

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.05.007

国产CMIET与进口MIEX树脂的结构及性能对比

燕传勇^{1,2}, 王瑗琪¹, 肖瑞¹, 张营², 客文皎³, 冯莉^{1,4}

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221100; 2. 徐州工业职业技术学院 化学工程学院, 江苏 徐州 221100; 3. 中国水务投资集团有限公司, 北京 100035; 4. 中国矿业大学 矿产资源废弃物循环利用研究中心, 江苏 徐州 221100)

摘要: 对比分析了自主研发、生产的国产丙烯酸系磁性阴离子交换树脂(CMIET)和进口树脂(MIEX)的结构、性能及工业化应用效果。结果表明,两者均以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为磁性材料,具有铁磁性和自吸沉降性能。两者同样具有微孔结构,CMIET的表面有丰富的孔洞,结构粗糙,可提供更多的吸附位点;CMIET在去除单宁酸(TA)和无机阴离子 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 方面优于MIEX。两种树脂在应用前后磁性和粒径变化均不大。在同等水质情况下,两者均能够在水处理系统中形成稳定的床层,CMIET在去除可溶性有机碳(DOC)方面优于MIEX。总之,CMIET呈现出具有较好结构性能和较低运行成本的双重优势。

关键词: 丙烯酸系磁性阴离子交换树脂; 结构; 性能; 工业应用

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)05-0052-06

Comparison of Structure and Performance between Domestic CMIET Resin and Imported MIEX Resin

YAN Chuan-yong^{1,2}, WANG Ai-qi¹, XIAO Rui¹, ZHANG Ying², KE Wen-jiao³, FENG Li^{1,4}

(1. School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221100, China; 2. School of Chemical Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221100, China; 3. China Water Investment Co. Ltd., Beijing 100035, China; 4. Research Center for Recycling and Utilization of Mineral Resources Waste, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221100, China)

Abstract: The structure, performance, and industrial application effect of domestically produced acrylic acid magnetic anion exchange resin (CMIET) were compared and analyzed against those of imported acrylic acid magnetic anion exchange resin (MIEX). Both resins utilizing $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the magnetic component exhibited ferromagnetic properties and self-adsorption sedimentation characteristics. Both resins possessed a microporous structure. However, the surface of CMIET exhibited a porous and rough morphology, providing abundant adsorption sites. Additionally, CMIET demonstrated superior performance compared to MIEX in the removal of tannic acid (TA) as well as inorganic anions such as PO_4^{3-} and NO_3^- . The magnetic properties and particle size of the two resins exhibited minimal change

基金项目: 中国电力建设股份有限公司科技项目(DJ-ZDXM-2023-23); 江苏省重点研发计划(社会发展)项目(BE2021632)
通信作者: 冯莉 E-mail: 3575@cumt.edu.cn

before and after application. In industrial operations with identical water quality conditions, both resins were capable of forming stable bed layers within the water treatment system. However, CMIET demonstrated superior performance compared to MIEX in terms of dissolved organic carbon (DOC) removal. In summary, CMIET offers dual advantages of superior structural performance and reduced operating costs.

Key words: acrylic acid magnetic anion exchange resin; structure; performance; industrial application

随着社会对环境和健康问题的逐渐重视,饮用水安全成为公众讨论和关注的热点。饮用水水源中可溶性有机碳(DOC)在经过消毒工艺处理后,会生成消毒副产物(DBPs)。DBPs具有较高的细胞毒性、致突变性和致癌性^[1-4]。控制饮用水中的DOC含量是减少DBPs生成和降低其对公共健康风险的重要手段。磁性离子树脂过滤是一种先进的水处理技术,磁性树脂粒径小、比表面积大、再生能力强、不易中毒、具有一定的磁性,可以采用流化床工艺迅速捕获DOC,在深度去除饮用水中DOC方面显示出巨大的潜力^[5-7]。

南方某自来水厂建成于20世纪70年代,其日供水量为 $9 \times 10^4 \text{ m}^3$,由于出水水质不断恶化,原有的常规处理工艺已经不能满足新水质标准要求,同时水厂内改造用地也十分紧张。通过对各种深度处理工艺的分析,确定选择占地面积小、出水水质优、操作维护方便的磁性离子交换树脂用于该水厂的深度处理^[8]。该技术能够有效去除水中DOC,减少消毒副产物生成量,出水水质达到国家饮用水标准。该技术的关键核心是磁性阴离子交换树脂^[9],长期以来一直使用进口MIEX树脂,完全依赖进口,属于“卡脖子”产品,严重制约了该技术的成本控制和推广应用。

为解决进口树脂费用高、跨境采购的不确定性和大规模工业化应用等问题,多方机构形成了产、学、研、管紧密合作的磁性树脂专项研究团队,经过小试、中试、生产性试验、批量生产、应用等各环节的升级迭代,在提高吸附效率、降低成本、增强材料稳定性和循环利用能力等方面不断完善,磁性树脂的配方和生产工艺渐进成熟,生产出完全国产化的丙烯酸系磁性阴离子交换树脂(CMIET)。笔者对比了CMIET与MIEX的结构、性能和工业化大规模应用效果,旨在解决磁性树脂国产化的“卡脖子”难

题,并促进磁性离子交换技术的发展。

1 材料和方法

1.1 树脂来源和制备方法

CMIET由磁性树脂专项研究团队研发、生产,以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为磁性材料,对其进行表面修饰,采用悬浮聚合方法制备所得^[10]。MIEX为进口采购。

1.2 树脂性能检测试验

1.2.1 沉降速率的测定

首先在50 mL的具塞量筒中分别量取约15 mL的CMIET和MIEX树脂,使其沉降30 min,然后用滴管除去多余的树脂与水,使树脂体积为10 mL。将量筒加满去离子水,盖上量筒塞,使顶部无气泡,摇动量筒使样品混合均匀。倒置量筒,使所有树脂沉降到底部,然后将量筒垂直旋转180 °C,当树脂最末端沉降至50 mL时,开始计时,每隔5 s记录1次沉降树脂的刻度,持续记录1 min,待树脂全部沉降后,测量从沉降树脂的位置到50 mL刻度的距离。重复两次试验,取每个时间间隔结果的平均数分别计算CMIET和MIEX树脂的沉降速率。

1.2.2 离子交换性能试验

在10 mL量筒中量取约8 mL的CMIET和MIEX树脂,使其沉降30 min,然后用滴管除去多余的树脂与水,使沉降树脂体积为5 mL。用硫酸钠(磷酸二氢钾)配制一定浓度的 $\text{SO}_4^{2-}(\text{PO}_4^{3-})$ 溶液,取400 mL于500 mL烧杯中,用烧杯中的溶液将树脂冲洗入烧杯内,搅拌均匀。分别过滤CMIET和MIEX树脂处理前后的溶液,用多参数水质分析仪检测 $\text{SO}_4^{2-}(\text{PO}_4^{3-})$ 浓度,计算去除率。

选用单宁酸(TA)作为DOC模型化合物。配制10 mg/L的TA溶液。用量筒量取2 mL的CMIET和MIEX树脂,使其沉降30 min以后用滴管除去多余的树脂与水,使沉降树脂体积为1 mL。取500 mL TA溶液于1 L的烧杯中,用烧杯中的溶液将量筒内

的树脂冲洗转移至烧杯内,并搅拌均匀。分别过滤CMIET和MIEX树脂处理前后的溶液,采用紫外分光光度法测定溶液在275 nm处的吸光度,并计算去除率。

在南方某自来水厂进行工业化试验。将待处理的原水平行分配到同等通水倍数(800 BV)的两套树脂反应器系统中。MIEX系统内部填充MIEX树脂,已稳定运行多年^[11];CMIET系统内部填充CMIET树脂,进行对比试验。原水均从反应器底部进入,向上流过树脂层,产水从反应器顶部流出,反应器底部流出部分树脂传输到两者相对应的再生器中进行再生,同时再生好的树脂被输送到反应器中,交换和再生过程是连续、同步、同时进行的,两套反应器均持续不断地运行,每天08:00分别取产水检测DOC,并计算去除率。

1.3 结构表征

采用X射线衍射仪(XRD)进行物相组成测定;采用振动样品磁强计(VSM)对材料的磁特性进行测量与分析;采用场发射扫描电子显微镜(FSEM)对树脂的表面形貌进行表征;采用比表面积分析仪(BET)对树脂的比表面积及孔隙分布进行分析测试;采用激光粒度仪对树脂粒径进行表征;采用离子色谱仪对CMIET和MIEX处理后的水溶液进行性能比较;采用紫外分光光度法测定DOC浓度。

2 结果与讨论

2.1 性能表征

2.1.1 物相分析

CMIET、MIEX和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD图谱如图1所示。可以看出,CMIET和MIEX树脂所含的磁性材料均为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,在物相组成上一致。

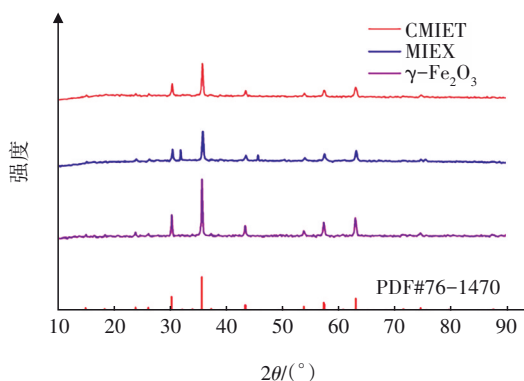
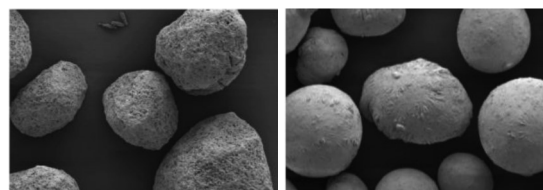


图1 CMIET、MIEX和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD图谱

Fig.1 XRD spectrum of CMIET, MIEX and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

2.1.2 形貌分析

树脂的表面形貌和微观结构可以体现其吸附能力。CMIET和MIEX的SEM照片如图2所示。可以看出,CMIET表面有丰富的孔洞,疏松多孔,结构粗糙,可以提供丰富的活性位点,其孔隙相互连接,有利于吸附过程的发生,整体呈现为近球形的均匀体,有利于污染物的吸附^[12];而MIEX表面相对比较光滑。



a. CMIET树脂

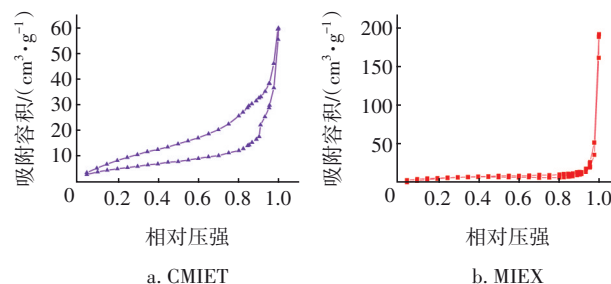
b. MIEX树脂

图2 CMIET和MIEX的SEM照片

Fig.2 SEM photos of CMIET and MIEX

2.1.3 孔隙结构分析

CMIET和MIEX的吸脱附曲线如图3所示。



a. CMIET

b. MIEX

图3 CMIET和MIEX的吸脱附曲线

Fig.3 Absorption and desorption curves of CMIET and MIEX

从图3可以看出,CMIET的吸脱附曲线在相对压强小于0.3时有回滞环,表明具有微孔结构;MIEX的吸脱附曲线在相对压强小于0.3时同样有回滞环,表明也具有微孔结构。经分析,CMIET的孔体积为 $0.2965\text{ cm}^3/\text{g}$,比MIEX的 $0.01285\text{ cm}^3/\text{g}$ 大很多,与SEM结果一致。

2.1.4 离子交换性能分析

在大多数水域中,DOC是DBPs的主要前体物,这些小分子有机物主要为羧基或多酚类化合物,在水中具有较高的溶解性。单宁酸是一种天然存在的多酚类化合物,利用其作为DOC的模型化合物,以对比CMIET和MIEX的去除能力。采用离子色谱仪比较经过CMIET和MIEX处理以后的水溶液。经计算,CMIET对单宁酸的去除率为87.5%,MIEX的

为66.7%,可以发现CMIET去除单宁酸的效果优于MIEX。CMIET对无机阴离子 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 的去除率分别为60.6%和98%,MIEX的分别为30.8%、50.2%,表明CMIET去除无机阴离子 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 的能力也优于MIEX。

2.1.5 沉降速率

树脂的沉降特性对于其在水处理系统中的性能至关重要,影响着工艺的占地面积和树脂的装填量。经分析,CMIET与MIEX均能够在40 s以内完全沉降,其中CMIET的沉降速率为1.08 cm/s,MIEX的为1.00 cm/s,可以看出二者的沉降速率相当。因此,从沉降性能与交换性能上来看,CMIET可以替代MIEX。

图4为CMIET和MIEX在水中的状态。可以看出,树脂颗粒在水中受自身磁力的影响,会聚成团,形成絮体,从而提高沉降速率,达到树脂与水快速分离的目的,可以实现较低的树脂浓度和短暂的停留时间,使得树脂连续交换和再生工艺的实施成为可能。同时解决设备占“空间”问题,减少占地面积。

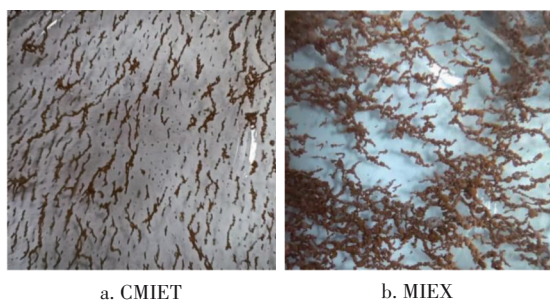


图4 CMIET和MIEX在水中的状态

Fig.4 State of CMIET and MIEX in water

2.2 CMIET与MIEX工业应用前后的结构和性能

为了检验CMIET树脂与MIEX树脂大规模应用以后结构和性能的变化,将两种树脂在南方某自来水厂工业化应用半年,然后比较两种树脂应用前后的结构和性能情况。应用之前分别用CMIET和MIEX表示,工业化应用以后分别用CMIET-Cycle和MIEX-Cycle表示。

2.2.1 磁性分析

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CMIET、CMIET-Cycle和MIEX-Cycle的磁滞回曲线如图5所示。可以看出, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CMIET、CMIET-Cycle和MIEX-Cycle的磁滞回曲线均不经过零点,为铁磁性树脂,具有自吸磁性;与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比,形成树脂以后的剩余磁化强度变化并不

不大,即铁磁性变化不大;CMIET的比饱和磁强度为 $9.14 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,剩余磁化强度为 $2.62 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$;CMIET-Cycle的比饱和磁强度为 $9.11 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,剩余磁化强度为 $2.62 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,工业化应用前后树脂的磁性变化不大。综上所述,磁性树脂长期运行后没有改变铁磁性质。

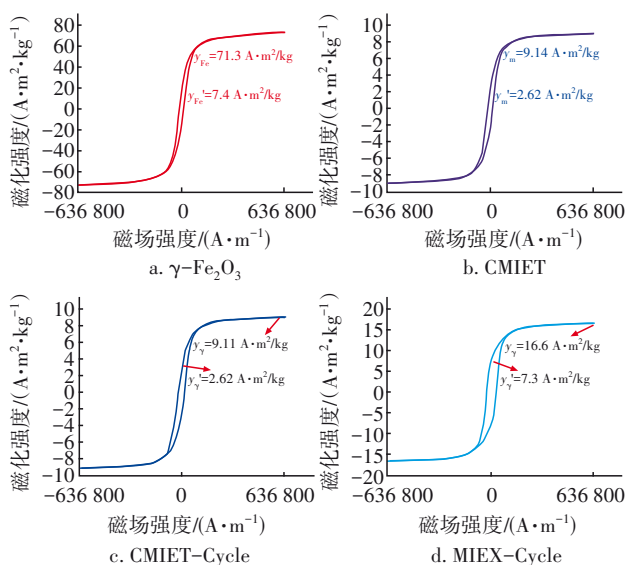
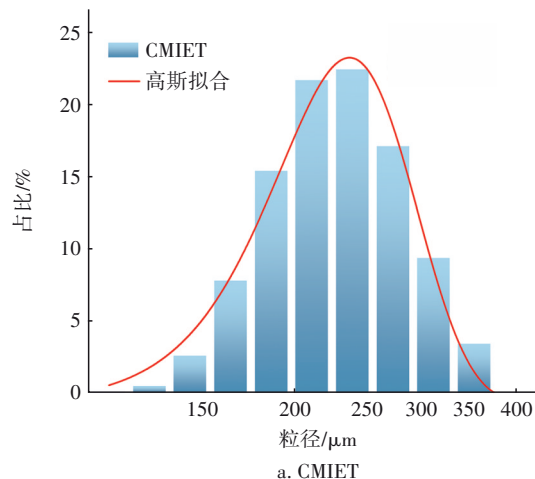


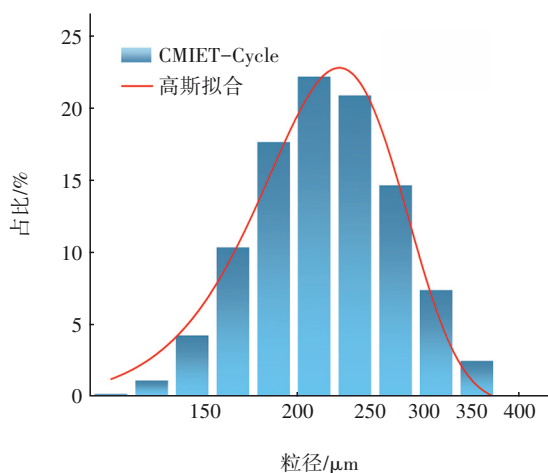
图5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CMIET、CMIET-Cycle和MIEX-Cycle的磁滞回曲线

Fig.5 Hysteresis curves of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CMIET, CMIET-Cycle and MIEX-Cycle

2.2.2 粒径分析

CMIET和CMIET-Cycle的粒度分布如图6所示。可以看出,CMIET的粒度分布主要集中在 $150\sim 350 \mu\text{m}$,颗粒大小分布较为集中。循环应用以后,CMIET-Cycle的粒度分布也主要集中在 $150\sim 350 \mu\text{m}$ 范围内,说明工业运行过程并不会对树脂造成明显破坏。



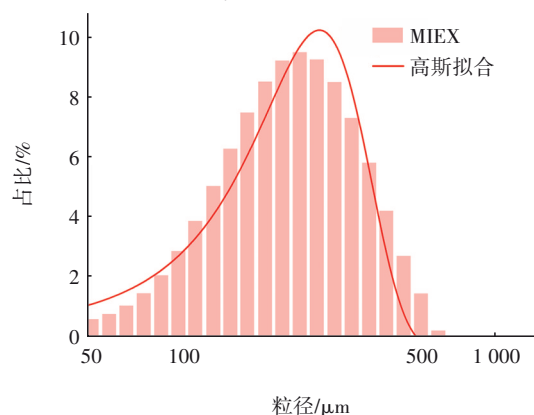


b. CMIET-Cycle

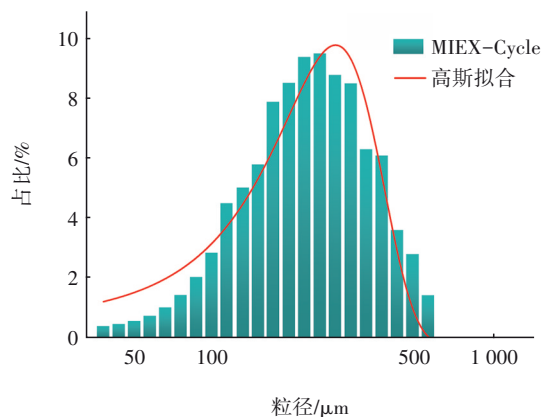
图6 CMIET和CMIET-Cycle的粒度分布

Fig.6 Particle size distribution of CMIET and CMIET-Cycle

MIEX和MIEX-Cycle的粒度分布如图7所示。



a. MIEX



b. MIEX-Cycle

图7 MIEX和MIEX-Cycle的粒度分布

Fig.7 Particle size distribution of MIEX and MIEX-Cycle

从图7可知,MIEX的粒度分布主要集中在100~

500 μm ,颗粒大小分布较为分散。循环使用后,MIEX-Cycle的粒度分布主要集中在100~600 μm ,这是由于工业运行中树脂吸附污染物将树脂包裹起来,使得部分树脂颗粒变大,同时工业运行过程并不会对树脂造成明显破坏。

2.2.3 DOC去除情况分析

在工业化应用过程中主要考察CMIET树脂和MIEX树脂在800 BV情况下对DOC的去除情况,结果如图8所示。可以看出,CMIET和MIEX对DOC的平均去除率分别为37.25%、29.44%。由此可见,在同等水质情况下,两者均能够在水处理系统中形成稳定的床层,CMIET在去除DOC方面优于MIEX。

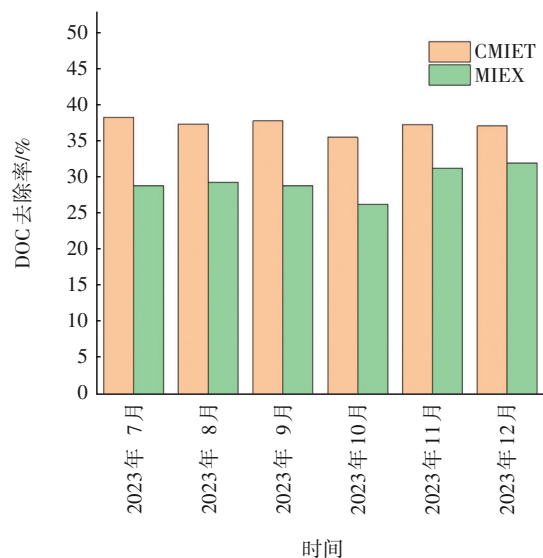


图8 CMIET和MIEX对DOC的去除效果

Fig.8 Removal effects of DOC by CMIET and MIEX

2.3 经济性分析

目前CMIET市场定价为6万元/ m^3 ,MIEX售价为8万元/ m^3 ,价格降低25%,随着进一步技术革新和大规模工业化推广应用,价格仍然有下降空间。

3 结论

① CMIET和MIEX均以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为磁性材料,具有铁磁性、自吸沉降性能;两者同样具有微孔结构,CMIET表面有丰富的孔洞,疏松多孔,结构粗糙,孔容远大于MIEX,可提供更多的吸附位点,更有利于去除污染物;CMIET去除TA和无机阴离子 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 的能力优于MIEX。

② CMIET与MIEX工业化大规模应用结果表明,两者在应用前后磁性和粒径变化均不大,在工业化运行过程中并未对树脂造成破坏。两者长时

间运行后,在同等水质下,均能够在系统中形成稳定的床层,CMIET在去除DOC方面优于MIEX。

③ 目前CMIET的市场定价比MIEX低25%,随着进一步技术革新和大规模工业化推广应用,价格仍可下降。

④ CMIET与MIEX在结构性能、工业化应用及价格上相比,其具有较好运行效果和较低经济成本的双重优势,国产树脂可替代进口产品。磁性树脂国产化有利于提高产品质量、降低成本、增强市场竞争力,解决了进口树脂费用高、跨境采购不确定性和大规模工业化应用等“卡脖子”问题,未来CMIET在饮用水处理领域中将扮演更加重要的角色。

参考文献:

- [1] DING S K, CHU W H. Recent advances in the analysis of nitrogenous disinfection by-products [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2017, 14: 19-27.
- [2] DONG H Y, QIANG Z M, RICHARDSON S D. Formation of iodinated disinfection byproducts (I-DBPs) in drinking water: emerging concerns and current issues [J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52 (4): 896-905.
- [3] 白毛毛,王洪波,陈飞勇,等. 饮用水中天然有机物去除技术的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(2): 5-13, 38.
- BAI Maomao, WANG Hongbo, CHEN Feiyong, *et al.* Research progress of removal technology for natural organic matters in drinking water[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(2): 5-13, 38(in Chinese).
- [4] 姜巍巍,胡涛,金磊,等. 中小水厂消毒工艺优化及副产物控制技术[J]. 净水技术, 2019, 38(10): 1-7.
- JIANG Weiwei, HU Tao, JIN Lei, *et al.* Optimization of disinfection processes and control technology of DBPs formation in small and medium-sized water treatment plants [J]. Water Purification Technology, 2019, 38 (10): 1-7(in Chinese).
- [5] 双陈冬. 新型磁性丙烯酸系阴离子交换树脂合成及其应用研究[D]. 南京:南京大学, 2012.
- SHUANG Chendong. Synthesis and Application of Novel Magnetic Polyacrylic Anion Exchange Resin[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012(in Chinese).
- [6] 张海云. 磁性树脂在城市污水深度处理中的应用及作

用机制研究[D]. 南京:南京大学, 2016.

ZHANG Haiyun. Application and Mechanism of Magnetic Resin in the Advanced Treatment of Municipal Wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016 (in Chinese).

- [7] ZHA X S, MA L M, WU J, *et al.* The removal of organic precursors of DBPs during three advanced water treatment processes including ultrafiltration, biofiltration, and ozonation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(16): 16641-16652.
- [8] 贺威,费相琴,罗仕阳. MIEX工艺在北京路水厂的应用效果分析[J]. 城镇供水, 2021(2): 35-41, 65.
- HE Wei, FEI Xiangqin, LUO Shiyang. Application effect analysis of MIEX process in waterworks on Beijing Road [J]. City and Town Water Supply, 2021 (2): 35-41, 65 (in Chinese).
- [9] 曹勋,丁新春,彭祥,等. 磁性离子交换树脂在饮用水深度处理中的应用[J]. 给水排水, 2018, 44(4): 20-26.
- CAO Xun, DING Xinchun, PENG Xiang, *et al.* Application of magnetic ion exchange resin in drinking water advanced treatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(4): 20-26(in Chinese).
- [10] 王瑗琪. 磁性阴离子交换树脂制备与性能研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2022.
- WANG Aiqi. Preparation and Performance Study of Magnetic Anion Exchange Resin [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022(in Chinese).
- [11] 朱小亮. 饮用水处理中MIEX树脂再生及其影响因素研究[J]. 化工管理, 2023(4): 160-164, 168.
- ZHU Xiaoliang. Research on regeneration of MIEX resin and its influencing factors in drinking water treatment [J]. Chemical Engineering Management, 2023(4): 160-164, 168(in Chinese).
- [12] XIAO R, WANG A Q, HU J H, *et al.* Synthesis of a novel porous self-settling magnetic anion exchange resin and its removal mechanism for tannic acid [J]. Chemistry Select, 2023, 8(45): e202302602.

作者简介:燕传勇(1985-),男,江苏沛县人,博士,副教授,主要研究方向为水处理技术。

E-mail: ycy85@qq.com

收稿日期: 2024-07-16

修回日期: 2024-11-04

(编辑:任莹莹)