹, Zhang Zhaohui^{1,2}, Zhang Hongwei^{1,2}, Wang Liang^{1,2}, Zhao He³, Chang Cheng¹

(1.School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, 300387; 2.State Key Laboratory of Hollow Fiber of Membrane Materials and Membrane Processes, 300387; 3.School of Civil Engineering, Hebei University of Technology, 300401; Tianjin, China)

Abstract: The combined purification performance of micro-polluted source water by magnetic ion exchange resin (MIEX) and ultrafiltration (UF) combined process was studied in this paper, and the effect of membrane fouling control was also analyzed. The experimental results showed that good removal ability for organic pollutant can be achieved by MIEX treatment, and the main removal part was the humic organics with molecular weight of less than 3 k. The removal efficiency of SUVA, COD_{mn} and DOC were 71.61%, 60.34%, 51.46% respectively after treatment by the combined process of MIEX+UF, and the effluent turbidity was maintained at 0.1 NTU. Three-dimensional fluorescence spectrum analysis showed that the main organics in the raw water was the humic substances formed by land organisms, and the combined process has a good removal effect for this kind of substance. Although the MIEX pretreatment has good removal efficiency for organics, it can hardly alleviate the membrane fouling. And the resistance analysis suggested the membrane fouling resistance still accounted for the largest proportion (46.75%) of the total resistance. Therefore, it is very important to take measures to alleviate the membrane fouling in order to increase the efficiency of the combined process.

Keywords: MIEX; ultrafiltration; combined process; micro-polluted source water; membrane fouling

(上接第 58 页)

参考文献:

- [1] 徐铜文. 离子交换膜的重大国家需求和创新研究[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(5): 1-10.
- [2] 莫剑雄. 建议把“离子交换膜”正名为“离子电迁移膜”[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(1): 108-111.
- [3] Kariduraganavar M Y, Nagarale R K, Kittur A A, et al. Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications[J]. Desalination, 2006, 197(1-3): 225-246.
- [4] 雷引林, 莫剑雄, 孙晓成, 等. 一种聚苯乙烯/聚偏氟乙烯阳离子交换膜的制备方法: 中国, 201210259047.0[P]. 2012-7-25.
- [5] 孙晓成. 聚偏氟乙烯/聚苯乙烯阳离子交换合金膜的制备及性能表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [6] 田中良修. 离子交换膜基本原理及应用[M]. 葛道才, 任庆春, 译. 北京: 化工出版社, 2010.
- [7] HY/T 034.2-1994 电渗析技术异相离子交换膜[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.

PREPARATION AND PERFORMANCE OF POLYSTYRENE/PVDF CATION EXCHANGE ALLOY MEMBRANE

Tan Yuanqing¹, Lei Yinlin^{1,2}, Luo Yunjie², Gao Xueli¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2.School of Biological and Chemical Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

Abstract: The polystyrene/PVDF alloy particles were prepared by pulverizing the polymerization product of styrene/DVB/PVDF in DMF, and then sulfonated with concentrated sulfuric acid to receive the cation exchange alloy powder, which was directly thermoformed by a hot-press machine to form the titled cation exchange alloy membranes with the semi-interpenetrating network (semi-IPN) structure. The testing data indicate that the prepared membrane has the area electrical resistance of $4.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the cation apparent transport number of 96.2%. Its desalination effect in a pilot-scale electrodialyser is close to that of the commercial homogenous cation exchange membrane, but obviously superior to that of the heterogenous membrane.

Keywords: polystyrene; PVDF; ion exchange membrane; polymer alloy