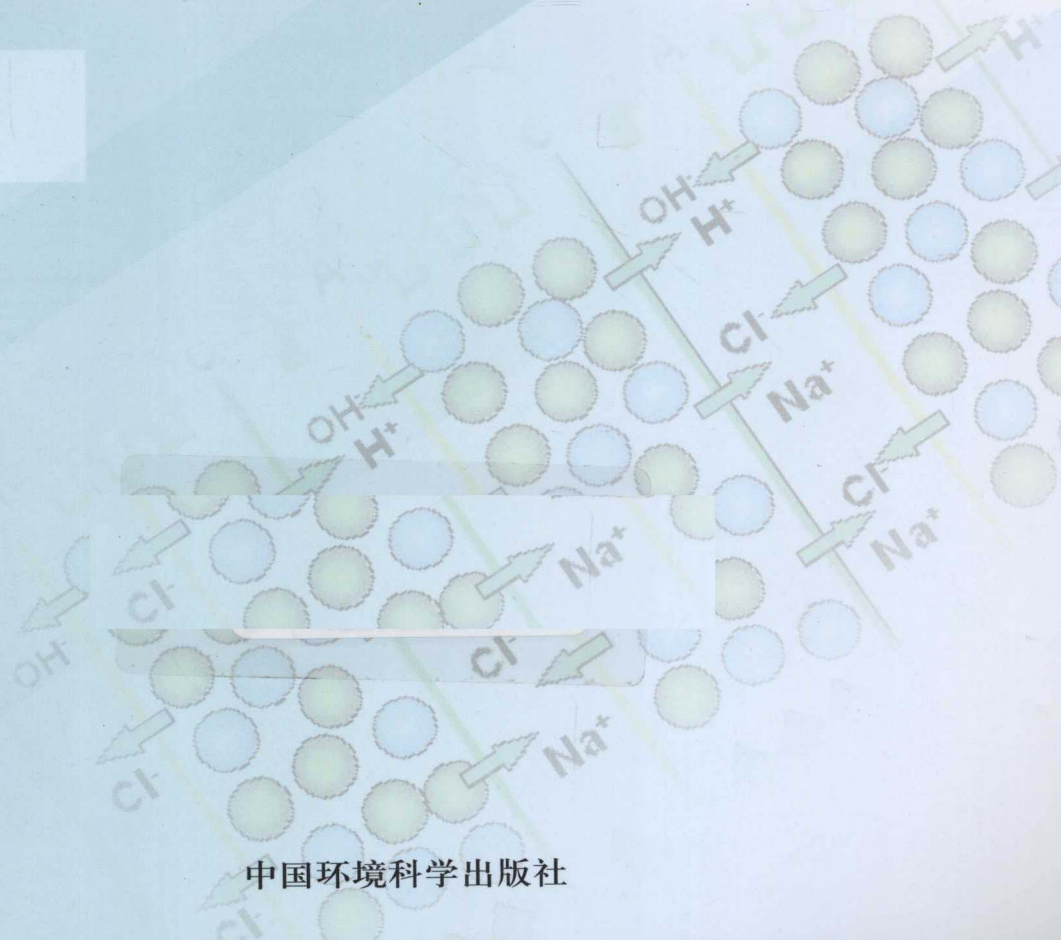


绿色电去离子 水处理技术

LÜSE DIANQULIZI SHUICHULI JISHU

王方 著



中国环境科学出版社

绿色电去离子水处理技术

王 方 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色电去离子水处理技术/王方著. —北京: 中国环境科学出版社, 2010.5

ISBN 978-7-5111-0267-6

I. ①绿… II. ①王… III. ①水处理—技术—文集
IV. ①TU991:2-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 081914 号

责任编辑 茆京来 李恩军

责任校对 尹 芳

封面设计 玄石至上

出版发行 中国环境科学出版社

(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)

网 址: <http://www.cesp.com.cn>

联系电话: 010-67112765 (总编室)

发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂

经 销 各地新华书店

版 次 2010 年 12 月第 1 版

印 次 2010 年 12 月第 1 次印刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 10

字 数 250 千字

定 价 35.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

序 言

电去离子 (electrodeionization, 英文缩写为 EDI, 国内又称之为填充床电渗析或电脱盐) 水处理技术, 是一种将电渗析与离子交换有机地结合在一起的膜分离工艺。在直流电场作用下, 它借助于离子交换膜和树脂颗粒表面上发生的浓差极化而造成的水解离现象, 来实现淡水室中所填离子交换树脂的自再生, 从而解决了不用化学再生就能连续制备高纯水的问题。EDI 水处理工艺与反渗透 (RO) 工艺相结合, 组合成 RO—EDI 系统, 这种系统将成为本世纪的主流脱盐系统, 正在逐步代替其他的脱盐系统。

1955 年美国 Walters 等学者首先论述了 EDI 水处理工艺, 并将它用于放射性废水的处理。1984 年我国核工业部原子能研究所研制出采用 EDI 水处理工艺的 1103 型纯水装置样机, 可惜未能实现产业化。1987 年美国 Millipore 公司水工业分部 (其中部分人员后来组成 Ionpure 公司), 率先推出了以 Ionpure CDI™ 为商品名的 EDI 产品, 实现了 EDI 水处理工艺的产业化。至今, 美国 GE、Siemens、Electropure、Dow 等多家著名公司已进入该领域, 国内也有数家生产厂小规模生产 EDI 产品。

本书作者长期从事“锅炉水处理”的教学, 并致力于离子交换水处理方面的科研工作, 在 1991 年涉及 EDI 水处理技术时, 曾将美国学者 Ganzi 的论文译成中文, 收录在《当代离子交换技术》(王方等编译, 化学工业出版社, 1993 年) 一书中, 当时期望通过该论文的发表, 引起国内同行对 EDI 水处理技术的关注。1993 年港商曾在国内展销 EDI 产品, 因产品售价高昂、容量过小而找不到买家, 但是通过产品展示, 普及了 EDI 水处理技术, 有更多的人开始关注 EDI 这项水处理新技术。

1995 年起, 作者着手进行 EDI 水处理技术的开发与研究: 曾发展了原核工业部原子能研究所研制的利用国产离子交换纤维作为淡水室内填充材料的 EDI 水处理技术, 即提出用离子交换纤维编织物或无纺布填充淡水室, 获得“电去离子纯水器”实用新型专利 (ZL 96244874.5) 的专利权 (这一专利是我国最早的有关 EDI 的专利)。

曾提出等空隙填充的概念, 用均一系数 < 1.3 的离子交换树脂来填充淡水室, 获得“等空隙填充床电渗析器”实用新型专利 (ZL 97221361.9) 的专利权, 并将它转让给河北衡水的某企业, 产品在某发电厂得到应用, 实现了产业化生产。

曾发明了电去离子软水方法及所用装置, 将 EDI 水处理技术用于水的软化处理, 获得了“电去离子软水方法及所用装置”发明专利 (ZL 97116340.5) 的专利权, 并在北京圆满地完成了电去离子软化的中试。采用改装的 1 t/h EDI 软水装置, 可将含 4.8 mmol/L 硬度的自来水软化至残留硬度 < 0.03 mmol/L 的软化水。

最近, 又设计了一种新型结构的 EDI 净水设备, 并获得了“圆盘式电去离子净水装置”实用新型专利 (ZL 200520022937.5) 的专利权。这种新型的第三代 EDI 产品, 用于 EDI 产品的更新换代, 与现行使用的第二代 EDI 产品相比, 其性能更好, 结构更为完善。

近年来, 除利用 EDI 的膜分离功能外, 还在努力发掘和开拓 EDI 膜分离和浓缩功能,

将 EDI 技术用于重金属废水和无机氨氮废水等水处理工程。作者分别申请了“一种回收重金属废水用的电去离子方法及装置”发明专利(ZL 200710063290.4)和“一种回收无机氨氮废水用的电去离子方法及装置”发明专利(ZL 200910177557.1)。实施这两项专利技术,可实现同时回收物料浓缩液和工艺用纯水,达到系统的零排放要求。

作者期望,国内同行在消化吸收国外先进技术的基础上,改进结构,协同攻关,自主创新,力争在短期内使制备高纯水用的 EDI 产品的质量接近或达到国外产品的水平,让用户满意,同时开创和拓宽 EDI 技术的应用领域,将 EDI 水处理技术应用于软化和废水处理等多种用途,为推广 EDI 水处理技术作出更大的贡献。EDI 水处理技术的产业化和拓宽 EDI 水处理技术的应用领域,将会使水处理中的离子交换技术发生革命性的变革,将产生巨大的经济和环保效益。

作者在研究 EDI 工作过程中,还审视了离子交换器的工作过程,提出将 EDI 工作过程中树脂“自再生”引用到失效树脂的再生中来,用水电离产生的 H^+ 和 OH^- 离子分别再生失效的阳树脂和阴树脂,用来克服树脂酸碱化学再生所带来的污染环境的弊端,终于发明了“离子交换树脂电再生”方法,解决了几代科学家和工程技术人员梦寐以求、经过长期探索而久攻不克的难题,获得了“离子交换树脂的电再生方法及装置”的发明专利(ZL 96120791.4)的专利权。以后,作者与企业合作在河北保定完成了离子交换树脂电再生的中试工作,这为离子交换树脂电再生的产业化奠定了基础。

有关离子交换树脂电再生的发明专利和论文的发表,引起国内相关专业专家和工程技术人员浓厚兴趣,他们各自根据自己的条件,按照他们各自对这一方法的理解,进行实验室试验和研究,从各个角度审视实施离子交换树脂电再生的可行性。这些研究结果的结论是一致的,也就是说,用离子交换树脂电再生法可以将失效树脂再生,树脂经电再生后的再生度可达到乃至超过树脂酸碱化学再生的水平。

为了避免复床中失效树脂在电再生过程中可能发生所吸附的钙镁离子与 OH^- 离子反应生成沉淀,使沉淀沉积在离子交换膜和树脂表面上,影响电去离子过程的进行,作者又发明了“复床离子交换树脂电再生装置”,并获得了该项实用新型专利(ZL 200420009028.3)的专利权。为了再生复床中的失效离子交换树脂,用一张双极膜将离子交换树脂电再生室一分为二,一为阴树脂电再生室,二为阳树脂电再生室,实现阴、阳树脂分别再生。

在工程实践中,将现有的离子交换系统从酸碱化学再生法改为电再生法还有不少工作要做,例如,要研制出价廉而性能好的树脂电再生器,并从静态再生发展到动态再生;要解决树脂的输送并确定现有离子交换器的改装方案;要控制好树脂和水两相流的流动,做到树脂分配均匀又不堵塞等。这些问题都是工程实际问题,是用现有技术可以解决的。一旦这些工程应用实际问题得到解决,那么,离子交换树脂电再生技术就得到了产业化,既可用于改造现有的离子交换设备,也可结合实际,创造出新型离子交换设备。这样,离子交换设备再也不用酸碱再生,离子交换树脂电再生技术就成为一项在水处理工程中得到应用的绿色环保新技术。

EDI 水处理技术,是将电渗析与离子交换有机结合在一起的膜分离工艺,利用了直流电场作用下离子交换膜间和树脂颗粒表面上发生的浓差极化而造成的水电离现象,属于高科技绿色环保新技术,正在医药、电子、电力和化工等行业水处理工艺中得到逐

步推广应用。

EDI 水处理技术是一个富有吸引力的研究课题，国内不少大专院校以此作为博士生和硕士生的研究题目进行探索开发，他们的研究结果，大部分收集在其学位论文中，少部分以学术论文形式在期刊上发表。这些学位论文提供了一些实验数据，还提出了一些创新观点，这对开发 EDI 水处理技术有一定的参考价值。

2005 年在无锡召开由本人主持制定 EDI 设备的化工行业标准会议，有人建议出版 EDI 技术论文集来弥补市场上无介绍该技术图书的空白。在论文集的编辑过程中，曾尝试过几种方案，最终选定了本人的 25 篇学术论文。本书综述了 EDI 技术在制备纯水、离子交换树脂电再生、制备软化水和废水处理等领域的应用理论和实践，提供了近年来科研开发得到的一些创新成果，介绍了一些应用实例，也指出了今后发展的方向。

由于本人的经历和条件所限，所做的开创性工作还有不少后续工作和欠缺，论文所涉及的内容也可能不够全面。全书编排不当或其他失误之处，恳请广大读者批评指正。

作者于北京清华园

2010 年 8 月

目 录

1 电去离子净水技术	1
2 电去离子净水技术的新进展	8
3 反渗透—电去离子脱盐系统	14
4 电去离子过程的反应叠加的实用模型	20
5 用加碱法消除二氧化碳对电去离子过程的干扰	26
6 电去离子净水设备脱除弱电解质的机理及能力	32
7 电去离子净水设备的最佳工作参数	37
8 制备纯水用电去离子工艺的进展	42
9 混床离子交换树脂的电再生法	49
10 离子交换树脂的电再生法	54
11 离子交换膜间水的电离及其应用	61
12 复床离子交换树脂的电再生技术	67
13 离子交换树脂的绿色再生工艺	73
14 混床离子交换树脂静态电再生实验及应用	78
15 离子交换树脂电再生的试验研究	83
16 混床离子交换树脂电再生过程解析	90
17 混床离子交换树脂电再生技术	96
18 电去离子软水法	102
19 电去离子软水技术	108
20 水软化用电去离子膜技术的工业试验研究	113
21 印刷电路板行业废水回用处理系统的处理工艺	120
22 回收重金属废水用电去离子技术研究进展	126
23 回收无机氨氮废水用集成膜技术的研究进展	132
24 回收氨氮废水用水处理技术的研究进展	137
25 回收氨氮废水用电去离子技术的工业试验研究	145

1 电去离子净水技术

1 电去离子净水技术

电去离子净水技术是一种将电渗析和离子交换相结合的脱盐新工艺，其英文名称为 *electrodeionization*，缩写成 EDI。

20 世纪 50 年代起，美国 Walters 等^[1]曾首先论述过电去离子过程，并用它来进行放射性废水的浓缩处理，但以后它在水处理脱盐领域应用的进展不大。30 多年后，Millipore 公司才推出以商品名为 Ionpure™CDI 的第一台电去离子净水器；同时又研制出按电去离子原理工作的 ELIX 组件，将它作为 Milli-RX™ 分析级纯水器配件一起投放国际市场。1990 年，Ionpure 公司又制造出改进组件^[2]。近年来，加拿大 E-Cell 公司还推出 EDI 产品组件 E-Cell™，并组合成最大产水量达 450 m³/h 的整套装置。据报道，目前采用 EDI 脱盐与采用混床相比，在国际上两者售价已不相上下。使用 EDI 脱盐的用户数，历年成指数曲线增长。电去离子净水技术在水处理脱盐领域内已得到工业应用和推广。

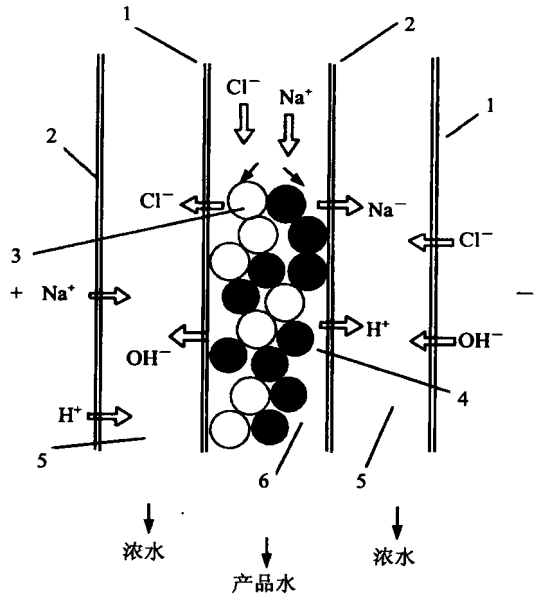
我国早期称电去离子净水技术为填充床电渗析。核工业部原子能研究所、国家海洋局杭州水处理中心和 742 厂等一些单位，从 20 世纪 70 年代起，曾作过填充床电渗析试验装置及相关技术的研究，也取得一些科研成果。但遗憾的是由于种种原因，使我国填充床电渗析技术停步不前，停滞了 10 多年。

EDI，除能连续出水外，一不需化学药剂（酸、碱、盐）再生，从而不污染环境；二可无人值守，从而为实现自动化创造条件；三适应性广，从而可用于各行各业用水处理；四运行成本低，经济性好，易于普及推广。国外一些专家的论证与分析^[3]表明，在当今的水处理脱盐系统中，采用反渗透（RO）与 EDI 组合工艺，可确保获得最佳的水处理工艺性能，其经济性也不错，为这种组合工艺的推广，提供了良好的发展前景。

采用一般的电渗析脱盐处理来制取超纯水的进程中，当淡水室溶液中电解质离子的浓度极低时，电渗析过程就难以再进行下去。当电解质浓度过低时，溶液电阻升高，耗电量增加，效率下降，以致实际上无法用一般的电渗析脱盐来制得高质量的纯水。通常，采用电渗析脱盐与离子交换联合脱盐来制取超纯水，即将电渗析作为前处理，进行脱盐的粗加工，用它脱去原水含盐量的 80%~90%，再用离子交换作为精加工，来脱除余下的 10%~20%。这样，既发挥电渗析器脱盐能量消耗低、不使用酸碱、无污染、制水成本低等优点，又减轻了离子交换器的负荷。从而，离子交换器的工作周期延长，再生次数减少，再生剂的总耗量大幅度降低，节约了能源，大幅度地减少了废酸碱的排放。这种电渗析与离子交换联合脱盐是属于两者外表的串联合。

填充床电渗析是属另一种结合，即电渗析与离子交换两者内在的合成一体的结合，见图 1。从图 1 可见，所谓填充床电渗析器就是在电渗析器中的淡水室填装了阴、阳混合

离子交换剂（颗粒、纤维或编织物）^[4, 5]，将电渗析和离子交换置于一种容器中，两者内在地联合成一体。由于纯水中离子交换剂的导电能力比一般所接触的水要高 2~3 个数量级，由于交换剂颗粒不断发生交换作用与再生作用而构成了“离子通道”，结果使淡水室体系（溶液、交换剂和膜）的电导率大大增加，从而减弱了电渗析器的极化现象，提高了电渗析器的极限电流，达到高度淡化。



1—阴离子交换膜；2—阳离子交换膜；3—阴离子交换剂；4—阳离子交换剂；5—浓水室；6—淡水室

图 1 EDI 工艺示意图

此外，当淡水室内填装离子交换剂时，淡水室中的液流速度比普通电渗析器中的大得多，而且交换剂起着搅拌作用，促进离子扩散，改善了水力学状态，从而也导致淡水室体系电导率的增大，极限电流密度也相应地提高。填充床电渗析器在运行电流超过极限电流时，膜和树脂附近的界面层发生极化，它使水离解，产生 OH^- 和 H^+ ，这些离子，除一部分被迁移至浓水室外，大部分将使淡水室中的阴、阳离子交换剂再生，保持其交换能力。同时，交换剂的水解作用会使其本身得到部分电化学再生。

填充床电渗析脱盐处理过程中同时进行着如下三个主要过程：1）在外电场作用下，水中电解质离子通过离子交换膜进行选择性迁移的电渗析过程；2）阴、阳混合离子交换剂上的 OH^- 和 H^+ 离子对水中电解质离子的离子交换过程（从而加速去除淡水室内水中的离子）；3）电渗析的极化过程所产生的 H^+ 和 OH^- 及交换剂本身的水解作用对交换剂进行的电化学再生过程。前两个过程可提高出水水质，而最后再生过程却因进行再生反应而使水质变坏，然而这一再生过程是填充床电渗析器长期不间断运行所必需的，因此，只要选择适宜的工作条件，就能保证获得高质量的纯水，又能达到交换剂的自行再生。

用填充床电渗析制备超纯水的运行实践^[6]也表明，此时的工艺过程有两种状态：在欲脱盐水的盐浓度高时，淡水室中的树脂为盐基型；而在盐浓度低时，树脂将电化学地转为氢型和氢氧型。

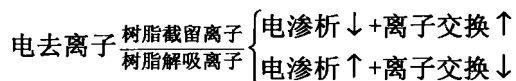
这样，电渗析与离子交换两者有机错综地结合在一起，所发生的反应及过程，共同构成了整个电去离子过程。即利用离子交换能深度脱盐来克服电渗析过程因发生极化而脱盐不彻底；又利用电渗析极化而发生水电离产生 H^+ 和 OH^- 离子实现树脂自再生来克服树脂失效后通常要用化学药剂再生的缺陷。从而，使电去离子过程达到一种比较完美的境界。这种方法适合于含盐量低的水脱盐处理使用，它基本上能够去除水中全部离子，所以它在制备超纯水、纯水、软化水及处理放射性废水方面有着广阔的发展前景。EDI 为何有如此广泛的适应性呢？下面提出一个反应叠加实用分析方法，用它来形象理解该问题和解释一些应用实例。

2 反应叠加实用分析方法

在黄奕普等^[7]所作的有关电去离子的大量实验及机理分析的基础上，笔者采用先将电去离子过程解体为各组成反应再叠加合成的分析方法，依据各组成反应的前后次序和发生地点，确定这些反应在某种应用场合下的主次地位，并对它们作侧重于离子交换方面的应用分析，该实用分析方法的要点描述如下：

1) 将电去离子过程解体为电渗析过程和离子交换过程，它们彼此独立，各受其所固有的规律支配。它们两者虽然都起从水中除去离子的作用，但是在电去离子过程中电渗析起真正清除掉离子的作用，而离子交换仅仅起去离子的中间过渡作用。

2) 离子交换树脂截留住离子，抑制了电渗析，使离子交换进行；树脂解吸出离子，抑制了离子交换，使电渗析进行。以上两点，可形象地示意为：



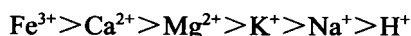
3) 电渗过程中离子迁移速度由该离子在水溶液和膜中的迁移率而定。各种离子迁移率的大小决定离子从淡水室迁移至浓水室的离子浓度分布层谱。在直流电场作用下离子电渗析迁移的方向与离子受水流流动挟带运动的方向相垂直。因此，在淡水室中阴离子和阳离子的浓度分布层谱分别偏向两侧。

4) 在电渗析出现浓差极化时会发生水的电离，它促使树脂解吸。发生浓差极化的位置在水溶液和树脂颗粒或膜之间的界面上，有随机性。在树脂颗粒表面界面层中发生水电离所生成的 H^+ 和 OH^- 离子，能及时将邻近失效树脂再生；在膜表面界面层中发生水电离所产生的一种离子（ H^+ 或 OH^- ）只是穿过膜，入浓水室，起电载体作用，不参与再生，另一种离子（ OH^- 或 H^+ ）作横向迁移，参与再生。原有的离子电渗析浓度分布层谱会被这种随机产生的水电离造成的树脂解吸所破坏，并且会出现离子多次被树脂解吸又吸附的现象。

5) 离子交换反应速度极快，远大于离子电渗析迁移速度，因此离子交换过程受扩散因素控制。同时，离子随水流挟带流动，水流不断冲刷树脂颗粒，使水中大部分离子在电渗析迁移出淡水室以前都被树脂吸附截留住，以后再逐步解吸并电渗析迁移出淡水室而除去。可见，在电去离子过程中，树脂是转运离子的中间体。

6) 电去离子过程中的离子交换应遵守通常的柱内离子交换层谱的分布规律^[8]：在离

子交换过程中,对某一种被吸附的离子,离子交换层可分为失效层、工作层和保护层;各离子层谱和先后置换的选择性顺序都根据它们与树脂的亲合力的大小而定。对强酸性阳树脂的选择性顺序为:



对强碱性阴树脂的选择性顺序为:



离子交换层谱是判定已处理水电去离子程度的依据。淡水室内水的流速愈大,离子的扩散速度愈小,层谱的扩展深度也就愈深。淡水室内水的流速取决于进出口压差和流阻。

7) 在描述电去离子过程时应将电渗析与离子交换有机地结合在一起分析。根据当时各组成反应的前后次序和发生地点,确定各反应的主次地位,有时以电渗析的一些反应为主,有时则以离子交换的一些反应为主,最后再将它们叠加起来作综合分析。

3 实用分析方法的应用讨论

3.1 低含盐量时工况

这种工况是指 EDI 用于制备超纯水和纯水时的工况。所谓超纯水是指将水质中电解质几乎完全除去,又将水中不离解的胶体物质、气体及有机物均去除至很低程度的水。超纯水中的剩余含盐量应在 0.1 mg/L 以下,在 25°C 时水的电导率应小于 $0.1 \mu\text{S/cm}$ 。所谓纯水是指将水中易去除的强电解质去除,又将水中难以去除的硅酸及二氧化碳等弱电解质去除至一定程度的水。纯水中剩余含盐量应在 1.0 mg/L 以下,在 25°C 时水的电导率应为 $0.1 \sim 1 \mu\text{S/cm}$ 。纯水又称去离子水,或深度脱盐水。

制备超纯水和纯水的任何一种脱盐处理系统,一般都配有混床用它作为最后对水质把关的精加工设备。许多论证表明,RO 与代替混床的 EDI 相组合,其工艺性能最佳。由于采用 EDI,不需化学药剂再生,可无人值守,连续出水。所以 EDI 最适于用来制备超纯水和纯水。

需用超纯水和纯水的用户有两种,一种是半导体、电子、医药等行业和科研用,它们对水质要求很高,多半为超纯水,但单台制水设备的容量不大,大多在 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 以下。另一种是火力发电厂用,它们需用纯水作为高压锅炉的补给水,由于锅炉补给水量很大,希望单台制水设备的容量为 $100 \text{ m}^3/\text{h}$ 左右。火力发电厂采用 EDI 时,EDI 的进水应为一级化学脱盐水或 RO 出水,其水质应达到 $\text{SiO}_2 < 100 \mu\text{g/L}$, 25°C 时电导率 $< 5 \mu\text{S/cm}$ 。EDI 的出水至少应满足一级化学脱盐—混床系统出水标准: $\text{SiO}_2 < 20 \mu\text{g/L}$, 25°C 时电导率 $< 0.2 \mu\text{S/cm}$ 。此时 EDI 的工况就属于低含盐量时的工况。

这时,EDI 进水含盐量很低,已比一般电渗析处理后的水低得多,因此,要讨论 EDI 用于低含盐量时的工况,最初可忽略电渗析过程,只考虑离子交换作用。结果,在 EDI 投运不久,淡水室内的树脂层就出现图 2a 所示的离子交换层谱。这一层谱,自上而下,对阳离子,是 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} (含 Mg^{2+}) 和 Na^{+} 失效层, $\text{Na}^{+} + \text{H}^{+}$ 的工作层,以及 H^{+} 保护层;对阴离子,则是 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 和 HCO_3^{-} (含 HSiO_3^{-}) 失效层,以及 OH^{-} 保护层。

如果淡水室内所形成的这种离子交换层谱能稳定下来，即图 2a 所示的这种离子交换层谱不出现明显的变化（层谱伸长或收缩），这就表明进入淡水室内的一股欲处理水，当它从淡水室失效层顶部流到工作层底部时，其中所含的离子都已沿着流程不断地从淡水室迁移至浓水室了。因为，这时失效层中树脂本身已饱和，不可能再参与离子交换，欲处理水中的离子，在通过失效树脂层时不被吸附住，而是受直流电场的作用发生电渗析横向迁移，待到达工作层底部，全部离子已迁移出淡水室。此时要注意到，在电场的作用下，树脂不断地进行着离子解吸和离子吸附，无论是纵向离子交换，还是横向电渗析迁移，都是一个动平衡过程，不断有离子进入和离子流出，进行着离子交换。

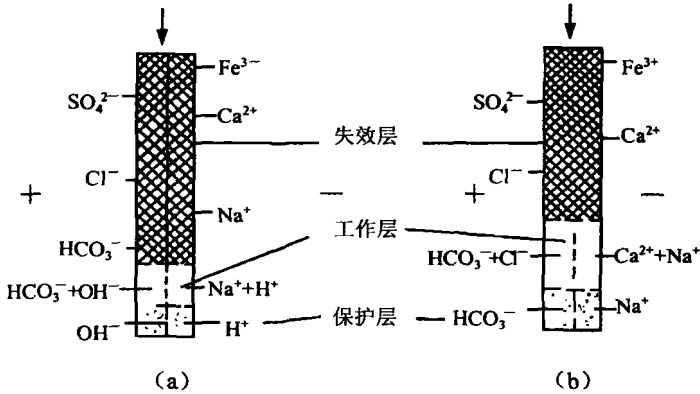


图 2 EDI 内树脂层离子交换层谱

欲处理水流过工作层以后，水中电解质离子已全部除去，得到了高质量的超纯水或纯水。工作层下方的保护层，起保护出水水质的作用。用它保障由于某种原因偶尔有离子穿入保护层时能将它们截留住，不发生离子穿透现象。在稳定工况下，在失效层和工作层中都不应发生明显的树脂自再生作用。由于这些层中水溶液内离子浓度相对较高，在水溶液和颗粒表面或膜之间界面上也不容易发生浓差极化，所以不容易发生水电离，从而树脂的自再生也不明显。只有在保护层中，水内电解质离子极少，易发生浓差极化，才会使水电离产生 H^+ 和 OH^- 离子，从而使得保护层中的树脂保持 H 型和 OH 型。

如果从稳定工况转入不稳定工况，如进入淡水室中电解质离子减少时，则离子交换层谱中的失效层和工作层收缩，空出来的原有工作层具备使水电离的条件，实现树脂的自再生，使该层转化为保护层。一旦工作层向下移至保护层消失时，会出现电解质离子穿透，水质恶化。这说明进入淡水室中电解质离子过多，已超出该 EDI 设备的工作能力。

3.2 高含盐量时工况

这种工况是指 EDI 用于制备部分脱盐水时的工况。这时，EDI 的进水是自来水或经除悬浮物预处理的原水，其含盐量一般在 200~300 mg/L 左右。这种部分脱盐水分别用于作为低压锅炉补给水和一般工业上用来调配涂料及清洗的用水。

按我国低压锅炉水质标准规定，蒸汽锅炉采用锅外化学水处理时给水标准应达到硬度 $\leq 0.03 \text{ mmol/L}$ ，而对热水锅炉则放宽硬度到 $\leq 0.6 \text{ mmol/L}$ 。标准对水含盐量没有限制，应由采用此含盐量给水时核算锅炉排污率在经济上是否合理来定。一般工业用户对部分

脱盐水水质的要求未作规定, 根据用途不同, 对水质的要求也有所差别, 但对水质的一般要求与对工业锅炉给水的要求不相上下。这类用户采用 EDI 脱盐时, EDI 就处在高含盐量时的工况。

与低含盐量时工况相同, 脱盐一开始, 不计离子的电渗析迁移。等淡水室工作一段时间后, 树脂层必然会出现如图 2b 所示的离子交换层谱。这一层谱, 自上而下, 对阳离子, 是 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} (含 Mg^{2+}) 失效层、 $\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}$ 的工作层以及 Na^{+} (可能含少量 H^{+}) 保护层; 对阴离子, 则是 SO_4^{2-} 和 Cl^{-} 失效层、 $\text{Cl}^{-}+\text{HCO}_3^{-}$ (含 HSiO_3^{-}) 工作层以及 HCO_3^{-} (含 HSiO_3^{-} 可能还含少量 OH^{-}) 保护层。

与 EDI 处在低含盐量工况时一样, 高含盐量工况时 EDI 树脂层的自再生仍然靠直流电场作用下水的电离。在 EDI 正常运行中, 自再生主要是在保护层中进行。如果 EDI 能间隔运行, 那么停运的 EDI 利用更改运行参数如提高电压^[9], 可实现 EDI 树脂层的彻底再生, 此时靠水电离出 H^{+} 和 OH^{-} 离子, 将树脂全部转变为 H 型和 OH 型, 一旦 EDI 重新投运, 则其树脂层又很快建立起上述离子交换层谱, 见图 2b, 从而实现高含盐量工况下水的电去离子处理。

如果在高含盐量工况下使用 EDI 时淡水室内离子交换层能稳定地建立起来这种层谱, 那么 EDI 的出水就是部分脱盐的软化水。这种 EDI 出水与用 Na 离子交换软水不同, 从阳离子来看, 它直接除去欲处理水的 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} (含 Mg^{2+}), 且不再从树脂交换出 Na^{+} 来补充, 而从阴离子来看, 还除去部分 SO_4^{2-} 和 Cl^{-} , 从而使 EDI 出水的总含盐量大幅度减少。

这种电去离子处理与单纯的电渗析或反渗透不同, 此时由于离子交换作用参与, 在正常运行下不会出现出水含有硬度离子 Ca^{2+} (含 Mg^{2+}) 的现象, 而经单纯电渗析或反渗透的水可能都含有少量钙、镁离子。

EDI 处理与其他膜处理一样, 要注意灭菌和防垢。灭菌是指除去水中细菌, 防止细菌在膜和树脂上滋生繁殖, 常用紫外光照射灭菌。防垢是防止膜表面结垢, 常用调节 pH 值先经软化处理, 使 EDI 倒极^[10]运行等方法, 当 EDI 处在低含盐量工况时, 因其进水含 Ca^{2+} 极少, 不会发生膜结垢问题。

为了防止膜结垢, 如要采用上述防垢处理, 不如采用一般的倒极电渗析作为初步脱盐处理, 这不但解决了 EDI 的膜结垢问题, 同时也减轻了 EDI 的脱盐负担。

因此, 对于含盐量 $>300 \text{ mg/L}$ 的高含盐量水, 如要用 EDI 处理, 更应先用普通的电渗析除去大部分钙和降低含盐量为宜。

4 结论

电去离子方法是一种将电渗析和离子交换有机地结合在一起的离子分离方法。根据已有的大量实践和理论, 将电去离子过程进行时所发生化学反应分清主次、前后和地点, 得出描述电去离子的反应叠加实用分析方法, 用它能圆满解释应用 EDI 除去水中电解质离子制备超纯水、纯水、软化水和部分去离子水等实用问题, 从而有利于 EDI 的推广应用。

在应用 EDI 来除去水中电解质离子时, EDI 可在两种状态下工作: 在低含盐量时,

靠水电离产生 H^+ 和 OH^- 自行再生离子交换树脂, 树脂 H 型和 OH 型工作, 用 EDI 制得超纯水和纯水, 供电子、医药等行业和火力发电厂使用, 这种净水器称为电去离子纯水器^[4]; 在高含盐量时, 树脂呈盐基型, 用 EDI 制得软化水和部分去离子水, 供工业锅炉及有关工业使用, 这种净水器称为电去离子软水器^[11]。

电去离子净水技术的推广普及, 将实现不用酸碱盐化学药剂再生离子交换树脂, 从而完成离子交换水处理工艺过程的重大变革, 将它变为一种对环境无害的工艺。

参考文献

- [1] Walters W R, Wieser D W, Marek L J. Concentration of radioactive aqueous wasters:Electromigration through ion-exchange membranes[J]. Ind Eng Chem, 1955,47(1): 61-67.
- [2] Ganzi G C. Ionpure™ CDI 电去离子系统——高纯水生产用的新产品和工艺开发[A]. 王方, 姜志新, 陶祖贻, 等编译, 当代离子交换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 260-265.
- [3] Aschoff A F, Sargent L Membrane retrofits minimize denfineralizer regenerants, wasters[J]. Power,1993,137(3):73-80.
- [4] 王方. 电去离子纯水器[P]. 中国实用新型专利: ZL 96244874.5, 1996-11-29.
- [5] 王方. 等空隙填充床电渗析器[P]. 中国实用新型专利: ZL 97221361.7, 1997-07-22.
- [6] Ganzi G C, Electrodeionization for high purity water production[A], Sirkar K K, Lloyd D R, eds. AIChE Symposium Series, New Material for Processes for Separation[C]. New York:1988, 84(261):73-83.
- [7] 黄奕普, 陈朝. 树脂填充电渗析制高纯水的脱盐处理[J]. 水处理技术, 1981, 14 (2) : 17-21.
- [8] 王方. 锅炉水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1993: 116-129.
- [9] 徐新, 林载祁. 填充床电渗析器制备纯水的研究[J]. 水处理技术, 1996, 22 (6) : 336-341.
- [10] Oren Y, Egmy Y. Studieson polarity reversal with continuous deionization[J]. Desalination, 1992, 86:155-172.
- [11] 王方. 电去离子软水方法及所用装置[P]. 中国发明专利: ZL 97116340.5

[原刊于《膜科学与技术》, 2001, 21 (2) : 50-54.]

2 电去离子净水技术的新进展

电去离子（EDI）净水技术是一种将离子交换与电渗析膜技术有机地结合起来，只用电来除去水中离子的脱盐净水方法。这种技术的应用起始于 1955 年^[1]，当时用于放射性废水处理，后来还作过一些其他应用尝试，直到 1990 年美国 Ionpure 公司推出改进后的商品化产品^[2]，才开始了在工业上将它应用于水处理中。

至今，这种技术已在电子、发电、医药、化工等行业制备纯水方面得到工业推广应用，由此得出的引申技术也在不断的发展中。

我国早期称这种技术为填充床电渗析，20 世纪 70 年代对这种方法及相关技术曾作过一些研究，近年来，除加紧研制国产电去离子净水装置外，另辟蹊径，找到了一条更有前景的应用电去离子技术的发展方向。

下面介绍国际上电去离子净水技术在 20 世纪 90 年代的进展，目的是探索该技术的最新发展，以吸取有益的经验，加速我国电去离子净水技术及相关技术的进展。

1 Ionpure™ 净水装置

图 1 是美国 Ionpure 公司推出的电去离子净水装置，因其连续出水，故称此为 CDI（continuous deionization）净水装置。这种净水装置被设计成列车组装式。常规容量有 1.14 m³/h、2.28 m³/h、3.42 m³/h、4.56 m³/h 和 9.06 m³/h 五种，容量越大，组装成的净水装置越厚。可用并联组装成高达 114 m³/h 的容量。至 1995 年末，该公司在全世界的 CDI 净水装置的用户上百，总装机容量已达到 784 m³/h，已实现该产品生产的产业化。

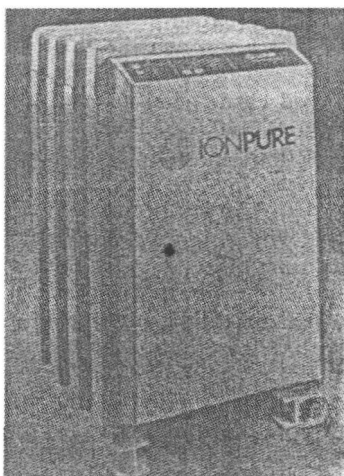


图 1 Ionpure™ CDI 净水装置外观图

据报道^[3], 有 3 个核电厂和 3 个半导体器件晶片清洗厂使用了 CDI 净水装置, 其流量为 11.4~45.4 m³/h。各用户的给水参数及系统流程如表 1 所示。经过近半年的运行考验, 在所有情况下 CDI 净水装置都能连续地生产出恒定质量的高纯水, 电导率降低达 99%以上, 出水电导率接近或达到纯水电导率的理论值 0.054 7 μS/cm, 除去特定离子的能力很高 (表 2)。此外, 在不添加化学添加剂的条件下, CDI 也有很高的除去弱电离物质 SiO₂ 和 CO₂ 的能力 (表 3 和表 4)。采用 CDI 净水装置与通用的离子交换系统相比, 其优点非常显著。使用 CDI 净水装置后, 毋需在现场贮存大量酸碱化学再生药剂, 免去一切使用酸碱的操作和使用后的中和处理, 消除了涉及安全、管理和环境方面的一切麻烦事情。采用 CDI 净水装置比间断工作的离子交换系统操作性能更稳定, 操作更简单。

过去几年内在超纯水生产中使用 CDI 净水装置有惊人的增长, 预期在今后几年内将有更快地增长。

表 1 CDI 净水装置用户的给水参数及系统流程

地点	水源	给水全固体物/ (mg · L ⁻¹)	温度/ ℃	流量/ (t · h ⁻¹)	系统流程
GGNS	地表水	400	17~25	11.4	多介质过滤—活性炭过滤—超滤— 倒极电渗析—反渗透—电去离子
ANO	地表水	100	10~30	45.4	多介质过滤—活性炭过滤—超滤— 倒极电渗析—反渗透—电去离子
SNS	井水	475	25	45.4	超滤—反渗透—电去离子
Semi 1	地表水	230	20	11.4	滤筒过滤—超滤—反渗透—电去离子
Semi 2	井水	900	15~25	22.7	多介质过滤—压力送风脱气—超滤— 反渗透—电去离子
Semi 3	地表水	700	20~25	22.7	超滤—反渗透—电去离子

注: GGNS—Grand Gulf Nuclear Station; ANO—Arkansas Nuclear One; SNS—Seabrook Nuclear Station; Semi 1—A New England semiconductor manufacturing plant; Semi 2—A midwest semiconductor manufacturing plant; Semi 3—An Arizona semiconductor plant.

表 2 CDI 净水装置给水和产品水的离子水平

单位: μg/L

离子	SNS		Semi 1		Semi 2		Semi 3	
	给水	产品水	给水	产品水	给水	产品水	给水	产品水
钠	1 210	2.4	289	<2	1 710	<2	437	4
钙	165	2.5	158	<0.5	320	<0.5	35	<3
镁	痕量	痕量	痕量	痕量	160	<5	25	<5
氯根	528	<2	140	<2	2 200	<2	78	2
硫酸根	157	<2	245	<4	1 100	<4	31	<4

表 3 SiO₂ 含量及除去率

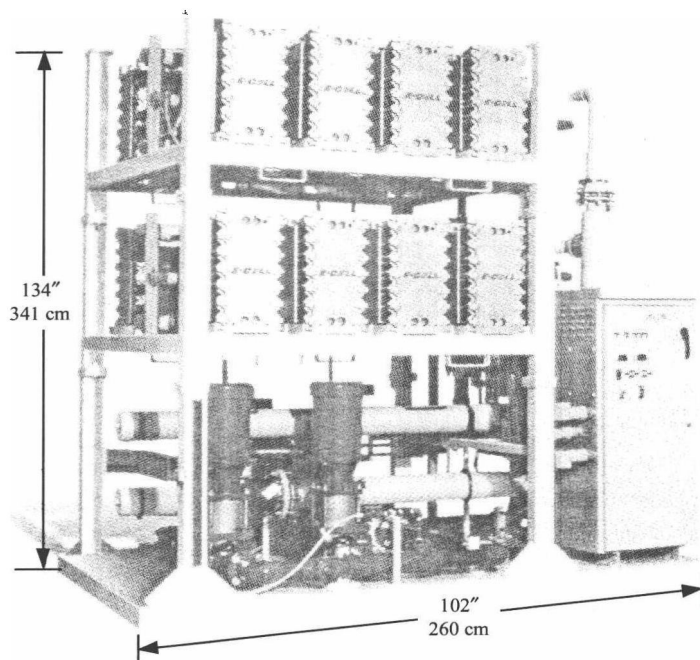
	GGNS	ANO	SNS	Semi 1	Semi 2	Semi 3
给水中 SiO ₂ 含量/(μg · L ⁻¹)	640	3 830	170	208	86	165
产品水中 SiO ₂ 含量/(μg · L ⁻¹)	3	1	40	89	<2	<2
SiO ₂ 除去率/%	>99.5	99.9	76.5	57.2	>97.7	>98.8

表 4 CO₂ 含量及除去率

	GGNS	ANO	SNS	Semi 1	Semi 2	Semi 3
给水中 HCO ₃ ⁻ 含量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	300	800	31 700	1 000	1 850	1 600
给水中游离 CO ₂ 含量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	2 700	4 200	3 620	2 080	1 930	4 190
	2 920	4 780	5 910	2 800	3 260	5 340
产品水中给水中游离 CO ₂ 总含量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	17	8	<10	<10	<10	<10
除去率/%	99.4	99.8	>99.8	>99.6	>99.7	>99.8

2 E-Cell™ 净水装置

这是加拿大 E-Cell 公司最近才推出的不用化学药剂而实现电去离子净水处理的 EDI 净水装置。这种净水装置被设计成框架组装式。一个膜堆的容量为 2.84 m³/h，将几个膜堆放在框架上并联组装成最高达 450 m³/h 的 EDI 净水装置。常见的一框架 EDI 净水装置容量有 6 m³/h、11 m³/h、23 m³/h、34 m³/h、45 m³/h 和 68 m³/h 六种。图 2 所示是容量为 45 m³/h 的 EDI 净水装置，它有 2 个框架，每框架并联了 8 个膜堆。

图 2 容量为 45 m³/h E-Cell™ 净水装置

EDI 净水装置安装在原水预处理和反渗透处理后，对其进水的要求如下：TEA（含 CO₂）<25 mg/L（以 CaCO₃ 计）；硬度<1 mg/L（以 CaCO₃ 计）；TOC<0.5 mg/L；活性 SiO₂<0.5 mg/L；游离氯<0.05 mg/L；Fe、Mn、H₂S<0.01 mg/L；pH 5~9；温度 5~43℃；进水压力 0.22~0.72 MPa。