

Enhanced removal efficacy of organics from raw water by magnetic ion exchange resin

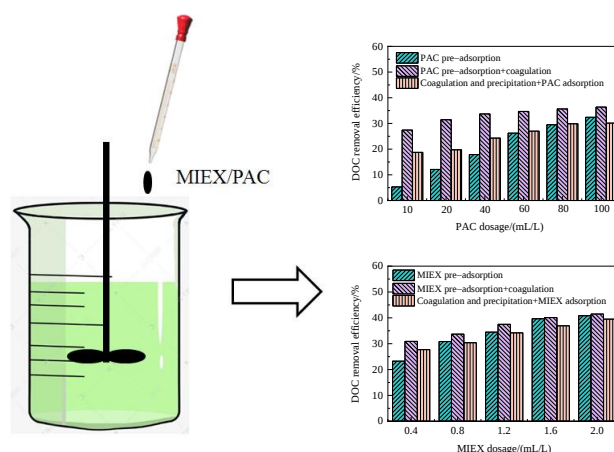
Yan LI^{1,2}, Changjin GUO¹, Lei DING^{1,2*}

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

Abstract: Water quality of raw water was investigated, and the removal efficacy of dissolved organic matter was analyzed during the traditional drinking water treatment plant. The removal of dissolved organics in raw water was compared and discussed during the different treatment processes enhanced by powder-activated carbon or magnetic ion exchange resin. And the optimal combined process was obtained. The raw water was polluted by seasonal organics, and the hydrophilic components accounted for 80% of total organic matters approximately. The 20%~30% of dissolved organic matters were removed by the traditional drinking water treatment process. Compared with other treatment processes, the process of resin pre-adsorption coupled with coagulation had the best efficacy for the removal of dissolved organic matters, and the removal efficiency of DOC and UV₂₅₄ was 41.48% and 80.0%, respectively. Compared with the enhanced coagulation, the removal efficiency of DOC and UV₂₅₄ was improved by 17.7 and 35.49 percent by the process mentioned above, and the dosage of coagulant was reduced by 86.67%. Langmuir isotherm model and pseudo second-order kinetic equation could describe the equilibrium and kinetics of dissolved organic matters adsorbed on resin. Magnetic ion exchange resin pre-adsorption can be used as a reliable technology to enhance the traditional drinking water treatment process for the removal of dissolved organic matter from raw water.

Key words: magnetic ion exchange resin; dissolved organic matter; adsorption; activated carbon; drinking water



收稿: 2021-03-01, 修回: 2021-06-19, 网络发表: 2021-07-14; Received: 2021-03-01, Revised: 2021-06-19, Published online: 2021-07-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51308001); 安徽省高校优秀拔尖人才培养资助项目(编号: gxyqZD2017036)

作者简介: 李燕(1977-), 女, 江苏省徐州市人, 本科, 实验师, E-mail: lyahut526@163.com; 丁磊, 通讯联系人, E-mail: dinglei1978@163.com.

引用格式: 李燕, 郭昌进, 丁磊. 磁性离子交换树脂强化水源中有机物去除性能研究. 过程工程学报, 2022, 22(4): 542-551.

Li Y, Guo C J, Ding L. Enhanced removal efficacy of organics from raw water by magnetic ion exchange resin (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2022, 22(4): 542-551, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.221074.

磁性离子交换树脂强化水源中有机物去除性能研究

李燕^{1,2}, 郭昌进¹, 丁磊^{1,2*}

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 安徽 马鞍山 243032

摘要: 在调查某水厂水源水质及传统工艺处理效能的基础上, 对比探讨了粉末活性炭和磁性离子交换树脂分别以预吸附、预吸附-混凝、混凝沉淀-吸附等不同工艺对水源水中溶解性有机物的去除效能, 确定了最佳工艺。该水源存在季节性有机物污染, 亲水性有机质占比80%。水厂传统工艺对有机物的去除能力约20%~30%。与其他工艺相比, 树脂预吸附-混凝对有机物的去除功效最好, DOC和UV₂₅₄的去除率分别达到41.48%和80.0%, 与单独强化混凝相比, 该工艺可将DOC和UV₂₅₄的去除效率分别提高17.7和35.49个百分点, 且可减少86.67%的混凝剂投加量。Langmuir等温线模型和拟二级动力学方程可定量描述树脂吸附有机物平衡和动力学。磁性离子交换树脂预吸附可作为该水厂强化去除水源中溶解性有机物的可靠技术。

关键词: 磁性离子交换树脂; 溶解性有机物; 吸附; 活性炭; 饮用水

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2022)04-0542-10

1 前言

溶解性有机物(DOM)广泛存在于各类地表水源中。有机物的存在使水产生色度和臭味^[1], 导致供水管网微生物的繁殖^[2], 使微滤、超滤和纳滤膜产生不可逆的膜污染^[3,4]。更严重的是, 在氯消毒过程中, 会与氯发生反应生成“三致”物质, 严重威胁饮用水安全^[2]。而传统饮用水处理工艺对溶解性有机物的去除效果不佳, 因此, 水源水中溶解性有机物的有效去除至关重要。

强化混凝^[5]、高级氧化^[6]、膜处理^[7]及吸附技术^[8]等方法可去除水源中有机物。吸附法因其设备简单、操作方便、吸附剂可再生等优点被认为是最有效的技术之一^[9], 而吸附方法有效性的关键在于选择合适的吸附剂。碳基材料^[10]、纳米材料^[11]、金属氧化物^[12]及离子交换树脂^[13]等被证实对有机物有较好的去除效果, 但在工程中实际应用的主要是活性炭材料^[10]。吸附饱和的炭质吸附剂多以热再生恢复吸附性能, 但会消耗大量能源, 碳损失严重, 使其使用受到限制^[10]。近年来, 澳大利亚Orica公司开发了一种磁性离子交换(MIEX)树脂, 可有效去除水源中的溶解性有机碳(DOC)。因其制备过程中在树脂母体上引入了 γ -Fe₂O₃而具有磁性, 在水力紊动条件降低的情况下可自行聚集快速沉降到池底, 利于饱和树脂与水的分离^[14]。另一方面, 树脂粒径较小(平均150 μm), 成粉末状, 在一定搅拌强度下可采用完全混合反应器方式使其与水中有机污染物充分接触而快速去除^[14]。此外, 吸附饱和的树脂可用氯化钠溶液进行有效再生且多次再生后仍对有机物具有较高的去除效率,

与饱和活性炭的热再生相比具有较大优势。MIEX树脂于2011年经中国水利部正式引入国内后, 国内学者研究了MIEX树脂对我国不同类型水源水质的适应性, 发现溶解性有机物去除表现出一定的差异性, 与水源水质及有机物性能有较大关系, 实际应用中仍需根据水源水质试验进行确定^[15,16]。

某县城水厂以长江一级支流为水源, 冬春季节枯水期有机物含量较高, 影响水质安全。为解决此问题, 本研究利用水源水质监测资料结合现场测定对现有工艺去除有机物效能进行了分析, 在此基础上对比研究了粉末活性炭(PAC)/MIEX树脂预吸附、PAC/MIEX预吸附+混凝、混凝沉淀+PAC/MIEX吸附等不同工艺对有机物的去除效能, 并对MIEX树脂吸附去除DOC的动力学和平衡规律进行了探讨, 以期MIEX树脂用于该水厂的提标改造提供理论与技术支持。

2 实验

2.1 材料与试剂

MIEX树脂由中澳瑞凯水处理技术有限公司提供, 其具体性能参数见文献[17]。煤质粉末活性炭购于上海鑫汇活性炭有限公司, 碘值900 mg/g。混凝剂为水厂所用聚合氯化铝(PACl), 购于江苏宜净水处理化学品有限公司。Supelite DAX-8和Amberlite XAD-4购于美国Supelco公司, IRA-958购于美国Sigma公司, 用于原水的亲疏水性分离。浓硫酸(H₂SO₄)、草酸钠(Na₂C₂O₄)、高锰酸钾(KMnO₄)、酒石酸钾钠(KNaC₄H₄O₆·4H₂O)、氯化铵(NH₄Cl)、碘化钾(KI)、碘化汞(HgI₂)、氢氧化钠(NaOH)

等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 实验设备与分析仪器

pH-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂),2100Q 便携式浊度仪(HACH),ZR4-6 混凝试验搅拌机(深圳中润水工业技术发展有限公司),QYCQ 固相萃取仪(上海乔跃电子有限公司),SHB-III G 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),TOC-L 总有机碳测定仪(日本岛津),TU1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司),Cary Eclipse 荧光光谱仪(美国安捷伦公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 吸附实验

投加一定量的吸附剂于一系列 500 mL 原水(水质见表 1)中,置于六联搅拌仪上以 150 r/min 的搅拌速度搅拌吸附 2 h,吸附结束后取一定量上清液过 0.45 μm 膜后测 DOC 和 UV₂₅₄。每组实验重复三次取平均值。原水中溶解性有机物的含量由 UV₂₅₄ 和 DOC 两个指标表示,其去除效率由式(1)和(2)计算。水的 SUVA 值(代表水中芳香族有机物和不饱和性有机物的高低)按式(3)进行计算。

$$E_{UV_{254}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$E_{DOC} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

$$SUVA = \frac{UV_{254}}{DOC} \times 100\% \tag{3}$$

表 1 原水水质指标

Table 1 The index of raw water quality

Index	Temperature/ °C	pH	Turbidity/ NTU	DOC/ (mg/L)	UV ₂₅₄
Value	21.2~23.5	7.10~7.56	9.21~40.50	4.31~6.52	0.052~0.078

2.3.2 混凝实验

混凝剂种类及投加量与水厂保持一致,混凝剂为聚合氯化铝(PACl),投加量为 18 mg/L 模拟混凝实验。混凝条件如下:首先以 250 r/min 快搅 1.5 min,再以 100 r/min 搅拌 4.5 min,最后以 40 r/min 搅拌 10 min,结束后静置 30 min,取上清液过 0.45 μm 膜后测其 UV₂₅₄、DOC 并计算去除率,每组实验重复三次取平均值。

本研究采用序批式实验方法分别探讨了(PAC)/MIEX 树脂预吸附、PAC/MIEX 预吸附+混凝、混凝沉淀+PAC/MIEX 吸附三种不同的工艺对水中有机物去除性能差异,其实验步骤以 PAC/MIEX 预吸附+混凝为例。首先称取一定量的 PAC/MIEX 分别投加于一系列含 500 mL 原水的烧杯中,并放置于六联搅拌仪上以 150 r/min 搅拌速度搅拌 2 h,吸附结束后取一定量上清液过

0.45 μm 膜后测 TOC 和 UV₂₅₄,并分别投加一定量的 PACl 于吸附后的溶液中进行混凝实验,其混凝条件同上所述,混凝结束后取一定量上清液过 0.45 μm 膜后测 TOC 和 UV₂₅₄。每组实验重复三次。

2.3.3 有机物亲疏水性分离

按照原水溶解性有机物不同组分对树脂亲和程度的差异,将过 0.45 μm 膜的原水依次流经 Supelite DAX-8,Amberlite XAD-4 和 IRA-958 三种树脂,根据各树脂对不同组分的亲和能力将腐殖酸依次分离出强疏水(VHC)、弱疏水(SHC)、极性亲水(PHC)和中性亲水(NHC)四个组分,具体试验流程见文献[18]。

2.3.4 有机物荧光特性测定

原水和处理后水样经 0.45 μm 水系玻璃纤维滤膜过滤,然后使用 Cary 荧光光谱仪进行扫描,扫描范围为 E_x/E_m=220~400/275~550 nm,扫描速度为 1200 nm/min,激发和发射的狭缝波长设为 5 nm,响应时间自动,光电倍增管电压(PMT)为 700 V。使用超纯水来消除散射影响,之后基于 Matlab 2016b 软件使用 Delaunay 内插值算法消除拉曼和瑞利散射。

3 结果与讨论

3.1 水源地原水水质分析及传统工艺对有机物去除效能

3.1.1 水源地原水水质分析

2019 年 1~12 月份水厂水源水质监测结果见图 1。结果显示,原水水温随季节性变化而变化,最高水温 30℃,最低水温 8℃;原水 pH 波动较小,基本保持在 7.0~7.5 之间;而原水浊度波动较大且浊度较高,最高达 80 NTU 以上,丰水期 7~9 月份浊度明显增加;一年中原水氨氮含量均低于 0.5 mg/L,符合饮用水标准,但在 10 月份以后明显增加,接近上限,表明在枯水期可能存在有机物污染^[19];原水耗氧量(COD_{Mn})全年大都在 3.0 mg/L 以上,尤其是 9~12 月份,COD_{Mn} 含量明显升高,最高值接近 5.0 mg/L,说明水中有机物含量较高,是引起水质产生臭味的主要原因^[1]。测定了枯水期(2019 年 9~12 月份)原水中有有机物的亲疏水性能,见图 1(f)。结果显示,原水中有有机物以亲水性组分为主,占比约 80%,其中中性亲水是主导组分;疏水性组分占比约 20%,以强疏水性组分为主。SUVA 可通过 (UV₂₅₄/DOC)×100 计算得到,也用于表征水中有机物的亲疏水性^[20]。经测定,原水 SUVA 值为 1.81 (<3),表明原水中溶解性有机物主要为亲水性物质^[21],这与图 1(f)中显示的结果一致。

3.1.2 水厂传统工艺对溶解性有机物去除效能

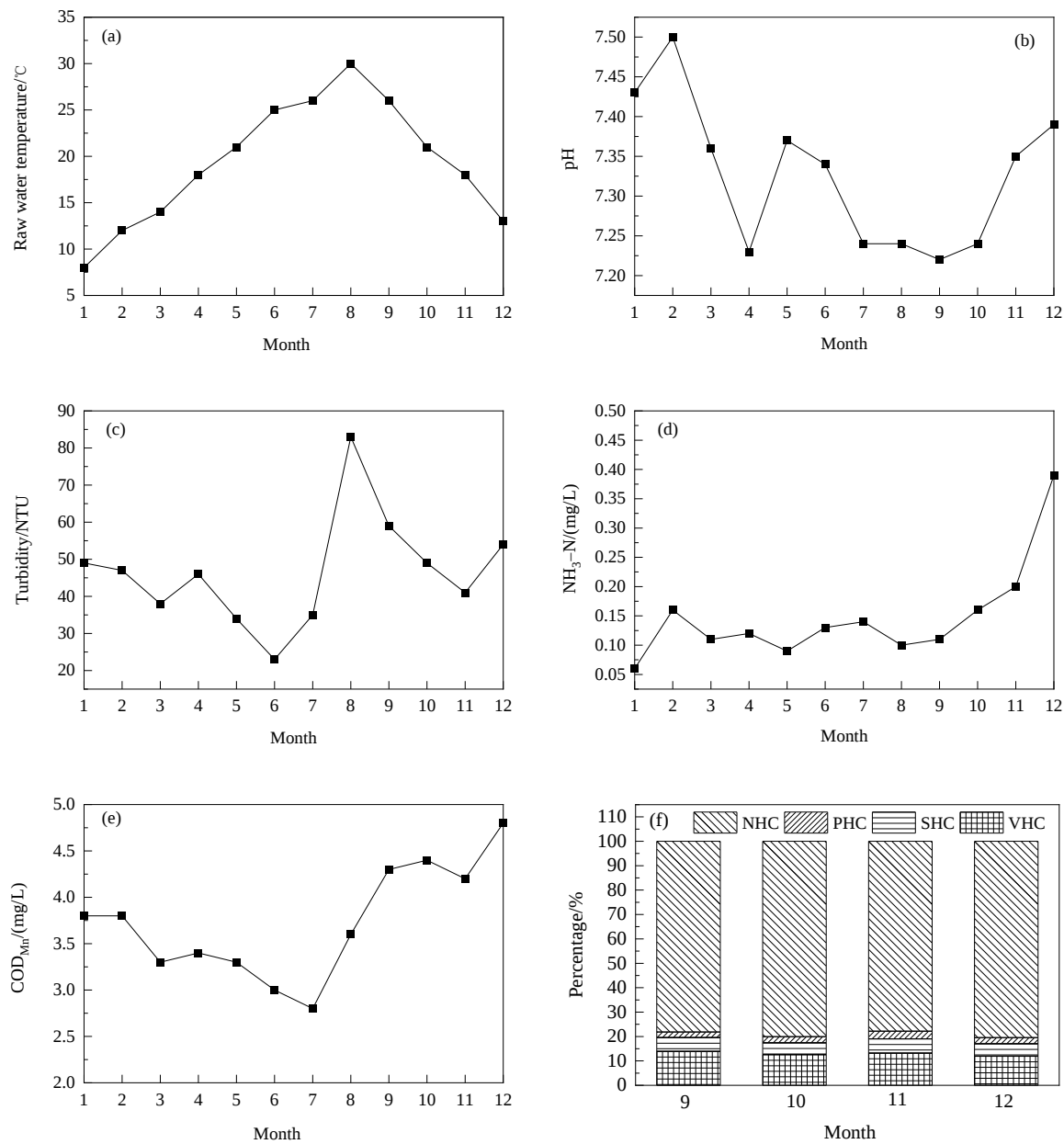


图1 水质监测结果
Fig.1 Water quality monitoring results

2020年6~10月,分别测定了水厂水源水、沉淀池出水、滤池出水中的有机物指标DOC以及 UV_{254} 含量,分析水厂传统混凝沉淀过滤工艺对溶解性有机物的去除效能,结果见图2。结果显示,原水中DOC含量在4.0~6.5 mg/L,同时含有较高的芳香族有机物(UV_{254}),传统给水处理工艺可去除该水源中20%~30%溶解性有机物。相关研究表明,混凝沉淀工艺主要去除水中疏水性有机物^[18],这与前述该水源中疏水性有机物的总体含量约20%相一致。此外传统工艺对水源中 UV_{254} 也显示出较好的去除效能。因此,传统给水处理工艺对该水源中芳

香族化合物及疏水性有机物有一定的去除性能,但出水有机物含量(主要以亲水性有机物为主)仍然较高,在后续消毒过程中仍存在产生消毒副产物的风险。原水、沉淀池出水以及滤池出水中有有机物的三维荧光光谱,如图3所示。结果显示,原水荧光峰主要集中在 $E_x/E_m=200\sim 275/380\sim 550\text{ nm}$ 区域,是富里酸类有机物物质。图3(b)和3(c)显示传统工艺对原水中亲水性富里酸类物质去除效果不佳。这与相关研究发现常规的水处理工艺对水体中芳香类蛋白质有一定的去除效果,但对富里酸类物质去除效果不显著的结果相一致^[22]。而富里酸类有机

物极易在氯消毒工艺中形成消毒副产物,从而危害人体健康^[23]。因此,为有效应对该水源中有机物污染,需选

择合适方法强化该水厂有机物去除以保障饮用水安全。

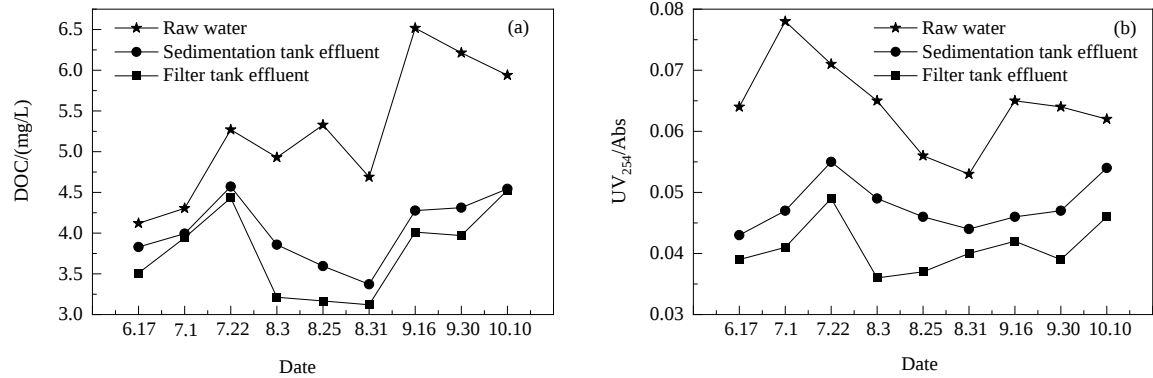


图2 水厂沉淀池和滤池出水中(a) DOC和(b) UV₂₅₄含量变化图
Fig.2 (a) DOC and (b) UV₂₅₄ contents in the effluent from the sedimentation tank and filter tank of the water plant

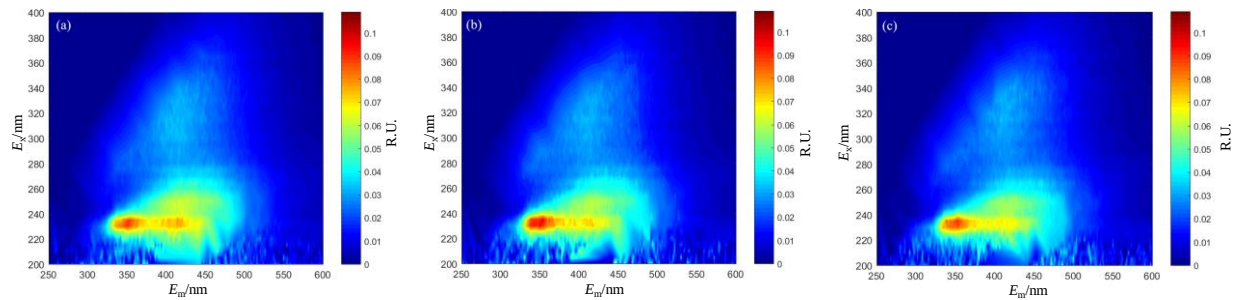


图3 (a) 原水、(b) 水厂沉淀池出水和(c) 水厂滤池出水的三维荧光光谱
Fig.3 Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectra of (a) raw water, (b) sedimentation tank effluent, and (c) filter tank effluent

3.2 PAC/MIEX 树脂预吸附去除溶解性有机物效能

分别研究了PAC/MIEX 树脂预吸附对原水中溶解性有机物的去除性能,结果见图4。图4(a)和4(c)显示,PAC对DOC和UV₂₅₄均有一定的去除效能,随PAC投加量增加逐渐增加。这是因为PAC用量增加,可利用的PAC比表面积增加,从而增加了吸附位点的数量^[24]。图4(b)和4(d)显示,与PAC相比,MIEX树脂能更有效地去除水源中溶解性有机物。图4还显示,对于任一投加量的PAC或者MIEX树脂,UV₂₅₄的去除率明显高于DOC。表明无论是PAC还是MIEX树脂都优先去除水源中的芳香族化合物。相关研究也表明,粉末活性炭对芳香化合物的去除比DOC更有效^[20]。相比较而言,MIEX树脂对UV₂₅₄的去除效能远高于PAC,表明MIEX树脂更优先去除芳香族类化合物。由图4(e)和4(f)可知,经PAC和MIEX树脂预吸附后,SUVA值均有所降低,相较而言,MIEX树脂对SUVA的去除更有效,这进一步表明MIEX树脂比PAC更易于去除水源中芳香族和不饱和

有机物。

3.3 PAC/MIEX 树脂预吸附-混凝去除溶解性有机物效能

分别探讨了PAC及MIEX树脂预吸附与混凝工艺联用对原水中溶解性有机物的去除性能,结果见图4。与PAC单独预吸附相比,PAC预吸附-PACI混凝联合工艺可大幅度提升UV₂₅₄和SUVA的去除[图4(a)和4(c)],显示出混凝的协同作用,表明PACI混凝可强化芳香族和不饱和化合物的去除;但对DOC的强化去除与粉末活性炭的投加量有关,在低投加量(10~40 mg/L)时,联合工艺可大幅提升DOC去除,而在高投加量(60~100 mg/L)时,DOC去除提升幅度降低[图4(c)]。表明PAC预吸附和混凝所能去除的有机物种类或特性相似,使得高PAC投加量时,粉末活性炭对DOC去除起主要作用,而混凝作用没有得到有效体现。与MIEX树脂单独预吸附相比[图4(b), 4(d), 4(f)],联合工艺对UV₂₅₄, DOC和SUVA的去除与MIEX树脂单独预吸附去除效能大体相

当,甚至联合工艺去除DOC的性能还略有降低,显示了MIEX树脂对有机物的去除优势。

与PAC单独吸附相比,MIEX树脂预吸附-PACI混凝工艺可大幅度提升 UV_{254} 、DOC和SUVA的去除,显示了该组合工艺去除有机物的优越性。与MIEX树脂单独吸附相比[图4(b)],在树脂投加量 <0.8 mL/L时,MIEX树脂预吸附-PACI混凝联合工艺对 UV_{254} 的去除效能快速提升,显示了该工艺中树脂和混凝的协同去除作用;随着树脂投加量的增加,混凝对有机物的去除作用能力降低,以树脂吸附去除有机物为主,表明可通过优化树脂和混凝剂的投加量协调有机物去除;但该组合工艺对DOC的去除能力与MIEX树脂单独吸附相比并没有表现出突出优势。与PAC-PACI混凝工艺相比[图4(a)],MIEX树脂-PACI混凝工艺在树脂投加量 <0.8 mL/L时,同样可大幅度提升 UV_{254} 的去除效能,再次彰显了MIEX树脂的优越性,但两联合工艺对DOC的去除能力大体相当。MIEX树脂投加量为2.0 mL/L时,MIEX树脂预吸附-混凝对有机物的去除功效最好,其对DOC和 UV_{254} 的去除率分别达到41.48%和80.0%。

3.4 混凝沉淀-PAC/MIEX树脂吸附去除溶解性有机物效能

混凝沉淀-PAC/MIEX树脂吸附联合工艺对水源中有机物去除的效能见图4。原水 UV_{254} 和DOC经混凝沉淀处理后去除率分别为36.49%和16.7%(由图2中计算可得)。而图4(a)显示,其在混凝沉淀-PAC吸附联合工艺中去除效能随PAC投加量增加而增加,尤其是PAC投加量增加到100 mg/L时, UV_{254} 的去除效率增加到83.78%;与PAC预吸附-混凝沉淀工艺相比, UV_{254} 的去除效率有稍许提升,但DOC的去除则出现少许下降,表明PAC的投加位置或许会影响DOC去除,同时也再次证实混凝沉淀与PAC能去除性质相近的有机物。与MIEX树脂预吸附-PACI混凝工艺相比[图4(b), 4(d)],混凝沉淀-PAC吸附联合工艺尽管在PAC高投加量时对 UV_{254} 的去除能力基本相当,但对DOC的去除效能明显低于MIEX树脂预吸附-PACI混凝工艺。

3.5 混凝剂投加量优化

上述研究表明,MIEX树脂预吸附-PACI混凝对水源中有机物展现出最好的去除效能。因此,针对该工艺本研究优化了混凝剂PACI的投加量以强化有机物去除。试验中MIEX树脂的投加量为2.0 mL/L。

单独强化混凝对有机物及浊度的去除效能见图5(a)。在不同PACI投加量下, UV_{254} 、DOC及浊度下降变化趋势相似,可分为三段:当PACI投加量从0增加到25 mg/L时,其值迅速降低;当PACI投加量增加到30 mg/L

时, UV_{254} 、DOC和浊度去除率分别为51.61%、33.53%和86.57%;继续增加混凝剂投加量到60 mg/L,其去除率变化不明显,甚至出现略微上升现象,表明PACI投加过量后会发生脱稳^[25]。因此,以浊度和溶解性有机物为控制目标,单独强化混凝时PACI最佳投加量为30 mg/L。

不同混凝剂投加量情况下,联合工艺对有机物和浊度的去除结果见图5(b)。当PACI投加量为0时,代表单独用MIEX树脂预处理原水,此时水中 UV_{254} 、DOC和浊度去除率分别为83.87%、39.74%和33.03%。随混凝剂投加量增加,DOC和浊度降低,PACI投加量从0增加到4 mg/L时, UV_{254} 、DOC和浊度快速降低至0.008 Abs, 2.166 mg/L和0.78 NTU,此时其总去除率分别为87.1%、51.23%和93.0%;投加量继续增加,DOC和浊度下降缓慢,最后达到基本稳定状态。图中反映出 UV_{254} 在MIEX树脂预处理后基本达到平衡,说明MIEX树脂能有效去除芳香类化合物,在树脂高投加量情况下,联合工艺对 UV_{254} 的去除主要依靠树脂,这与前述结果相一致。因此,以浊度和溶解性有机物为目标,MIEX树脂预吸附-PACI混凝联合工艺中混凝剂聚合氯化铝的最佳投加量为4 mg/L,此时联合工艺对有机物和浊度比单独强化混凝表现出更好的去除功效,与单独强化混凝相比,该工艺对DOC和 UV_{254} 的去除效率分别提高17.7和35.49个百分点,且可减少86.67%的混凝剂投加量,大大降低聚合氯化铝的投加量。这与有关研究结果相类似,但本研究混凝剂投加量减少更多,这可能与水中有机物的分子量大小和亲疏水性性能差别有关^[26]。相关文献[27]显示,增加MIEX树脂处理系统约增加0.30元/ m^3 的运行成本,但同时可节约40%的混凝剂用量。本研究中可节约更多的混凝剂投加量,运行成本会进一步降低。

3.6 吸附平衡及动力学

MIEX树脂联合传统饮用水处理工艺强化水源中有机物的去除展现出较大优势,为了给MIEX树脂反应器的设计提供理论基础,本研究探讨了MIEX树脂吸附去除水源中有机物的平衡规律和动力学过程。283、298、313 K三个温度下的MIEX树脂吸附去除有机物的平衡结果见图6(a),不同MIEX树脂投加量情况下的吸附动力学结果见图6(b)。

图6(a)显示,温度越高,有机物在树脂上的吸附量越高,表明水源中溶解性有机物在MIEX树脂上的吸附是吸热反应,升高温度有利于有机物去除。为定量描述树脂对有机物的平衡吸附规律,分别用Langmuir和Freundlich等温线模型对平衡吸附数据进行拟合,结果见表2。通过拟合得到的标准差(SE)和相关系数(R^2)对拟合效果进行评价, R^2 越大、SE越小说明拟合效果越

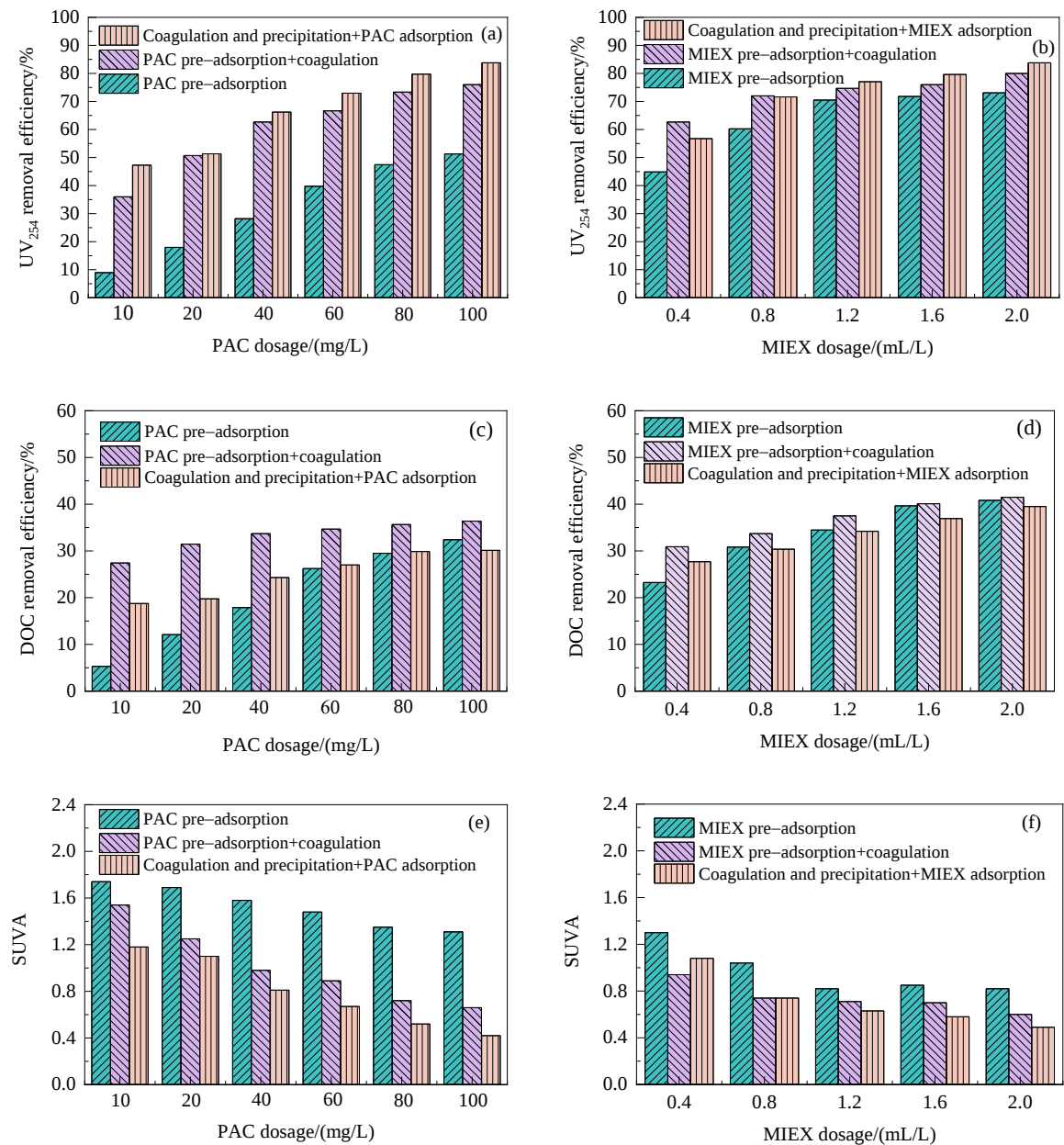


图4 不同处理工艺对原水中溶解性有机物的去除效果

Fig.4 The effect of different treatment processes on the removal of dissolved organic matter in raw water

好。结果显示,同一温度下 Langmuir 等温线模型拟合所得的SE较小, R^2 较大,表明 Langmuir 等温线模型可很好地描述水源中溶解性有机物在树脂上的吸附平衡规律。这表明溶解性有机物在MIEX树脂上是单分子层吸附。

图6(b)显示,在0~30 min,水中DOC含量快速下降,这是因为在吸附前期MIEX树脂表面吸附位点充足,吸附速率较快;在30~90 min,水中DOC浓度持续降低,但降低速率逐渐减小,这是因为随着吸附的进行,树脂表面吸附位点逐渐被利用,从而可利用吸附位点逐渐减少导致吸附速率降低;90 min以后,DOC浓度几乎不发生

变化,表明有机物在树脂上的吸附去除在90 min内基本达到吸附平衡。为定量描述有机物在树脂上的吸附动力学过程,分别用拟一级、拟二级和Elovich动力学模型对试验数据进行拟合,结果见表3。拟合结果显示,在不同树脂投加量情况下,三种模型拟合得到的SE值都很小,而与拟一级和Elovich两模型相比,拟二级模型的相关系数值 R^2 (0.97532~0.99092)最大,表明拟二级动力学模型能更好地拟合动力学实验数据,表明原水中有机物在MIEX树脂上的吸附主要受化学吸附控制^[14]。

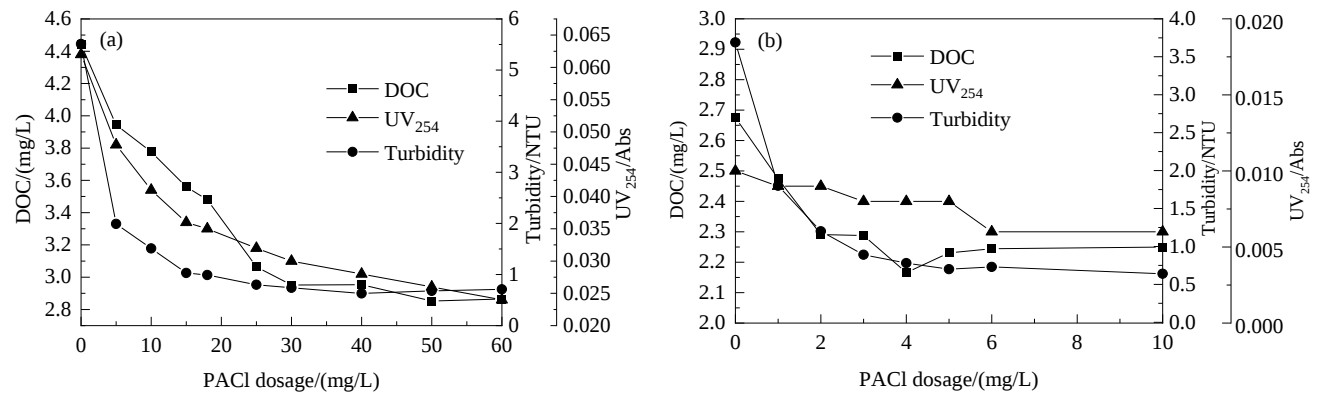


图5 (a) 单独强化混凝PACl投加量实验及(b) MIEX 树脂预吸附-混凝处理工艺 PACl 投加量实验
Fig.5 (a) Separately enhanced coagulation PACl dosage experiment and (b) MIEX resin pre-adsorption-coagulation treatment process PACl dosage experiment

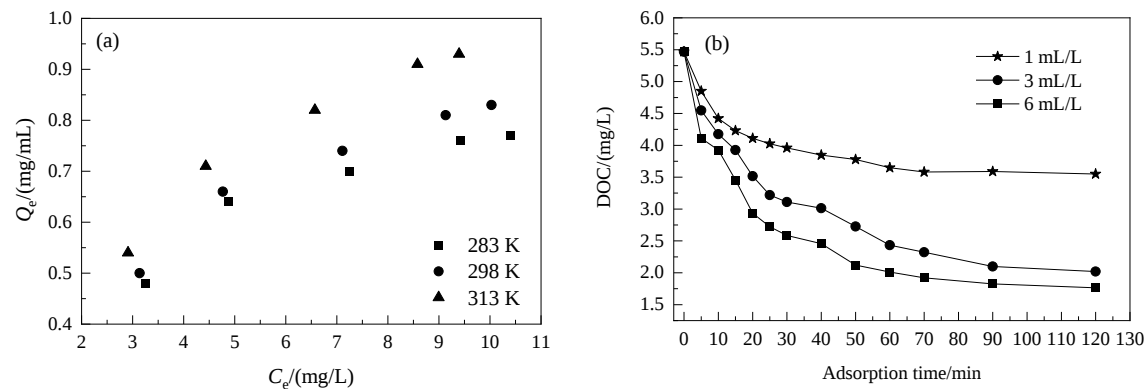


图6 不同温度下DOC在MIEX树脂上的(a) 吸附平衡及(b) 吸附动力学
Fig.6 The results of (a) adsorption equilibrium and (b) adsorption kinetics of DOC adsorbed on MIEX resin at different temperatures of DOC on MIEX resin

表2 MIEX树脂对DOC的吸附等温线模型拟合参数				
Table 2 Parameters of the adsorption isotherm model for DOC on MIEX resin				
Model		Parameter		
Langmuir		$Q_e=Q_m K_L C_e/(1+K_L C_e)$		
T/K	$Q_{e,cal}/(mg/mL)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	SE
283	1.036	0.291	0.9696	0.0017
298	1.156	0.257	0.9879	0.0009
313	1.356	0.236	0.9955	0.0005
Freundlich		$Q_e=K_F C_e^{1/n}$		
T/K	$K_F/[(mg/mL)/(mg/L)]$	n	R^2	SE
283	0.336	2.752	0.9378	0.00348
298	0.334	2.497	0.9690	0.00223
313	0.356	2.294	0.9815	0.00191

4 结 论

本研究在充分分析水源水质和某水厂传统饮用水处理工艺对溶解性有机物去除效能的基础上,对比研究

了粉末活性炭预吸附、MIEX树脂预吸附、粉末活性炭预吸附-聚合氯化铝混凝、MIEX树脂预吸附-聚合氯化铝混凝、聚合氯化铝混凝-粉末活性炭后吸附以及聚合氯化铝混凝-MIEX树脂后吸附等不同工艺对水源水中溶解性有机物的去除效能,并建立了该水源水中溶解性有机物在MIEX树脂上的吸附平衡和动力学方程,得到以下结论:

- (1) 该水源水质存在季节性有机物污染,且以亲水性富里酸类组分为主;水厂传统饮用水处理工艺对溶解性有机物的去除效能有限,是造成出厂水产生臭味的根本原因。
- (2) 相较于其他工艺,MIEX树脂预吸附-聚合氯化铝混凝工艺可有效强化传统饮用水处理工艺对溶解性有机物的去除。
- (3) 与单独聚合氯化铝强化混凝去除有机物相比,MIEX树脂预吸附-聚合氯化铝混凝工艺在强化有机物

表3 吸附动力学拟合参数表
Table 3 Parameters of the adsorption kinetics model for DOC on MIEX resin

Adsorption kinetics model			Parameter				
Pseudo first-order model	MIEX resin dosage/(mL/L)	q_e /(mg/mL)	q_e /SE	k_1 /(1/min)	R^2	RSS	K_1 /SE
	1	1.83	0.0393	0.07055	0.95381	0.07125	0.00558
	3	1.10928	0.0335	0.04221	0.96351	0.02759	0.00361
	6	0.59673	0.0585	0.05848	0.95481	0.00824	0.00482
Pseudo second-order model	MIEX resin dosage/(mL/L)	q_e /(mg/mL)	q_e /SE	k_2 /[mL/(mg·min)]	R^2	RSS	K_2 /SE
	1	2.11578	0.0292	0.04225	0.99092	0.014	0.00286
	3	1.36551	0.038	0.03285	0.98564	0.01086	0.00355
	6	0.70249	0.0187	0.01197	0.97532	0.0045	0.01197
Elovich model	MIEX resin dosage/(mL/L)	α /[mg/(mL·min)]	β /(mL/mg)	α /SE	R^2	RSS	β /SE
	1	0.44672	2.36372	0.09448	0.96009	0.06157	0.1763
	3	0.0965	2.97079	0.00993	0.98552	0.01095	0.16494
	6	0.10145	6.67311	0.02066	0.95683	0.00787	0.54825

去除功效的同时,可大幅度降低混凝剂的投加量。

(4) 水源水中溶解性有机物在 MIEX 树脂上的吸附平衡和动力学过程可分别用 Langmuir 等温线模型和拟二级动力学方程定量描述。

参考文献

[1] Wan Y, Huang X, Shi B Y, et al. Reduction of organic matter and disinfection byproducts formation potential by titanium, aluminum and ferric salts coagulation for micro-polluted source water treatment [J]. Chemosphere, 2019, 219: 28–35.

[2] Chen F, Peldszus S, Elhadidy A M, et al. Kinetics of natural organic matter (NOM) removal during drinking water biofiltration using different NOM characterization approaches [J]. Water Research, 2016, 104(1): 361–370.

[3] Deka B J, Guo J X, Jeong S, et al. Emerging investigator series: control of membrane fouling by dissolved algal organic matter using pre-oxidation with coagulation as seawater pretreatment [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6 (4): 935–944.

[4] Wang N, Li X, Yang Y L, et al. Photocatalysis-coagulation to control ultrafiltration membrane fouling caused by natural organic matter [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 265: 121790.

[5] Zhu G C, Bian Y N, Hursthouse A S, et al. The role of magnetic MOFs nanoparticles in enhanced iron coagulation of aquatic dissolved organic matter [J]. Chemosphere, 2020, 247: 125921.

[6] Szen S, Olmez-Hanci T, Hooshmand M, et al. Fenton oxidation for effective removal of color and organic matter from denim cotton wastewater without biological treatment [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18: 207–213.

[7] Tufail A, Price W E, Hai F I. Impact of inorganic ions and organic matter on the removal of trace organic contaminants by combined direct contact membrane distillation–UV photolysis [J]. Membranes, 2020, 10(12): 428.

[8] Li Q M, Li X, Zhou C Q, et al. Insight into oxidation and adsorption treatment of algae-laden water: Algal organic matter transformation and removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129887.

[9] Bhatnagar A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption—a review [J]. Chemosphere, 2017, 166: 497–510.

[10] Zusman O B, Kummel M L, Rosa J, et al. Dissolved organic matter adsorption from surface waters by granular composites versus granular activated carbon columns: an applicable approach [J]. Water research, 2020, 181: 115920.

[11] Karimi P E, Kakavandi B, Nasserli S, et al. Silica-coated magnetite nanoparticles core-shell spheres (Fe_3O_4 @ SiO_2) for natural organic matter removal [J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2016, 5: 14–21.

[12] Zhou J J, Xia Y, Gong Y Y, et al. Efficient natural organic matter removal from water using nano-MgO coupled with microfiltration membrane separation [J]. Science of the Total Environment, 2020, 711: 135120.

[13] Bazri M M, Barbeau B, Mohseni M. Evaluation of weak and strong basic anion exchange resins for NOM removal [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 142: 04016044.

[14] Ding L, Guo C J, Zhu Y H, et al. Adsorptive removal of gallic acid from aqueous solution onto magnetic ion exchange resin [J]. Water Science & Technology, 2020, 81(7): 1479–1493.

[15] 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.

[16] Han Z G, Chen W, Li L, et al. Removal of organism from source water using magnetic ion exchange resin [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(6): 2459–2464.

[17] 张珊, 曹军, 刘成, 等. 磁性离子交换树脂对太湖原水的预处理效能 [J]. 中国给水排水, 2014, 30(5): 29–32, 36.

[18] Zhang S, Cao J, Liu C, et al. Performance of MIEX for treating raw water from Taihu lake [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(5): 29–32, 36.

[19] 靳晓鹏, 丁磊, 王丹丹, 等. MIEX 树脂去除水源中突发性六价铬污染的参数优化 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(4): 716–724.

[20] Jin X P, Ding L, Wang D D, et al. Parameters optimizing of removal of hexavalent chromium from the emergentlypolluted raw water using MIEX resin [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(4): 716–724.

[21] 王丹丹. MIEX 树脂去除不同性能腐殖酸的特性与机制研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019: 16–17.

[22] Wang D D. Study on the removal characteristics and mechanism of humicacid with different properties by MIEX resin [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2019: 16–17.

- [19] 许嘉炯, 马军, 肖敏杰, 等. 应对冬季高氨氮原水的饮用水组合处理工艺选择与工程案例分折 [J]. 给水排水, 2013, 39(11): 33-38.
- Xu J J, Ma J, Xiao M J, et al. Selection of combined treatment process and engineering case analysis of drinking water treatment for raw water with high ammonia nitrogen in winter [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013, 39(11): 33-38.
- [20] 陈国强, 王剑. 粉末活性炭投加量对原水中有机物的去除及其分子量分布的影响 [J]. 净水技术, 2017, 36(S1): 45-49.
- Chen G Q, Wang J. Effect of PAC dosage on removal of organic matter and molecular weight distribution in raw water [J]. *Water Purification Technology*, 2017, 36(S1): 45-49.
- [21] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 159(2): 189-197.
- [22] 吴玉超. 纳滤用于提升某微污染水源水厂出水水质的效果研究 [D]. 北京: 清华大学, 2016: 31-33.
- Wu Y C. Performance of nanofiltration for improving the drinking water quality in a water supply plant with micropolluted water resource [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016: 31-33.
- [23] 赵艳. 太湖原水微量有机污染物高级氧化与生物预处理耦合降解技术研究 [D]. 南京: 东南大学, 2016: 2.
- Zhao Y. Research on the removal of trace organic pollutants in Taihu lake by advanced oxidation processes and biological pretreatment [D]. Nanjing: Southeast University, 2016: 2.
- [24] Chen K, Zhang Z Z, Xia K, et al. Facile synthesis of thiol-functionalized magnetic activated carbon and application for the removal of mercury (II) from aqueous solution [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(5): 8568-8579.
- [25] 陈达. MIEX 树脂吸附原水有机物控制氯消毒副产物的效能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017: 51-52.
- Chen D. Effect of removing organic matter from raw water to control the chlorine disinfection by-products by MIEX resin [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017: 51-52.
- [26] 程拓, 徐斌, 朱贺振, 等. 南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比 [J]. 环境科学, 2015, 36(3): 898-904.
- Cheng T, Xu B, Zhu H Z, et al. Composition of NOM in raw water of Danjiangkou reservoir of south-to-north water diversion project and comparison of efficacy of enhanced coagulation [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3): 898-904.
- [27] 李为兵, 陈卫, 袁哲, 等. 磁性离子交换树脂处理南方湖泊水的中试研究 [J]. 中国给水排水, 2011, 27(1): 5-7.
- Li W B, Chen W, Yuan Z, et al. Magnetic ion exchange resin for treatment of lake water in southern China [J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(1): 5-7.