



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.0129

磁性离子交换树脂吸附地表源水中有机物机理及应用研究

张东伟¹, 龚淑艳², 程鹏高¹, 周金良², 张蕾¹, 郑君², 唐娜¹, 王学魁¹

(1. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457;

2. 天津塘沽中法供水有限公司, 天津 300450)

摘要: 以天津市地表源水为研究对象, 考察了磁性离子交换树脂(MIEX)对市政地表源水中有机物的去除规律. 确定了不同季节天津市源水的 MIEX 工艺操作条件. 实验结果表明: 与常规混凝工艺相比 MIEX 与混凝联用处理不同季节天津市源水, UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 去除率分别提高 40% 和 19% 以上. 同时对 MIEX 树脂吸附机理进行研究, 结果证明 MIEX 树脂具有良好的脱附再生性能, Freundlich 模型和准二级动力学方程能较好地描述吸附过程, 吸附过程放热, 低温有利于吸附进行.

关键词: 磁性离子交换树脂; 市政源水; 有机物; 吸附机理

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2015)05-0053-05

Absorbing Organism in Raw Water with Magnetic Ion Exchange Resin and its Mechanism

ZHANG Dongwei¹, GONG Shuyan², CHENG Penggao¹, ZHOU Jinliang², ZHANG Lei¹,
ZHENG Jun², TANG Na¹, WANG Xuekui¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Tanggu Sino French Water Supply Limited Company, Tianjin 300450, China)

Abstract: In this research, Tianjin's municipal raw water was treated with magnetic ion exchange resin (MIEX). The removal rate of organism and optimum technology conditions were examined in different seasons. It showed that the removal rates of UV₂₅₄ and COD_{Mn} were enhanced by 40% and 19% respectively by MIEX resin combined with coagulation. The study of absorption mechanism showed that the MIEX resin had good properties of desorption and regeneration. The Freundlich model and the pseudo-second-order model could express the absorption process. The absorption reaction was exothermic, and low temperature was beneficial to adsorption.

Key words: magnetic ion exchange resin; municipal raw water; organism; adsorption mechanism

磁性离子交换树脂(MIEX)是一种新型有机吸附材料, 它是以聚丙烯为母体的季胺型离子交换树脂, 磁性离子交换树脂内的氯离子可与水中负电荷有机物进行离子交换^[1]. MIEX 与传统树脂相比粒径更小(150~180 μm), 仅为一般树脂的 1/5~1/2, 具有较大比表面积^[1-2]. 因其具有反应速度快、易于沉降、有机物去除率高、再生简单的特点^[3-4], 已受到国内外学者广泛关注.

引滦河水是天津的主要水源. 天津市市政源水水质呈现季节性变化趋势, 夏秋两季由于藻类大量繁殖, 导致滦河源水中有机物含量变大、浊度增加, 水质恶化. 并且藻类密度小, 难下沉, 藻类有机物附着于胶体表面, 增加了混凝工艺处理难度^[5]. 本文采用 MIEX 作为预处理与常规混凝相结合的工艺, 研究不同季节天津塘沽市政滦河地表源水有机物去除规律, 为地表源水的预处理提供依据.

收稿日期: 2014-10-09; 修回日期: 2015-01-12

基金项目: 天津市科技支撑计划资助项目(12ZCDZSF06900); 天津市滨海新区科技小巨人成长计划资助项目(2011-XJR13020)

作者简介: 张东伟(1988—), 男, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 唐娜, 教授, tjtangna@tust.edu.cn.

1 实验

1.1 实验材料

实验用 MIEX 树脂由 Orica 公司提供;水样取自 2013 年 5 月至 2014 年 4 月塘沽市政源水,取水地点为天津塘沽中法自来水公司 1 号库取水口,水样检测方法按照 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》进行.实验期间常规水质指标见表 1.由于水中天然有机物的复杂性,在研究过程中通常将 UV_{254} 和 COD_{Mn} 作为有机物的替代参数^[6].

表 1 实验期间源水水质
Tab. 1 Water quality in pilot test

水温/°C	藻细胞数/($10^4 L^{-1}$)	浊度/NTU
4.1 ~ 28.9	760 ~ 4 165	1.76 ~ 5.95
$COD_{Mn}/(mg \cdot L^{-1})$	UV_{254}/cm^{-1}	pH
2.40 ~ 3.15	0.035 ~ 0.050	8.14 ~ 8.34

1.2 实验方法及条件

1.2.1 MIEX 工艺条件的确定

由国内外研究^[2-3,5]可知,MIEX 在 1 h 内达到吸附平衡,且树脂最大投加量一般不超过 10 mL/L,因此取 1 L 的塘沽市政源水分别与体积为 2、4、6、8、10 mL 的 MIEX 树脂搅拌混合,搅拌速率为 200 r/min.测定 0、5、10、15、20、30、40、50、60 min 时出水 UV_{254} 和 COD_{Mn} .确定 MIEX 树脂最佳投加量和吸附时间.

1.2.2 吸附平衡实验

天然水体中有机物组成复杂,腐殖质约占水中溶解性有机碳(DOC)的 50% ~ 90%,是饮用水处理中主要去除对象,而腐植酸是腐殖质中最主要成分^[6].因此本文以腐植酸为研究对象进行 MIEX 树脂吸附机理研究.用蒸馏水配制质量浓度为 500 mg/L 的腐植酸基准液,使用分光光度计于 254 nm 波长处测定吸光度,绘制标准曲线.取 1 000 mL 质量浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mg/L 腐植酸并分别投放 1 mL MIEX 树脂,在 298 K 下搅拌混合 60 min,搅拌速率为 200 r/min.反应完成后测定溶液中腐植酸质量浓度,按照式(1)计算平衡吸附量.

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中: Q_e 为 MIEX 树脂平衡吸附量,mg/mL; ρ_0 为溶液起始腐植酸质量浓度,mg/L; ρ_e 为溶液平衡时腐植酸质量浓度,mg/L; V_1 为溶液体积,L; V_2 为 MIEX 树

脂体积,mL.

1.2.3 吸附动力学实验

配制 1 000 mL 质量浓度为 100 mg/L 的腐植酸溶液,向该溶液投加 1 mL MIEX 树脂,控制反应温度为 298 K,以 200 r/min 的搅拌速率充分搅拌.分别搅拌 0、5、10、20、30、40、50、60 min,取样测定该时刻溶液中腐植酸质量浓度,按照式(2)计算该时刻吸附量.

$$Q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V_1}{V_2} \quad (2)$$

式中: Q_t 为 t 时刻有机物吸附量,mg/mL; ρ_t 为 t 时刻溶液腐植酸质量浓度,mg/L.

1.2.4 吸附热力学实验

配制 1 000 mL 质量浓度为 50 mg/L 的腐植酸溶液,向该溶液中投放 1 mL MIEX 树脂控制反应温度为 288、298、308、318、328 K,200 r/min 搅拌 60 min,测定反应后溶液腐植酸质量浓度.根据式(3)计算平衡吸附常数 K_D ,将 K_D 与温度倒数 $1/T$ 进行数据拟合,由式(4)通过拟合得斜率及截距计算得出 ΔH° 和 ΔS° ,将结果代入式(5)计算出 ΔG° .

$$K_D = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V_1}{\rho_t V_2} \quad (3)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

式中: K_D 为平衡吸附常数; R 为气体摩尔常数,8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度,K; ΔG° 为吸附的标准自由能改变量,kJ/mol; ΔH° 为标准吸附热,kJ/mol; ΔS° 为吸附的标准熵变,J/(mol·K).

1.2.5 MIEX 树脂脱附再生实验

取 500 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的腐植酸溶液,加入 10 mL MIEX 树脂,200 r/min 充分搅拌 60 min.待搅拌结束测定 MIEX 树脂的吸附量.将上清液倒出,加入 50 mL 饱和 NaCl 溶液进行再生,200 r/min 搅拌 60 min.再生结束后,用蒸馏水将 MIEX 树脂洗净.重新加入 500 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的腐植酸溶液,进行脱附后第一次吸附,脱附再生循环 10 次.

2 结果与讨论

2.1 MIEX 投加量和吸附时间对有机物去除的影响
不同 MIEX 树脂投加量和不同吸附时间对秋季塘沽市政源水 UV_{254} 和 COD_{Mn} 去除效果的影响如图

1 和图 2 所示. 由实验结果可知: UV_{254} 和 COD_{Mn} 去除率随 MIEX 投加量和吸附时间的增加而增加. 当吸附时间达到 30 min 时 MIEX 对有机物基本达到吸附平衡; 当 MIEX 投加量为 8 mL/L 时, 出水 $UV_{254} = 0.009\text{ cm}^{-1}$ 、 $COD_{Mn} = 1.47\text{ mg/L}$, 基本达到处理目标. 因此, 确定秋季塘沽市政源水有机物去除最佳 MIEX 投加量为 8 mL/L 、最佳吸附时间为 30 min. 采用同样的方法确定春、夏、冬季塘沽市政源水最佳 MIEX 投加量分别为 6、8、8 mL/L , 吸附时间均为 30 min. 在此 MIEX 处理工艺条件下, 春、夏、冬季塘沽市政源水出水 UV_{254} 分别为 0.008、0.009、 0.010 cm^{-1} , COD_{Mn} 分别为 1.42、1.44、 1.46 mg/L .

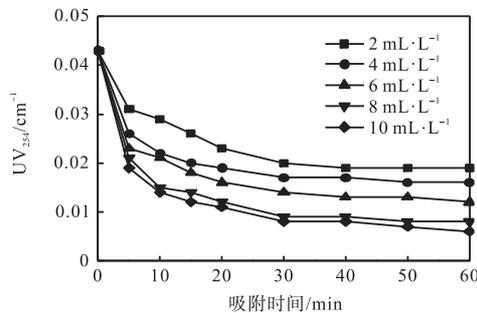


图 1 树脂投加量和吸附时间对 UV_{254} 去除的影响

Fig. 1 Effect of the dose of MIEX and the absorption time on the removal of UV_{254}

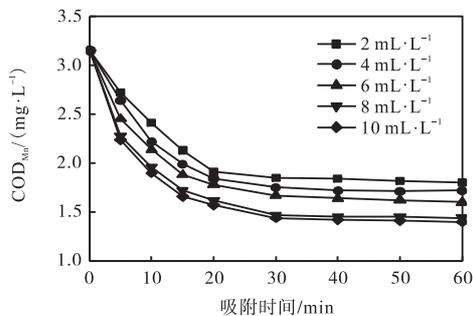


图 2 树脂投加量和吸附时间对 COD_{Mn} 去除的影响

Fig. 2 Effect of the dose of MIEX and the absorption time on the removal of COD_{Mn}

2.2 不同处理工艺对出水浊度的影响

将不同季节的塘沽市政源水与 MIEX 按照最佳投加量和最佳吸附时间进行混合, 测定经 MIEX 处理及其他工艺处理后水样的浊度, 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出: MIEX 树脂对源水中浊度的去除效果不明显, 因此 MIEX 处理工艺需与混凝工艺相结合以达到 1 NTU 的出厂标准. 将 MIEX 处理工艺作为预处理工艺, 按照塘沽中法水厂实际投加混凝剂 (30 mg/L PAC) 进行混凝实验, 后续的混凝工艺能

够去除水中大部分的悬浮颗粒和胶体物质, 使浊度有效降低, 该结果与文献[7]的结果一致. MIEX 预处理工艺能增加混凝剂的除浊效果, 原因是 MIEX 预处理工艺能够有效去除相对分子质量在 500~3 000 的有机物, 小分子有机物会附着混凝剂降低絮凝体的稳定性, 影响混凝工艺除浊效果^[5,8-9].

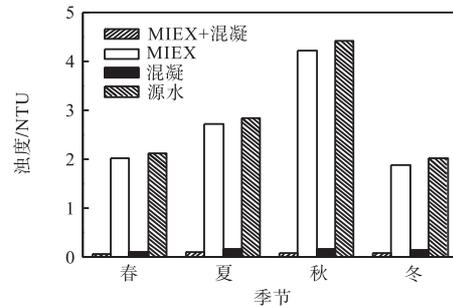


图 3 不同处理工艺对不同季节源水浊度去除效果的影响
Fig. 3 Effect of different treatment crafts on the removal of the turbidity from different seasonal raw water

2.3 不同处理工艺对源水有机物去除的影响

将 MIEX 工艺与混凝工艺相结合分别与 MIEX、混凝相比较, 确定不同工艺对塘沽市政源水有机物去除效果的影响, 结果如图 4、图 5 所示.

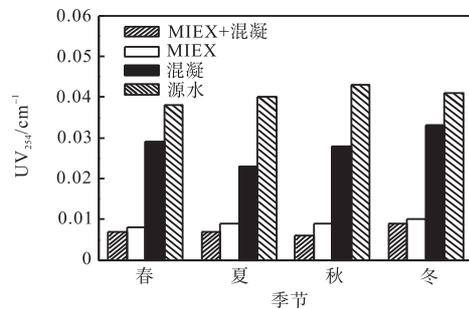


图 4 不同处理工艺对不同季节源水 UV_{254} 去除效果影响
Fig. 4 Effect of different treatment crafts on the removal of the UV_{254} from different seasonal raw water

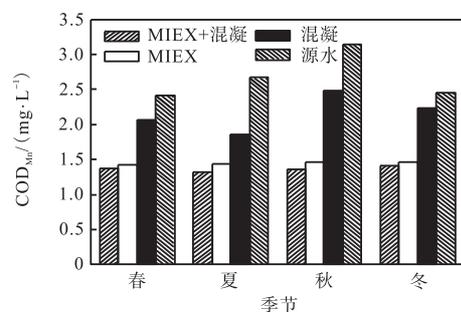


图 5 不同处理工艺对不同季节源水 COD_{Mn} 去除效果影响
Fig. 5 Effect of different treatment crafts on the removal of COD_{Mn} from different seasonal raw water

由图 4 和图 5 可知: 以 MIEX 树脂最佳投加量

和吸附时间处理塘沽市政源水, UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 去除率分别达到 75% 和 40% 以上; MIEX 与混凝联用可去除源水中 78% 以上的 UV₂₅₄ 以及 42% 以上的 COD_{Mn}, 均优于两种单独处理工艺; 与常规混凝工艺相比, MIEX 与混凝联用 UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 去除率分别提高 40% 和 19% 以上. 混凝工艺去除有机物主要由腐殖酸和富里酸聚合体的沉淀作用、吸附于金属氢氧化物表面上的共沉淀作用以及胶体状天然有机物的电中和作用共同决定, 对相对分子质量 3 000 ~ 5 000 的大分子疏水性有机物有很好的去除效果^[5,8]. 而 MIEX 工艺主要以离子交换作用去除相对分子质量在 500 ~ 3 000 的小分子亲水性和疏水性有机物. 两者在去除的相对分子质量区间上存在互补性^[5,8,10].

2.4 MIEX 树脂脱附再生性能

经过 10 次脱附再生, MIEX 树脂吸附量由 33.12 mg/mL 下降到 28.37 mg/mL, 具有良好的脱附再生性能. 因此, MIEX 树脂具有较好的实用性, 在实际运行过程中可以增加 MIEX 树脂循环使用次数来降低成本.

2.5 MIEX 吸附等温线

298 K 下 MIEX 吸附等温线如图 6 所示. 在 298 K 条件下, MIEX 树脂的平衡吸附量随着反应环境中溶液平衡质量浓度的增加而增加, 当平衡质量浓度达到 38.53 mg/L 时, MIEX 树脂的平衡吸附量基本达到吸附平衡, 此时树脂的平衡吸附量为 31.47 mg/mL.

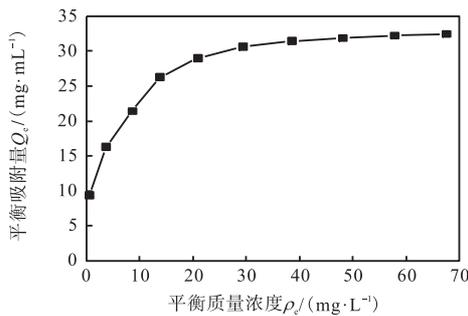


图 6 298 K 下 MIEX 吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms of MIEX at 298 K

将实验结果分别按照式 (6) 和式 (7) 进行 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合.

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \rho_e + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (7)$$

式中: K_L 为 Langmuir 吸附常数; Q_m 为理论最大吸附

量, mg/mL; K_F 与 $\frac{1}{n}$ 均为 Freundlich 常数.

由拟合结果可知: Langmuir 模型的拟合系数 $R^2 = 0.930$ 、 $K_L = 0.75$ 、 $Q_m = 29.32$ mg/mL. Freundlich 模型的拟合系数 $R^2 = 0.963$ 、 $K_F = 11.63$ 、 $\frac{1}{n} = 0.27$. 由于 Freundlich 模型的拟合系数更高, 因此该模型能够更好地描述 MIEX 树脂吸附等温线, 该吸附过程为多分子层吸附^[11]. 一般认为 $\frac{1}{n}$ 在 0.1 ~ 0.5 之间, 吸附过程容易进行, 由拟合结果得知 $\frac{1}{n} = 0.27$, 说明 MIEX 吸附溶液中的有机物容易进行^[8].

2.6 MIEX 吸附动力学曲线

298 K 下 MIEX 吸附动力学曲线如图 7 所示. 由图 7 可知: 在 298 K 的条件下, MIEX 树脂的吸附量随着吸附时间的延长而增大; 当吸附时间为 30 min 时, MIEX 达到吸附平衡, 此时 MIEX 树脂饱和吸附量为 29.76 mg/mL.

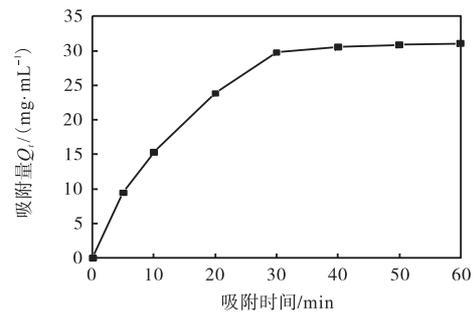


图 7 298 K 下 MIEX 吸附动力学曲线
Fig. 7 MIEX adsorption kinetics curves at 298 K

将实验结果分别按照式 (8) 和式 (9) 进行准一级动力学和准二级动力学方程拟合.

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (8)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (9)$$

式中: K_1 为准一级动力学常数; K_2 为准二级动力学常数.

由拟合结果可知: 准一级动力学方程 $R^2 = 0.953$ 、 $K_1 = 0.10$; 准二级动力学方程 $R^2 = 0.986$ 、 $K_2 = 0.003 8$. 准二级动力学方程的拟合系数更高, 根据准二级动力学模型拟合结果, MIEX 平衡吸附量理论值为 35.22 mg/mL, 该值与实验结果 29.76 mg/mL 相差不大. 因此准二级动力学方程能够更好地描述 MIEX 树脂吸附动力学曲线, 该吸附过程为化学吸附^[11].

2.7 MIEX 吸附热力学参数

MIEX 吸附热力学参数见表 2。由计算结果可知:在 288~328 K 温度范围内 $\Delta H^{\circ} = -2.04 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^{\circ} = 26.90 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。 $\Delta H^{\circ} < 0$ 说明吸附过程放热,低温有利于吸附的进行,这一结论与实验数据结果相同。 $\Delta S^{\circ} > 0$ 说明吸附反应体系中分子的混乱程度增加。在 288~328 K 条件下, $\Delta G^{\circ} < 0$ 则说明吸附过程可以自发进行。

表 2 MIEX 吸附热力学参数

Tab. 2 Thermodynamic parameters for adsorption by MIEX

T/K	K_D	$\Delta G^{\circ} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
288	60.10	-9.79
298	57.42	-10.06
308	56.36	-10.33
318	55.36	-10.59
328	53.32	-10.86

3 结 论

(1) MIEX 处理工艺能有效地去除不同季节塘沽市政源水中的有机物。以 MIEX 树脂最佳投加量和吸附时间处理塘沽市政源水,出水 UV_{254} 和 COD_{Mn} 均能达到 0.01 cm^{-1} 、 1.50 mg/L 的处理目标。

(2) MIEX 工艺对源水浊度去除效果较小,须与常规混凝相结合以达到出厂要求,同时 MIEX 工艺对源水浊度去除有一定强化作用。与常规混凝工艺相比,MIEX 与混凝工艺联用提高 UV_{254} 去除率 40% 以上,提高 COD_{Mn} 去除率 19% 以上。

(3) MIEX 树脂具有良好的脱附再生性能,在实际运行中可提高循环次数降低运行成本。MIEX 树脂吸附有机物过程可由 Freundlich 模型及准二级动力学方程描述,吸附反应为多分子层吸附、化学吸附。吸附过程放热,低温有利于吸附的进行。

参考文献:

- [1] 李文洋,张朝晖,张宏伟,等. 磁性离子交换树脂和超滤协同处理微污染水源水的研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(1): 59-63.
- [2] 韩志刚,陈卫,李磊,等. 磁性离子交换树脂去除水源水中有机物的研究[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2010, 41(6): 2459-2464.
- [3] Boyer H T, 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] Nguyen T V, Zhang R, Vigneswaran S, et al. Removal of organic matter from effluents by Magnetic Ion Exchange (MIEX®) [J]. Desalination, 2011, 276(1/2/3): 96-102.
- [5] 刘文君,周刚. MIEX®树脂对水库水中有机物的去除特性[J]. 清华大学学报, 2013, 53(5): 654-659.
- [6] 郑长乐. 氨基类吸附剂去除水源水中天然有机物的机理研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2011.
- [7] 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.
- [8] Mergen M R D, Jefferson B, Parson S A, et al. Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use[J]. Water Research, 2008, 42(8/9): 1977-1988.
- [9] Singer P C, Bilyk K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin[J]. Water Research, 2002, 36(16): 4009-4022.
- [10] 陈卫,韩志刚,刘成,等. 磁性离子交换树脂对原水中有机物去除效能的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(7): 707-712.
- [11] 邓永华. 壳聚糖复合吸附剂吸附源水中有机物的研究[D]. 武汉:武汉大学, 2005.

责任编辑:周建军