

治理技术

用改进型 CARIX 离子交换技术去除
水中镉、铜离子的研究

马 时 申

(中国原子能研究院)

W. H. Hoell S. H. Eberle

(Institute of Radiochemistry, Karlsruhe Nuclear Research Center, FRG)

摘要 本文报道用离子交换技术去除镉、铜的新工艺,在传统的 CARIX 工艺中碳酸钙是便宜的再生添加剂,但再生效率较低,使用较困难。本文报道用镁型化合物作为再生添加剂加入饱和的二氧化碳溶液中,将弱酸性阳离子交换树脂转变为镁型。在不同条件下选用 $Mg(OH)_2$ 、碱式碳酸镁、白云石等作添加剂。实验结果表明,出水中镉、铜含量可达到废水排放允许标准。

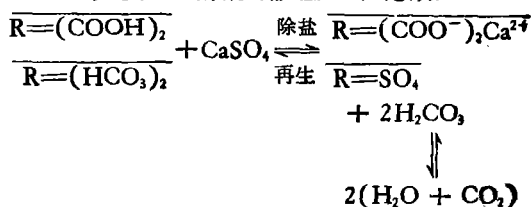
一、前 言

重金属废水主要来自电镀废水、冶炼厂废水和矿山废水等。人们可以通过向含重金属的废水投加石灰等中和剂,使重金属离子形成氢氧化物沉淀,清液予以排放。然而,该法最大的缺点是中和渣脱水困难,且排放的废水中重金属离子的含量常常超过允许限度,给环境造成了污染。离子交换法可以除去微量有害的重金属离子,提高处理水质,然而在通常的 $HCl/NaOH$ 再生过程中仅消耗了再生剂中的质子和 OH^- 离子,再生剂中的其它成份未被消耗,造成了相当量的溶解盐,反而增加了废水的量,给环境带来了二次污染^[1]。CARIX 离子交换技术有可能提供一个既不产生二次污染又能够从废水中除去重金属离子的方法。

二、基本 原 理

CARIX 离子交换技术是使用一个自由酸形式的弱酸性阳离子交换树脂和一个

HCO_3^- 形式的阴离子交换树脂来除去水溶液中的盐。溶解的盐以如下方式与阴阳离子交换树脂交换生成碳酸,放出二氧化碳:



两种树脂的再生通过脱盐的逆过程进行。在压力下二氧化碳溶于水生成碳酸后再与耗尽的阴阳树脂反应生成 H^+ 和 HCO_3^- 形式的阴阳树脂。

这种方法已被应用于饮水的部分脱盐^[2,3]。考虑到弱酸性阳树脂对铜和其它重金属离子有很强的亲和性^[4],也可应用于稀 $CuSO_4$ 溶液的脱盐。然而在再生过程中,由于碳酸是弱酸,它对再生只能起到有限的作用,也就是说它对耗尽的弱酸性树脂的再生仅仅产生很小的有效交换容量,使得此方法在经济上还没有利用的价值^[5]。在再生过程中加入难溶的物质 $CaCO_3$ 将弱酸性树脂转

化为钙型, 则能增大阳离子树脂的有效交换容量^[6]并除去饮水中的铅离子。其主要缺点是有效交换容量还不够大, 当水溶液中铅离子浓度大于 $300 \mu\text{g/L}$ 时, 不能单独使用此工艺去除饮水中的铅离子^[7]。

本实验是探求用镁型化合物代替 CaCO_3 作为再生添加剂, 进一步提高再生效率的可能性。

三、阳离子交换树脂的选择性

离子交换树脂的选择性就是树脂对不同离子交换吸附亲和性的差别! 根据交换基团和各种被交换离子间静电作用强度不同, 弱酸性阳离子交换树脂对质子的选择性特别强, 对于其它的离子则根据被交换离子的价数、水合半径、它们扩散通过树脂交联网络到交换基团的能力以及其它特殊的交换作用而进行分级。弱酸性阳离子交换剂的选择性系列为^[8]: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} \ll \text{H}^+$ 。

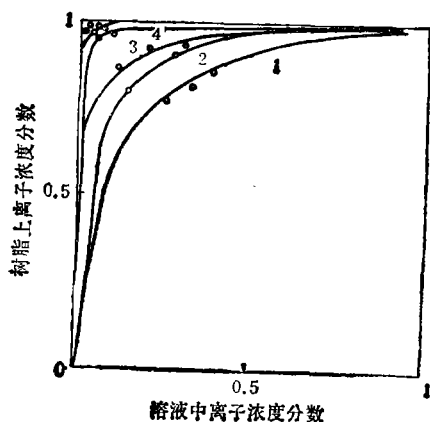


图 1 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 对 Mg^{2+} 交换的等温线
总离子浓度 $C = 25 \text{ mmol/L}$ 温度 20°C
1. Ni^{2+} 2. Cd^{2+} 3. Zn^{2+} 4. Pb^{2+} 5. Cu^{2+}

图 1 表示了 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 离子对 Mg^{2+} 离子交换的二元平衡。令 $K_{\text{Me}}^{\text{Mg}}$ 表示镁型树脂对 Me 离子的选择性系数, 从图 1 可以清楚看出, $K_{\text{Me}}^{\text{Cu}} > K_{\text{Me}}^{\text{Cd}} \gg 1$ 。

这说明镁型树脂对 Cu^{2+} 的选择性高于对 Cd^{2+} 的选择性, 也说明了镁型交换剂对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的交换是有效的, 能够使出水得到很低的 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的残余浓度。

四、基本试验装置

试验装置如图 2 所示。原液流过一个

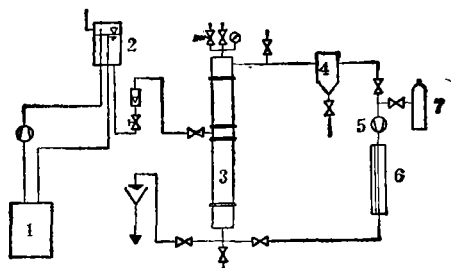


图 2 试验装置示意

1. 原液容器 2. 水平容器 3. 混合床 4. 气水分离器
5. 循环泵 6. 冷却器 7. CO_2 储罐

装有 600 ml Amberlite IRC 50 和 300 ml Amberlite IRA 410 树脂的混合床, 通过自动取样装置可定期取样分析。再生前先关闭进水阀门, 加入镁型化合物悬浮液, 充入 CO_2 。当悬浮液被 CO_2 饱和以后, 仅仅需要从 CO_2 储罐中补充少量的 CO_2 就可以了, 此量是在再生时被离子交换过程本身所消耗的量。再生剂的再循环导致了一个流动的交流床, 它阻止了因镁型化合物沉淀和再生过程中产生的孔雀石 (Malachite)、石青 (Azurite) 等难溶的铜盐和镉盐沉淀引起的树脂结垢现象。

五、实验结果

(一) CuSO_4 稀溶液除铜离子的试验

1. CaCO_3 作为再生添加剂

试验开始首先用 CaCO_3 作为再生添加剂, 将阴阳离子交换剂在 CO_2 饱和溶液中再生后进行除铜离子的试验。结果示于图 3 (类似于文献[6])。从图 3 可看出阳离子交换剂的有效交换容量为自由酸形式阳离子交换剂总交换量的 11.1%, 出水中的 Cu^{2+} 离子

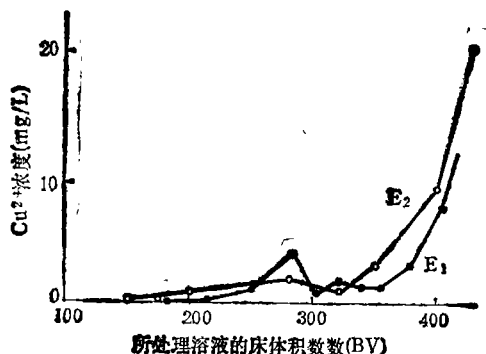
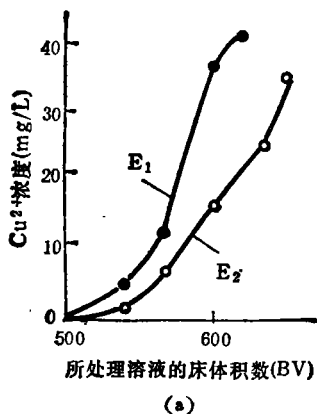


图3 混合交换剂除铜的穿透曲线

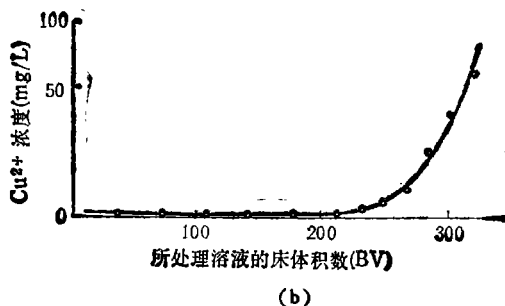
流量: $4 \text{ L/h} = 4.4 \text{ BV/h}$; CO_2 分压: 5 bar; 再生添加剂: CaCO_3 ; 原液浓度: 25 mg/L Cu^{2+} ; 树脂混合物: Amberlite IRC 50 (600 mL) 和 Amberlite IRA 410 (300 mL); 再生剂体积: 5 床体积; E_1 、 E_2 为重复实验。

将小于废水允许排放的铜的含量。

2. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为再生添加剂



原液浓度 50 mg/L Cu^{2+}



原液浓度 100 mg/L Cu^{2+}

图4 混合交换剂除铜的穿透曲线

流量: $4 \text{ l/h} = 4.4 \text{ BV/h}$; $p(\text{CO}_2) = 5 \text{ bar}$; 再生添加剂: $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 树脂混合物: Amberlite IRC 50 (600 mL) 和 Amberlite IRA 410 (300 mL); 再生剂体积: 16 床体积; E_1 、 E_2 为重复实验。

再生过程中能更有效地被 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 离子取代, 得到的有效交换容量就比较高。此外从上述第三节的阳离子交换树脂的选择性也可看出 Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 更接近于 Cu^{2+} , 换句话说 Cu^{2+} 和 Mg^{2+} 之间的选择性差别大于 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} , 这也导致了镁型添加剂有较高的再生效率和较好的除 Cu^{2+} 效果。

图5表明: 用 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为再生添加剂时, 在一个再生过程中铜离子

当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在再生过程中代替 CaCO_3 作为化学辅助剂添加进去时, 试验的穿透曲线如图4(a)和图4(b)所示。图4(a)显示了出水的物料通量值一直到550床体积, Cu^{2+} 离子的浓度可从原液中的 50 mg/L 减少到 0.5 mg/L 以下。图4(a)与图4(b)给出了不同起始浓度原液的实验结果, 表明浓度加倍, 操作时间减半, 得到的阳离子交换剂的有效交换容量是 1.30 mol/L 树脂, 占自由酸形式的阳离子交换剂总交换量的 37.1% , 大大高于 CaCO_3 作为再生添加剂时的有效交换容量。

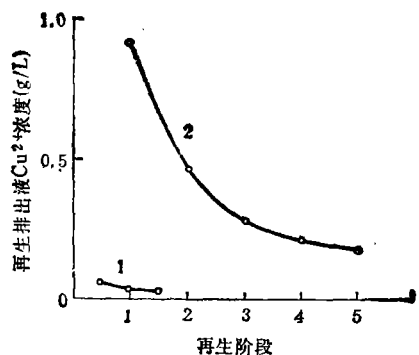
使用镁型添加剂的优点在于再生剂中的 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 浓度明显高于 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的浓度, 从而得到较高的 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度。交换剂中 $\text{Cu}^{2+}(\text{Cd}^{2+})$ 离子和 SO_4^{2-} 离子在

浓度在再生液中的变化。使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为再生添加剂时, 再生液中的铜离子浓度(包括铜盐沉淀中的铜)大大增加, 说明再生进行得比较充分, 阳离子交换剂的有效交换容量就比较高。

(二) CdSO_4 稀溶液除镉离子的试验

1. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为再生添加剂

从 CdSO_4 溶液中除镉试验的结果示于图6(a)和图6(b)。从图6(a)可以看到进水

图 5 再生排出液中 Cu^{2+} 浓度的变化

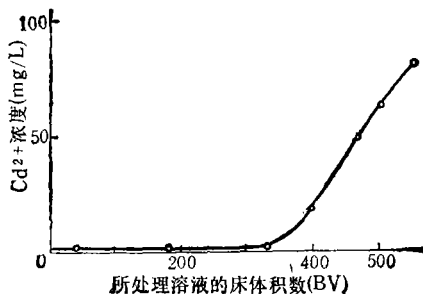
$p(\text{CO}_2) = 5 \text{ bar}$ 1. 再生添加剂 CaCO_3 再生剂体积 $4.5 \text{ L} = 5 \text{ BV}$ 2. 再生添加剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 再生剂体积 $15 \text{ L} = 16.7 \text{ BV}$ 树脂混合物: Amberlite IRC 50 (600 ml) 和 Amberlite IRA (410) (300 ml)

量达到 720 床体积时, 出水中的镉离子含量从 50 mg/L 减少到 0.22 mg/L , 然后曲线上



(a)

再生剂体积 $13.5 \text{ L} = 15 \text{ BV}$
原液浓度 50 mg/L Cd^{2+}



(b)

再生剂体积 $6 \text{ L} = 6.7 \text{ BV}$
原液浓度 100 mg/L Cd^{2+}

图 6 混合交换剂除镉的穿透曲线

流量: $4.1/\text{h} = 4.5 \text{ BV/h}$ $p(\text{CO}_2) = 5 \text{ bar}$ 再生添加剂: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 树脂混合物: Amberlite IRC 50 (600 ml) 和 Amberlite IRA 410 (300 ml)

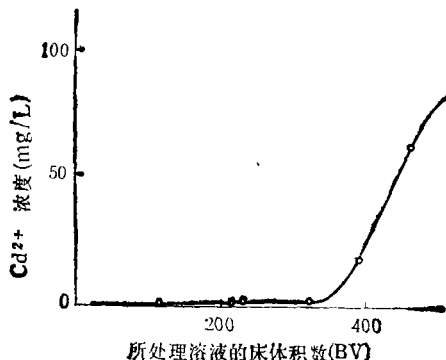


图 7 混合交换剂除镉的穿透曲线

再生添加剂: 碱式碳酸镁 原液浓度: 100 mg/L Cd^{2+}
再生剂体积 $13.5 \text{ L} = 15 \text{ BV}$ 其他实验条件同图 6

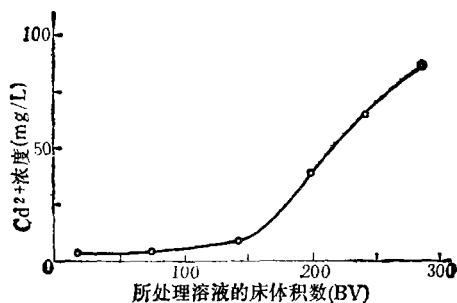


图 8 混合交换剂除镉的穿透曲线

再生添加剂 白云石粉,
实验条件同图 7

升, 交换剂被穿透. 得到的有效通量为阳离子交换剂总交换通量的 27.4%, 出水中的镉离子浓度小于废水允许排放标准中规定的镉离子含量, 结果是令人满意的.

图 6(a) 和图 6(b) 比较表明: 当进水中镉的起始浓度从 100 mg/L 减少到 50 mg/L , 则出水中镉的残余浓度将从 0.9 mg/L 降低到 0.22 mg/L . 此外它也说明了原液的浓度加倍, 则操作时间减半.

2. 碱式碳酸镁作为再生添加剂

试验结果如图 7 所示. 图 7 和图 6(b) 的比较表明用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和碱式碳酸镁作为再生添加剂可得到类似的结果. 其原因是二者都是不含其它金属离子的镁型化合物.

3. 白云石粉作为再生添加剂

白云石粉 (Dolmit) 是 $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$

表 1 白云石 (Micro-Dolmit DR 85) 的组成

CaO	CO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	不溶于 HCl 的杂质
31%	47%	22%	<0.02%	<0.01%	<0.1%

混合物,其组成如表 1 所示。图 8 显示了白云石粉作为再生添加剂时的试验结果。它表明虽然出水中的镉离子浓度已被大大降低,然而出水中的镉离子含量还是超过了废水排放的允许值。这是因为镁在白云石中仅占了相当小的部分所造成的。

六、讨 论

上述实验已清楚地表明了借助于改进型的 CARIX 离子交换技术除样水中的 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 离子可得到满意的结果。碳酸钙是便宜的再生添加剂,但再生效率较低,目前要使用它是困难的。混合交换剂应该在含有镁型添加剂的二氧化碳饱和溶液中再生。鉴于重金属对镁的强选择性,可使试验得到满意的结果。出水中铜镉离子的含量都小于排水系统的废水排放允许标准。在大多数实际情况,原液的浓度远小于样水的浓度,所以出水中铜镉离子浓度能达标。当然为了使这项

技术在工业上应用,还需在实际工况条件下做进一步实验。

致谢:西德卡斯鲁厄尔核研究中心放化所杰·郝斯脱和拉·韦伯脱先生在实验工作和试验装置的建造和维修中曾给予了帮助,作者特表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hoell, W., *Kjk-report*, 4022(1985).
- [2] Hoell, W., Kiehling, B., *Desalination*, 48, 253—266(1983).
- [3] Hoell, W., Kretzschmer, W., *Umweltfreundliche Teilentsalzung von Trinkwasser*, G. I. T. Fachz. Lab. 30, 307(1986).
- [4] Bolto, B. A., *Effluent and Water Treatments Journal* 4, 157(1983).
- [5] Feuerstein, W., *Aufbereitung von CuSO₄-haltigen Loesungen mit dem CARIX-Verfahren*. *Kjk-report* (1985).
- [6] Hoell, W., Horst, J., "Elimination of heavymetals by the CARIX ion exchange Process", *Recent Development in Ion Exchange*, pp. 165—172(1987).
- [7] Werner, Arts and Lothar, *Bauch Z., Wasser Abwasser Forsh.*, 18(6), 244(1985).
- [8] "Lehr-und Handbuch der Abwassertechnik" die Abwassertechnische Vereinigung e.v. in st. Augustin.

(收稿日期:1988年6月23日)

一种新的处理甲基汞废水的树脂: 石油亚砷萃淋树脂

贾 金 平

(上海交通大学应用化学系)

周 移

彭 安

(中国科技大学应用化学系)

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要 本文对从高硫原油很容易制取的一种新的廉价萃取剂——石油亚砷 (PSO) 所合成的树脂,即 PSO 萃淋树脂处理低浓度甲基汞废水的可能性进行了研究。研究结果表明:在中性范围内 (pH5—8) 树脂对甲基汞的吸附能力很强,吸附率≥99% (废水浓度为 10—20 ppb);随着流速的增加,吸附率下降幅度很小;树脂易再生,

Chen Zhongliang et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Total suspended particulates (TSP) and their chemical composition in Beijing-Tianjin Area have been analyzed. There were 12 elements (Cd, Cu, K, Mn, Pb, Zn, Fe, Na, Ni, Cr, Sr, Ba), 5 kinds of ions (F, Cl, NO, SO, NH) and 26 kinds of organic pollutants in the regional distribution. The sources of TSP were estimated by means of organic odd/even carbon number ratios. Atmospheric pollution affected mutually among Beijing, Tianjin, Lanfang and Gixian County were studied with identification analysis of inorganic elements. (See pp. 24—27)

Economic Optimization in Noise Reduction by Sound-Absorbing Treatment

Kang Jian (Architecture Department, Tsinghua University, Beijing)

In the design of noise reduction by sound-absorbing treatment, there may be several schemes that can attain the goal of anticipated noise reduction under approximate decorative level. However, the costs are very different. So it is necessary to choose an optional one. This paper presents a maths model to solve the optimization problem. The corresponding computer program and a case study are also given. (See pp. 30—33)

Removal of Cd²⁺ and Cu²⁺ Ions in Water Solution by the Modified CARIX Ion-Exchange Technology

Ma Shishen (The Institute of Atomic Energy, Beijing);

W. H. Hoell and S. H. Eberle (Institute of Radiochemistry, Karlsruhe Nuclear Research Center, Federal Republic of Germany)

This paper reports a new technology of ion exchanges in removing Cd²⁺ and Cu²⁺ from the dilute solutions of cadmium sulfate and copper sulfate. Its advantages are derived from the use of carbon dioxide and magnesium compounds as regenerants. As carbon dioxide is a non-polluting chemical, it could diminish saline loads in water bodies. The experimental results show that a partial conversion of the resin to magnesium is achieved and the effect of desalination is satisfied. In addition, the concentration of magnesium ions in the regenerant is higher than that of carbonic acid and calcium ions during regeneration. It increases effective cation exchange capacity of the weakly acid cation exchange resins. (See pp. 36—40)

Petroleum-Sulfoxide Extract-Leach Resin: A New Resin for Treatment of Wastewater Containing Methylmercury

Jia Jinping (Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiao Tong University); *Zhou Yi* (Department of Applied Chemistry, China University of Sciences and

Technology, Hefei, Anhui Province); *Peng An* (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing)

This paper presents the study on possibilities of treating low-concentrated methylmercury in wastewater by petroleum sulfoxide (PSO) extract-leach resin, in which PSO as a cheap extractant, can be obtained from raw oil containing high sulfur content. The experimental results were as follows: (1) the resin was available to sorb more than 99% methylmercury (concentrations 10-20ppb) in pH range 5—8; (2) current velocity of effluent affected sorption capacity. As the velocity increased from 0.5 ml/min to 5.0 ml/min, the sorption capacity decreased from 99.66% to 98.90% in bed column (diameter 0.8 cm, length 10.3 cm, resin weight 3.0 g); (3) the resin could be regenerated easily by means of eluting it with the regenerant (4mol HCl); (4) Mg(II), Fe(II), Fe(III), Ag(I), Cu(II), Hg(II), FA(fulvic acid) and Cl⁻ ions had no influence on sorption capacity of the resin except Hg(II) and Ag(I). (See pp. 40—44)

Determination of Trace Selenium Using Hydride Generation-Silver Selenide Sol Method

Niu Jianjun and Wang Bingwu (Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

A new method for determination of trace selenium has been presented. Se(IV) was converted into H₂Se by reaction with KBH₄ pellet in 0.2 mol H₂SO₄-2% tartaric acid solution and the escaped hydride was absorbed and colored by silver nitrate solution in the presence of gum arabic. Beer's law was obeyed in the range of 0—3 μg Se(IV)/3ml, the colored solution gave an absorption maximum at 246 nm with detection limit 0.04ppm, most of the foreign ions did not interfere with the determination of selenium. The method has high sensitivity and selectivity and has been applied to analyse urine selenium yeast and other samples. (See pp. 45—48)

Determination of Trace Lead in Animal Organs Using Direct Sampling Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry

Xu Tonming et al. (Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai)

The animal organs were ground to be very fine particles, with which suspended solution was prepared and then it was analyzed in graphite atomizer by direct sampling. Because the whole procedure would be completed without sample dissolution, separation and concentration, and no reagents were used during sample preparation, the samples so were avoided from contamination. In the experiment, several parameters were investigated, for example, the effects of particle sizes of the samples and of temperature program of atomizer. The results showed that the precision of this method for analyzing different animal organs covered a range of 3.5—8.6% and recovery ratio a range of 90—108% with spiked 20—60 ng/ml of lead. (See pp. 49—51)

(Continued on page 51)