

电去离子技术同步纯化和浓缩含镍离子溶液的研究

任安娟, 王建友, 卢会霞, 苏玉龙

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:采用自制微型电去离子膜堆装置,以模拟电镀镍漂洗水为处理对象,基于特征曲线考察确定了工作膜堆电压,并重点研究了淡水室中的树脂比例对过程分离性能的影响。结果表明,阴阳树脂比存在最优值,任一树脂所占比例过高,均会导致膜堆内部结垢,而阴树脂过量时尤为明显。对于含 Ni^{2+} 质量浓度 52 mg/L、pH = 3 的 NiSO_4 溶液,在优选的膜堆电压下,所用阴阳树脂(体积)比为 4:6 时,淡化出水和浓缩水的 Ni^{2+} 质量浓度分别达到 0.28 mg/L 和 3 407 mg/L,浓差大于 12 000 倍,且过程具有良好的稳定性。

关键词:电去离子;离子交换树脂;镍离子;水解离

中图分类号:TQ028.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)06-0055-04

Study on synchronous purification and concentration of dilute solution containing nickel ion by electrodeionization

REN An-juan, WANG Jian-you, LU Hui-xia, SU Yu-long

(College of Environmental Science and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The experimental system of electrodeionization with partially circulating of concentrate stream is designed for purifying and concentrating dilute solution containing nickel ion synchronously. The influences of the ratio of resins and the operational parameters on separation performance are investigated. And the results show that under optimized voltage and resin ratio and with 52.5 mg/L of Ni^{2+} feed concentration and 3.0 of pH value, the Ni^{2+} concentration in dilute product can drop to 0.28 mg/L while that of the concentrated product reaches 3 407 mg/L, which means the concentration difference can be as many as 12 000 times. The process also has a good stability.

Key words: electrodeionization; ion exchange resin; nickel ion; water decomposition

在电镀、化工、矿山、冶炼、电子生产中常会产生大量含重金属离子废水,对生态环境构成严重危害,近年来,膜分离技术因其高效、节能、环境友好等显著特点在重金属废水处理领域日渐扮演重要角色,报道较多的有纳滤(NF)、反渗透(RO)及其集成膜过程^[1-2]等,但仍存在流程较长、成本偏高等问题,分离效率受浓差极化、渗透压、水利用率等因素的限制,还有待进一步提高。对于以电镀漂洗水为代表的较低浓度重金属废水,尤其缺少有效处理手段。电去离子(EDI)技术目前已在纯水制备领域得到广泛应用^[3-7],近年来也用于重金属废水处理^[8-10],但其工作模型与常规 EDI 有所不同,该过程的主要问题之一在于金属氢氧化物的沉淀结垢,导致过程

难以长期稳定运行^[11]。笔者所在课题组在既有工作基础上,提出将 EDI 与 NF、扩散渗析等工艺相集成,通过模型及工艺优化,并联合适当加酸的技术手段,防止 EDI 的内部结垢,再通过下游工艺将酸回收利用。笔者工作即针对上游的 EDI 而进行:以模拟电镀镍漂洗水为对象,采用自制微型 EDI 膜堆,重点对淡水室所用树脂比(体积比,下同)进行优化,使 EDI 的单级浓缩倍数达到了 65 倍水平,同时淡化出水的 Ni^{2+} 截留率达到 99.46%。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

低渗透 EDI 专用膜,浙江千秋环保水处理有限

收稿日期:2009-03-03

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2007AA06Z330);天津市科技支撑计划重点项目(08ZCKFSH01800);高等学校博士学科点专项科研基金新教师项目(20070055081)

作者简介:任安娟(1983-),女,硕士生;王建友(1972-),男,博士,副教授,主要从事膜分离水处理方面的研究,通讯联系人,022-66229536, wangjy72@nankai.edu.cn.

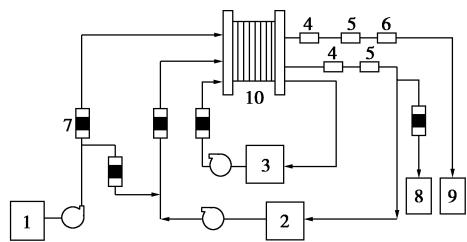
公司;大孔型 D072 强酸和 D296 强碱性树脂,南开大学化工厂。树脂与膜在实验前均用 NiSO_4 溶液进行浸泡转型,再按一定比例均匀混合后填充在 EDI 淡水室中。 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯;去离子水,自制,电导率 $6.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.2 EDI 膜堆

淡水室隔板 $100 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, PP 材质,四室无回路;浓水室隔板 $100 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 0.9 \text{ mm}$, PP 材质,无回路,内粘两层尼龙网;正负电极均为钛镀钉材质,浓、淡水室的有效膜面积为 160 cm^2 。EDI 膜堆为一级两段结构,每段各 2 个膜对。此外,在正、负电极室的内侧再分别增加一个隔室,作为极室保护室。该保护室与相应的电极室内均通以同一股电极水。

1.3 实验流程

除 $I-U$ 特征曲线考察外,实验均采用浓水部分循环的流程,便于机动调节浓缩倍数,如图 1 所示。淡化原水一分为二,其一为膜堆淡水进水,另一为浓水补充水。膜堆浓水出水也相应地分为两路,分别为浓水循环液和浓水产品水。通过淡水原水分流的浓水补充水和浓水产品水的流量相同,从而浓水循环罐 2 中液面维持恒定,其溶液体积为 0.5 L 。极水为质量分数 0.3% 的 Na_2SO_4 溶液,由正极侧经外部独立管路进入负极侧,其出水在排除气体后返回极水罐 3 循环使用。



1—淡水原水箱;2—浓水循环罐;3—极水罐;4—在线 pH 计;
5—电导率仪;6—电阻率仪;7—流量计;8—浓水产品水罐;
9—淡水产品水罐;10—EDI 膜堆

图 1 实验流程示意图

1.4 原水条件与水质分析

淡水室与浓水循环罐中的原水均采用 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与去离子水配制而得,质量浓度为 52.5 mg/L 的模拟电镀镍漂洗水,并用 H_2SO_4 调整其 pH 分别为 3.0 和 1.5。

在 EDI 淡水、浓水出水管路上分别设置在线 pH 计、电导率仪和电阻率仪进行常规水质监测。采用北京普析通用仪器有限公司 TAS-996 型原子吸收

分光光度计,以火焰原子吸收法测定浓缩产品水和淡化纯水中的 Ni^{2+} 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 特征曲线考察

首先进行“电流-电压($I-U$)”与“电阻-电压($R-U$)”特征曲线考察。淡水室中阴阳树脂体积比为 4:6,浓水流改由容量 100 L 的浓水罐供水,淡水、浓水、极水的流量分别为 20 、 10 、 10 L/h ,3 股水流均为直排方式运行。浓水罐中的 Ni^{2+} 质量浓度预先配制为 4000 mg/L ,电极水为质量分数为 3% 的 Na_2SO_4 溶液,膜堆电压以 2.5 V 为步长逐渐升高,各水质参数在 5 min 内无明显变化则视为基本稳定,并在数据收集后继续提高膜堆电压。实验条件下,EDI 过程的“ $I-U$ ”、“ $R-U$ ”特征曲线如图 2 所示。过程的“ $I-U$ ”特征曲线可分为相连的 3 个部分: $10 \sim 25 \text{ V}$ 的直线段、 $32.5 \sim 40.0 \text{ V}$ 的直线段,以及连接 2 个直线段圆弧过渡区($25.0 \sim 32.5 \text{ V}$)。图 3 所示为实验过程中淡水 pH 随工作膜堆电压的变化情况,该曲线有着与“ $I-U$ ”特征曲线相似的规律。膜堆电压在 27.5 V 以内时,淡水出水 pH 随膜堆电压的增大近似线性增长,而在 $27.5 \sim 32.5 \text{ V}$ 之间增幅则显著加剧。pH 值的增大说明淡水室中 OH^- 质量浓度在不断升高。为避免 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结垢,则必须将工作膜堆电压控制在一定范围之内。

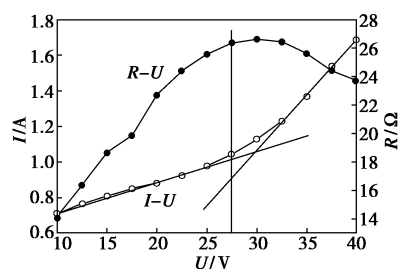


图 2 EDI 过程的 $I-U$ 和 $R-U$ 特征曲线

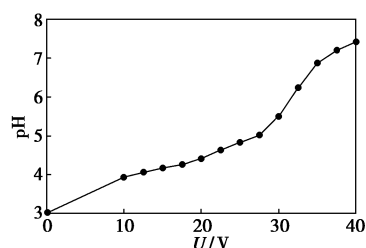


图 3 EDI 过程“淡水 pH-膜堆电压”关系曲线

对于常规后接于反渗透,以制备高纯水为目的的 EDI 过程,其工作电流密度在“极限电流密度”之

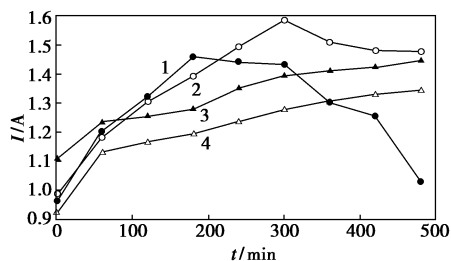
上。然而,这一原则并不适用于本文所述 EDI 过程。由于处理对象为重金属离子溶液,浓度较反渗透水的显著偏高,且在 OH^- 存在时极易形成金属氢氧化物沉淀,因此只能在不发生显著水解离的条件下以尽可能高的工作膜堆电压运行,以提高分离效率。可见该电压值应位于“ $I-U$ ”特征曲线的过渡区内,亦对应于“ $R-U$ ”特征曲线上接近最大膜堆电阻的值。基于上述考虑,将 27.5 V 选定为工作膜堆电压。

2.2 淡水室树脂比对过程分离性能的影响

浓水循环罐中的 Ni^{2+} 初始质量浓度为 52 mg/L,淡水、极水流量仍分别为 20、10 L/h,浓水循环液流量 9.76 L/h,浓缩产品水、浓缩水补充水流量均为 0.24 L/h。在 27.5 V 恒压条件下,控制阴阳树脂体积比分别为 6:4、5:5、4:6 和 3:7,考察其对过程分离性能的影响。限于实验条件,单次实验时间为 8 h,并在实验结束后拆开膜堆,检查可能的结垢情况。

2.2.1 阴阳树脂(体积)比对膜堆电流的影响

由图 4 可见,淡水室中阴阳树脂比为 4:6 及 3:7 时,在实验范围内膜堆电流均持续增长,但实验后期曲线渐趋平稳。树脂比为 4:6 时,膜堆电流较树脂比为 3:7 的相对较高,这从侧面说明了某一种树脂所占比例过高时,将使得膜堆电阻相应增大。树脂比为 6:4 时,膜堆电流减小尤为明显,经拆开膜堆发现,此膜堆在第 1 段淡水室接近出水口的树脂床层、第 2 段淡水室进水口处床层的树脂表面及间隙间,以及阳离子交换膜的淡水侧表面均有较多绿色沉淀物,此外第 2 段中阳膜的颜色由运行前的绿色转变为了红色,而阴膜颜色则无明显变化。“膜-液”界面层的水解离主要是在淡水室的阳膜表面进行,产物 H^+ 在透过阳离子交换膜进入浓缩室的同时,亦使预先用 NiSO_4 液转型的阳膜得到了一定程度的再生,另一产物 OH^- 则使床层中的部分阴树脂被再生,同时淡水出水 pH 较原水的值有所提高。



阴阳树脂体积比:1—6:4;2—5:5;3—4:6;4—3:7

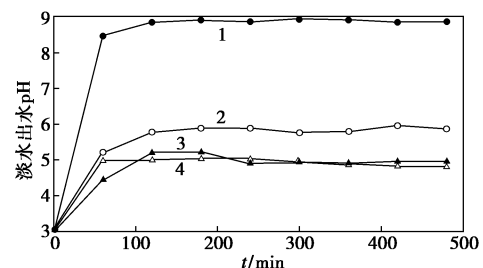
图 4 树脂比对 EDI 膜堆电流的影响

检查还发现,对于树脂比为 5:5 的膜堆,仅在第

2 段中阳膜的淡水侧表面存在少量绿色沉淀物;树脂比为 3:7 时,则仅在第 2 段中阴膜的浓水侧表面观察到微量沉淀,而树脂比为 4:6 时,在整个膜堆内部均未发现结垢形成。表明淡水室内的树脂比例不仅对膜堆电流有重要影响,而且可改变过程中的水解离工况,因而是过程是否产生沉淀结垢的最直接因素。当阴树脂所占比例过高时,淡水室中的阳膜表面易发生水解离,导致在淡水室内形成结垢危险;反之,当阳树脂所占比例过高时,则在阴膜一侧易发生水解离,使得浓缩室中易产生沉淀。即该过程中淡水室内的树脂比例存在最优值。

2.2.2 树脂比对过程水解离工况的影响

EDI 淡水室中阴阳树脂比以及树脂床层的填充方式对水解离工况有直接影响^[12]。通过阴阳树脂体积比的调整,可在一定程度内改变、调节水解离工况。此外根据文献[13-14]报道,所处理溶液中含有的一些能够与 OH^- 生成金属氢氧化物沉淀的阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等)将起到催化剂的作用使水解离反应加剧。在本文实验条件下, Ni^{2+} 即具有催化水解离的作用。在电场作用下 Ni^{2+} 在淡水室中的阳膜表面富集,因此阳膜表面的水解离反应将提前和加剧。为消除水解离所导致的 pH 紊乱,则可通过树脂比例的调整,适当增强阴膜侧的水解离,从而使淡水室中阴、阳离子交换膜表面的水解离程度较为接近。显然应适当提高阳树脂所占比例。由于实验采用高倍数浓缩的部分循环工艺,不断有高浓度的浓缩产品水排出系统,浓水出水的 pH 不足以确切反应水解离工况,因此主要考察淡水出水 pH 的变化情况,如图 5 所示。



阴阳树脂体积比:1—6:4;2—5:5;3—4:6;4—3:7

图 5 树脂比对淡水出水 pH 的影响

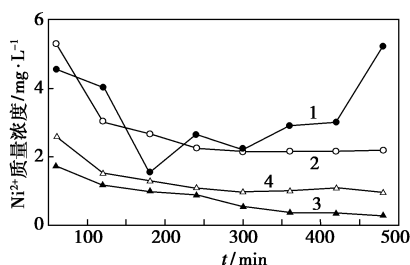
随淡水室树脂床层中阳树脂所占比例的增加,淡水出水 pH 逐渐降低。当阴阳树脂比为 6:4 时,在整个实验范围内淡水均呈碱性,其原因在于过量的阴树脂使阳膜表面的浓差极化加剧而发生水解离,同时 Ni^{2+} 参与的催化水解离反应亦在阳膜表面发

生。这 2 种不同机理的水解离均导致淡水中的 OH^- 过剩,除部分被用于阴树脂/阴膜的再生外,其余的则在淡水主体溶液中,从而最终导致 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结垢的形成。

阴阳树脂比为 4:6 及 3:7 时,淡水出水 pH 均在 5.0 水平维持稳定,这使淡水室中的结垢危险得以消除。但如前所述,阳树脂所占比例过高则易导致浓缩室中结垢。在本文实验条件下,阳树脂所占比例以体积分数 60% 为最优。

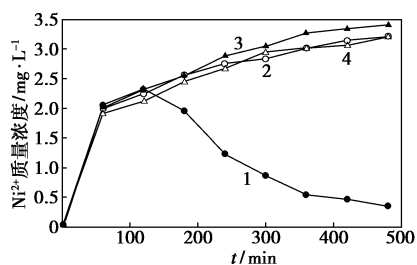
2.2.3 树脂比对 EDI 产品水质的影响

各实验中 EDI 淡化水与浓缩水出水中 Ni^{2+} 质量浓度的变化情况分别如图 6、图 7 所示。



阴阳树脂体积比:1—6:4;2—5:5;3—4:6;4—3:7

图 6 树脂比对 EDI 淡水出水 Ni^{2+} 质量浓度的影响



阴阳树脂体积比:1—6:4;2—5:5;3—4:6;4—3:7

图 7 树脂比对 EDI 浓缩产品水 Ni^{2+} 质量浓度的影响

可见淡水室中阴阳树脂比为 4:6 时,获得了最优的淡化出水与浓缩产品水水质。至实验结束时,淡水和浓水出水中的 Ni^{2+} 质量分数分别达到 0.28 mg/L 和 3 407 mg/L,浓缩水的浓缩倍数达到 64.9;与之相比,采用阴树脂过量的 6:4 比例时,在约 2 h 后过程即不能正常运行。结垢导致膜堆电阻升高,离子迁移受阻,淡水和浓缩产品水水质均迅速下降。阴阳树脂比为 5:5 和 3:7 时,对应的淡水出水 Ni^{2+} 质量浓度最终分别为 2.20 mg/L 与 0.96 mg/L,在浓缩水中的质量浓度分别为 3 213 mg/L 与 3 216 mg/L。然而,如 2.2.1 节中所述,该两实验中膜堆内均产生了少量结垢。虽实验后期各运行参数趋于稳

定,说明结垢可能被控制在一定程度以内而未继续恶化,但其产水水质较阴阳树脂比为 4:6 时的仍有较大差距。

现对树脂比为 4:6 的实验物料平衡计算。由于浓缩产品水流量很小,流量计相对误差偏高,且浓、淡水室间可能存在一定的压差渗透,因此根据收集的产品水体积进行计算。结果为约有 90 mg“额外”的 Ni^{2+} 排出了 EDI 膜堆,这是由于实验前用 NiSO_4 溶液转型的树脂与膜,在实验中被部分“电再生”所致。在该实验条件下,淡水产品水的 Ni^{2+} 截留率达到 99.46%,而浓水的浓缩倍数则为 64.9 倍,膜两侧的浓差超过 12 000 倍。根据图 4、图 7 的曲线发展趋势,有理由认为若过程继续运行,浓缩倍数仍将继续提高,但过程稳定性亦需更充分的实验论证。

3 结语

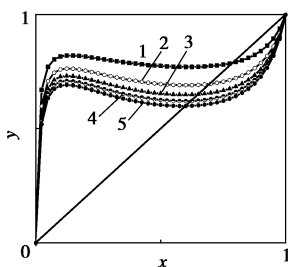
利用自制微型 EDI 膜堆及浓水部分循环工艺对低浓度含镍离子溶液进行了同步纯化与浓缩。对于 52.5 mg/L、pH = 3 的原水条件,在优选的工作电压下 EDI 淡水出水中 Ni^{2+} 质量分数可达到 0.28 mg/L,截留率 99.46%,浓水出水 Ni^{2+} 质量浓度达到 3 407 mg/L,单一过程浓缩倍数达到 64.9 倍。该特种分离 EDI 过程的研究为重金属废水的零排放和资源化提供了新的可能途径。

参考文献

- [1] 楼永通,宋伟华,罗菊芬,等. 1 200 m³/d 电镀废水膜法回收工程[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 43 - 46.
- [2] 陈浚,朱润晔,陈建孟,等. 用电渗析法纯化回用含铅废水[J]. 水处理技术, 2005, 31(6): 43 - 46.
- [3] Thate S, Specogna N, Eigenberger G. A comparison of different EDI concepts used for the production of high-purity water[J]. Urapure Water, 1999, 16(8): 42 - 56.
- [4] Grabowski A, Zhang G, Strathmann H, et al. The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of the anion-exchange membrane permselectivity[J]. J Membr Sci, 2006, 281: 297 - 306.
- [5] 王建友,王世昌. 反渗透/电去离子(RO/EDI)集成膜过程制备高纯水的研究[J]. 化工进展, 2002, 21(增刊): 172 - 177.
- [6] 闻瑞梅,邓守权,张亚峰,等. 半导体工艺用高纯水中硅、硼的去除[J]. 电子学报, 2004, 3(2): 197 - 199.
- [7] 刘红斌,龚承元,苏建勇,等. 1 m³/h RO-EDI 高纯水设备的研制[J]. 膜科学与技术, 2002, 20(3): 63 - 66.
- [8] Feng X, Wu Z, Chen X. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water[J]. Separation Purification Technology[J]. 2007, 57: 257 - 263.

(下转第 60 页)

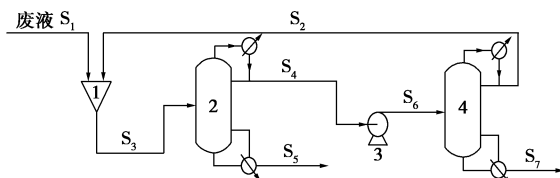
出 THF-H₂O 二元物系中存在着共沸点,且共沸物组成随着压力的改变而出现较大变化。为此,可以建立常压、高压双塔差压串联精馏系统^[6],应该能达到提纯四氢呋喃的目的。



大气压/atm:1—1;2—3;3—5;4—7;5—10

图 1 四氢呋喃-水体系气液($y-x$)组成图

采用基本思路是,将含有 THF 摩尔分数约 60% 的废液首先通过常压塔进行提纯,塔顶得到含四氢呋喃摩尔分数约 80% 的共沸混合物,而在常压塔塔底得到几乎不含 THF 的水;常压塔塔顶的共沸混合物作为高压塔的进料,在高压塔内继续进行共沸精馏,在塔顶得到该压力下的共沸混合物(THF 含量小于常压下含量),而在塔底得到几乎不含水的纯 THF,从而达到从废液中回收 THF 的目的。研究采用的模拟流程如图 2 所示。



1—混合器;2—常压塔(T₁);3—加压机;4—高压塔(T₂)

图 2 模拟计算流程

1.1 模拟方法的选择

本文选用基于平衡理论的 RADFRAC 严格计算模型进行模拟,使用 NRTL 方程计算此体系的气液平衡关系。

1.2 工艺参数

废液组成(摩尔分数): THF, 58.97%; H₂O,

41.03%。模拟条件:进料流量 100 kg/h,进料温度为常温(25℃)。

回收产品要求:回收后的产品(S₇)中 THF 摩尔分数大于 99.0%,回收后的废水(S₅)中 THF 摩尔分数在 0.1% 以下。

1.3 精馏塔操作参数

从图 1 给出的气液平衡信息可以看出,双塔操作压力差别越大,THF 越容易分离,四氢呋喃废液中的水也越容易脱除。综合考虑工厂现有公用工程资源与设备材质,以及尽可能降低生产成本等因素,首先采用 Aspen Plus 软件对图 2 所示系统进行初步设计估算,确定了双塔的理论板数、进料位置以及相应操作条件,为进一步的严格精馏模拟打下基础。初步设计估算精馏塔操作参数如表 1 所示。

表 1 精馏塔操作参数

名称	项目	数值
高压塔	理论板数/块	12
	进料板位置/块	6
	回流比	4
	塔内操作压力/atm	9
常压塔	理论板数/块	20
	进料板位置/块	13
	回流比	2
	塔内操作压力/atm	1

2 模拟结果分析与优化

2.1 模拟结果

按照表 1 给出的双塔精馏设计条件,采用 Aspen Plus 软件对上述双塔分离过程进行了模拟。模拟结果如表 2 所示。从模拟数据来看常压塔 T₁ 塔底残液(S₅)中水的摩尔分数几乎达到 100%,已经满足回收要求,而高压塔塔底馏出液(S₇)中的 THF 摩尔分数为 98.3%,没有达到分离要求,原因可能是进料位置和相应的操作参数之间的匹配没有达到最优,因此需要进一步研究上述因素对双塔操作系统分离

(上接第 58 页)

- [9] Smara A, Delimi R, Chainet E, et al. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57: 103 - 110.
- [10] Bergmann M E H, Iourchouk T, Rittel A, et al. Feasibility studies of discontinuous electro-regeneration processes in environmentally-friendly plating for chromate separation from a binary system [J]. Electrochimica Acta, 2009, 59: 2417 - 2424.
- [11] 管山, 王建友, 王世昌, 等. 电去离子过程脱除低浓度铜离子的

研究 [J]. 膜科学与技术, 2008, 28(1): 7 - 11.

- [12] 王建友. 电去离子过程的传质机理及其集成膜过程的研究 [D]. 天津大学, 2002.
- [13] Ganych V V, Zabolotskii V I, Sheldeshov N V. Electrolytic dissociation of water molecules in systems comprising solutions and MA-40 anion-exchange membranes modified with transition metal ions [J]. Sov Electrochem, 1992, 28: 1138 - 1143.
- [14] Tanaka Y. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 303: 234 - 243. ■