



# 用 CARIX 工艺处理饮用水的研究

龚 闻 礼

(清华大学核能技术研究所)

**摘要** 利用呈游离酸型的弱酸阳离子交换树脂和呈重碳酸盐型的阴离子交换树脂组成混床,从饮用水中联合去除硝酸盐、硫酸盐和硬度。二氧化碳作为再生剂同时再生两种树脂。为提高阴树脂的再生效率,研究了添加剂的种类和最宜加入量。混床与复床的比较表明:混床优于复床,它的产水量达 50 个床体积以上,再生用水仅需 5 个床体积。

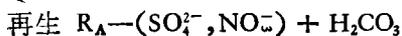
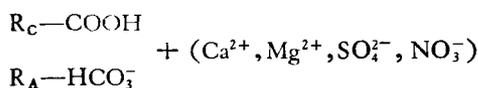
**关键词:** CARIX 工艺;部分除盐;联合去除硝酸盐;硫酸盐和硬度;二氧化碳;饮用水。

国家“生活饮用水卫生标准”<sup>[1]</sup>规定:总硬度(以碳酸钙计)为 450mg/L;硝酸盐(以氮计)为 20mg/L;硫酸盐为 250mg/L;氯化物为 250mg/L。目前我国部分地区地下水中硝酸盐超标较为严重,特别是随着农用化肥逐年增加和含盐废水大量排入地下以及地下水水位不断下降,致使地下水中硝酸盐等离子浓度不断增加,因此降低饮用水中硝酸盐的含量是当务之急,而采用 CARIX 联合去除硝酸盐、硫酸盐和硬度是一种较为理想的工艺<sup>[2,3]</sup>。

## 一、基本原理

CARIX 是一种部分除盐的离子交换工艺。它以混合床型式,游离酸型阳树脂和重碳酸盐型强碱性阴树脂同时使用,使溶解盐和碳酸交换,在这些树脂失效后,同时用二氧化碳的饱和溶液进行再生。

其原理表示如下:



再生则与产水反应相反。CO<sub>2</sub> 在压力作用下溶解于未经处理的原水中生成碳酸,用来同时再生两种树脂。其结果是再生液中只含产水周期中所去除的那部分盐量。碳酸是一种无污染的化学物质,可以过量使用,但因 CO<sub>2</sub> 可回收,即使碳酸过量也不会污染水体。碳酸的化学性质决定了树脂只能部分转换成游离酸型和重碳酸盐型。所以,这种再生工艺只能使水部分脱盐。不过,这对饮用水处理已经满足要求。

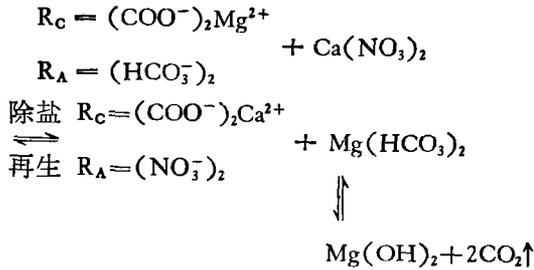
CARIX 的突出优点是只要选择适宜的阴、阳树脂混合容积比,就可以适应水处理要求解决多种问题。例如,增加混合树脂中阳离子交换树脂的份额来降低硬度,要去除大量的硝酸盐和硫酸盐应加大阴离子交换树脂的份额<sup>[4]</sup>。

## 二、研究目的

为了提高 CARIX 对硝酸盐的去除效果,对于阴离子交换树脂的再生效率必须改善。如果在再生过程中将难溶的物质碳酸钙加入再生剂中,则能提高再生效率<sup>[5]</sup>。改进型 CARIX 工艺用氧化镁代替碳酸钙作为化学添加剂,使再生效率大大提高。

在 CARIX 工艺的再生过程中, 将少量粉末状 MgO 加到饱和的 CO<sub>2</sub> 溶液中, 即可产生一定浓度的 Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[6]</sup>, 将弱酸阳树脂转变成为镁型. 将强碱阴树脂转变成为碳酸氢型.

此工艺的方程是:



在以上过程中, CO<sub>2</sub> 是推动力. 当它的浓度较低时, 树脂从水溶液中除盐; 反之树脂得到再生.

在同样的 CO<sub>2</sub> 分压下, 镁离子在饱和的 CO<sub>2</sub> 溶液中的含量比钙离子高得多<sup>[7]</sup>. 例如在 CO<sub>2</sub> 分压为 5bar 的情况下, 钙离子的浓度仅为 10mmol/L, 而镁离子的浓度达到 500 mmol/L. 较高浓度的镁离子产生较高浓度的碳酸氢镁, 它对交换剂的再生非常有利.

### 三、实 验

实验装置如图 1 所示, 交换剂材料是阳阴树脂的混合物, 它由 750ml Amberlite HP 334(甲基丙烯酸型阳树脂) 和 750ml Amberlite 996(硝酸盐选择性阴树脂) 组成. 将交换剂装入一个内径 50 mm, 高 1000 mm 的交换柱内, 所有实验产水的流量均为 10L/h (6.66 个床体积/h), 产水可通过自动取样装置定期取样分析. 再生液为 11.5L, 再生时加入 MgO 悬浊液, 充入 CO<sub>2</sub> 气体, CO<sub>2</sub> 的分压为 5bar, 用压缩泵循环 20min. 再生剂的循环产生一个流动的交流床, 当液相被 CO<sub>2</sub> 饱和以后, 仅仅需要从 CO<sub>2</sub> 储罐中补充少量 CO<sub>2</sub> 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.

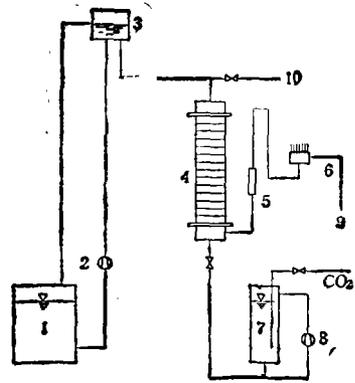


图 1 试验装置

1 原水容器, 2 泵, 3 高位槽, 4 混床过滤器, 5 流量计, 6 取样器, 7 再生剂容器, 8 循环泵, 9 产水, 10 用尽的再生剂.

复床由 3 个 200 ml 隔室阳离子交换树脂床和 3 个 200 ml 隔室阴离子交换树脂床所组成. 每个隔室的床高为 185mm, 所有试验产水的流量均为 10L/h (5.56 个床体积), 再生液为 11.5L, 总的再生时间为 3.5h.

### 四、结果和讨论

#### (一) 混床再生(仅用 CO<sub>2</sub>)

1. 用阳树脂 Amberlite HP 334 和阴树脂 Amberlite IRA 996 的试验

试验结果示于图 2 和图 3 中.

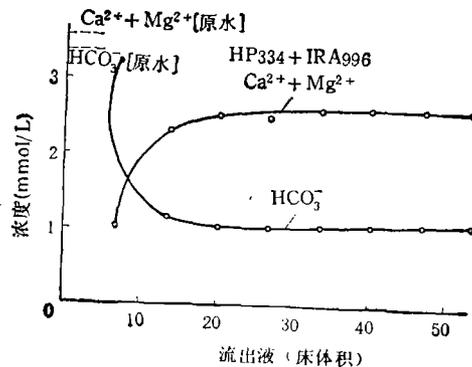


图 2 产水中硬度和碱度的展开曲线

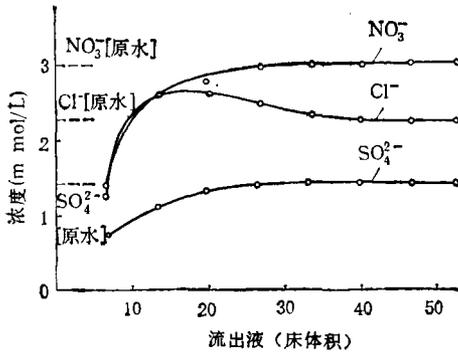


图 3 产水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  浓度的展开曲线

由图 2 可明显看出,在流出液为 20 个床体积前,硬度穿透曲线上升非常迅速,20 个床体积后,曲线上升十分缓慢,变成几乎平行于原水的直线。而重碳酸根(碱度)流出液为 20 个床体积前的浓度恰好与硬度穿透曲线相反,它下降十分迅速,在 20 个床体积后,曲线上升十分缓慢。

由图 3 可见,硫酸盐、硝酸盐和氯化物开始增加较快,然而在 20 个床体积后,接近和达到原水的浓度。

总产水量超过 53 个床体积时,流出液的平均硬度为 2.33 mmol/L (原水的硬度为 3.55 mmol/L)。硬度的平均去除率为 34%。 $\text{HCO}_3^-$  的平均去除率为 59%,而阴离子的去除率极小。

### 2. 用阳树脂 Amberlite HP 334 和阴树脂 Amberlite IRA458 的试验

十分明显,虽然再生仅用碳酸,但此两种树脂组合对降低硬度、硫酸盐、硝酸盐和氯离子均获得极好的结果。总产水量超过 50 个床体积时,流出液的平均去除率如下: 硬度为 65.83%,  $\text{SO}_4^{2-}$  为 92.06%,  $\text{NO}_3^-$  为 75.07%,  $\text{Cl}^-$  为 70.94%,  $\text{HCO}_3^-$  为 5.75%。如果再生时加入 10g 白云石( $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ ),对阳、阴离子去除率的提高影响不大。

#### (二) 混床再生(用 $\text{CO}_2$ 和添加剂 $\text{MgO}$ )

### 1. 用阳树脂 Amberlite HP 334 和阴树脂 Amberlite 996 的试验

为了提高阴树脂的再生效率,将  $\text{MgO}$  加进再生系统。研究了不同  $\text{MgO}$  量的影响及最佳条件的选择。在相同的试验中,分别将 5、10、25 和 50g 的  $\text{MgO}$  加入再生液中进行再生。表 1 概括了这些试验的结果,给出不同的  $\text{MgO}$  加入量产水中离子去除的百分数。

表 1 不同  $\text{MgO}$  加入量对各种离子平均去除率的影响(%)

状况	种类				
	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
纯 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	34.18	58.87	9.78	8.36	0.14
5g $\text{MgO}$	33.20	40.65	15.13	6.68	3.60
10g $\text{MgO}$	29.93	27.57	23.29	18.89	7.78
25g $\text{MgO}$	29.56	25.96	24.63	19.58	10.00
50g $\text{MgO}$	22.69	4.12	27.66	28.14	11.81

由表 1 可见,随着  $\text{MgO}$  的增加,去除硬度的效率逐渐减少,而阴离子的去除率逐渐提高,特别是对硝酸根离子效果更明显。加 50g 的  $\text{MgO}$  时,去除硝酸盐的效率比纯  $\text{CO}_2$  再生时提高了 237%。它能较好的提高阴离子的去除率,特别是去除硝酸根离子更明显。而对于硬度的去除则相反,它的除硬效率比纯  $\text{CO}_2$  再生时反而减少 34%。

### 2. 用阳树脂 Amberlite HP 334 和阴树脂 Wofatit SN36 (硝酸盐选择性树脂)的试验

再生时仅用  $\text{CO}_2$ ,总产水量超过 50 个床体积时,硬度平均去除率为 41%,硝酸盐的穿透曲线约为 25 个床体积。对于阴树脂的再生效率则相当低,去除硫酸盐、硝酸盐和氯离子的效果均不令人满意。

在再生阶段再加 10g 白云石添加剂至系统中,并未引起再生效率的改善,这是因为此种树脂的强碱性以及它具有较小的总交换容量。

### (三) 复床再生

为了与混床再生进行比较,做了复床试验,它由六个短的单床所组成,交替用阳树脂和阴树脂装填树脂床,每个单床内有 300ml 树脂,因此整个复床包含 1.8L 树脂。复床试验用树脂排列顺序如下:

原水 → HP334 → IRA478 → HP334  
→ IRA478 → HP334  
→ IRA996 → 产水

再生方式与混床相同,采用逆流再生,未加添加剂。总产水量超过 50 个床体积时,硬度平均去除率为 45%,硝酸盐为 24%,硫酸盐为 39%,氯化物为 3.8%,比混床产水水质差得多。

如果将复床试验用树脂改为混床试验匹配最佳的两种树脂即 HP334 和 IRA458,最后一级仍用硝酸盐特效树脂 IRA 996,其结果是硬度去除稍有提高,但硝酸盐的去除未取得满意结果。用 10g 白云石添加剂加入再生系统,得到近似于上述试验的同样结果。

### (四) 混床再生曲线的展开情况

混床 (HP334 和 IRA458 各 750ml) 再生结果示于图 4。

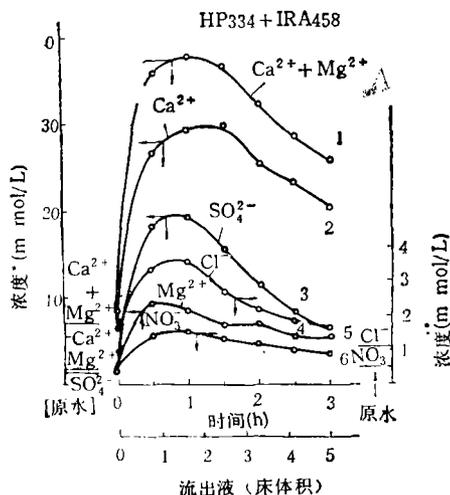


图 4 混床过滤器再生期间的浓度展开曲线

\* 1、2、3、5 号曲线的坐标

\*\* 4、6 号曲线的坐标

图 4 给出了混床出口再生废液中钙、镁、硫酸盐、硝酸盐和氯化物浓度变化情况。再生开始时,随着  $\text{CO}_2$  压力升高,上述各离子浓度急剧增加,经过最大值以后,随着树脂不断受到洗脱,这些离子的浓度降低。由于阴离子交换速度较快,硫酸盐浓度下降比钙和镁出现得早。硝酸盐和氯化物浓度未发生急剧改变,其原因在于达到产水终点时阴离子交换树脂呈贫负荷态。

## 五、结 论

1. 对各种不同阴树脂进行试验比较,阴树脂 Amberlite IRA458 去除  $\text{NO}_3^-$  效果最佳。

2. 如要提高阴树脂的再生效率,必须加入添加剂 ( $\text{MgO}$  或  $\text{CaCO}_3$ ),其浓度一般控制在 0.4% 以上。在此情况下,同样也提高了硝酸盐选择性树脂的去除率。

3. 使用对硝酸盐特效的阴树脂并未使硝酸盐去除率有较大提高。这是由于阴树脂 Wofatit SN36 的强碱性以及与它具有较小的总交换容量有关。

4. 一般而言,产水量达 50 个床体积以上,再生用水量仅需 5 个床体积。

5. 从试验推断,混床一般优于复床。

## 参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家标准 GB5749—85, 生活饮用水卫生标准。
- [2] Hoell, W. H. and Kiehling, B., *Vom Wasser*, 59, 207 (1982).
- [3] Hoell, W. H. and Kretschmar, W., *Water Supply*, 6, Brussels, 51, (1988).
- [4] Hoell, W. H., Feuerstein, W., *Reactive Polymers*, 4, 147 (1986).
- [5] Hoell, W. H. and Kiehling, B., *Water Research*, 15, 1027 (1981).
- [6] Hoell, W. H., Horst, J., Nagel, S. and Ma Schishen, *Ion Exchange for Industry*, Editor, Sreat, M. Ellis Horwood Limited. Chichester, UK, 139 (1988).
- [7] 马时申;马·哈·汉尔,工业水处理,9(2),13(1989).

(收稿日期: 1990 年 1 月 12 日)

standard concentration.

Directed by the model, the plant species and afforestation pattern were designed, and the capacity of plants for SO<sub>2</sub> and the amount of SO<sub>2</sub> released in Yiyang were established.

**Key Words:** model, vegetation, control, air pollution.

**The Avoidance of Eel Larvae (*Anguilla japonica* Tem. et Schl.) in the Solution Containing Copper Ions.** Zhn Jiang (Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp.31—34

The avoidance of eel larvae (*Anguilla japonica*) in the solution containing copper sulfate (as Cu<sup>2+</sup>) has been studied in a flowing water system under the laboratory conditions: water temperature 16.5°C, pH 7.43, water hardness (CaCO<sub>3</sub> and others contained) 220 mg/L and saturation of DO 62—68%. The larvae used for the experiment were collected from the Minjiang River, Fujian Province. Their lengths ranged 46—69.5 mm, and their weights 174—227 mg. The experiment illustrated that the eel larvae was highly sensitive to copper, because the avoidance action was observed at the level of 0.001 ppm of copper ions. However, below the level of 0.001 ppm, the avoidance was not so obvious, but the larvae all avoided the test solution as its concentrations increased to 0.064 ppm. The results indicated that the concentrations of avoidance against copper was much lower than that of MATC derived from acute toxicity test.

**Key Words:** avoidance, eel larvae, (*Anguilla japonica*), copper.

**Estimation of Fishery Losses Caused by Water Pollution in a Country of Jiangsu Province.** Ge Jigi (Department of Agricultural Economics, Nanjing Agricultural University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp. 34—37

Based on the fundamental principles of environmental economics, the fishery losses caused by water pollution in the area can be calculated in three parts: loss of resources, loss of accidents and expense of protection from pollution impact. The calculative methods of the said every items of losses and a case study are also presented, according to the author.

**Key Words:** fishery losses, water pollution.

**Improvement of Removing Rate of Nitrate in**

**Drinking Water with the CARIX Process.** Gong Wenli (Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp.38—41

The paper describes treatment of drinking water using CARIX ion exchange process. The combined application of a weakacid ion exchanger in the free acid form and an anion exchanger in the bicarbonate form provides a combined removal of nitrate, sulfate and hardness from drinking water. Carbon dioxide is used for the simultaneous regeneration of both resins. In order to improve the regeneration efficiency of nitrate, the application of additives like CaCO<sub>3</sub> or MgO has been studied. The dosage of different quantities of MgO has been investigated with respect to an optimization. MgO should be added at the concentrations above 0.4%. Furthermore, the usual mixed bed was compared with a compound bed, consisting of several short single beds. Under the raw water conditions of the test, over 50 BV of water could be treated, whereas regeneration required about 5 BV of water.

**Key Words:** CARIX process, nitrate, drinking water.

**Research on the Starting Conditions of An Anaerobic Digester.** Xu Chunlan, Yan Dacheng, Wu Chibo (Department of Environmental Engineering, Huangshi University, Hubei Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp. 42—48

The primary intent of this research is to explore optimal starting conditions of an anaerobic digester. Anaerobic treatment of wastewater has many advantages, but it takes a long time for the digester to start running, so that the equipment cannot bring into full play. The authors investigated starting conditions of anaerobic treatment in a acitric acid factory, found that the conditions were optimized by using orthonal design. The experimental results were applied to the industrial equipment for treating wastewater and got a satisfactory benefit.

**Key Words:** starting conditions, anaerobic digester.

**Automatic and Continuous Determination of Aromatic Compounds in the Ambient Air Using Capillary Column Gas Chromatograph.** Wulan Sendan, Tong Qing, Liu Yansen (Inner Mongolia Monitoring Center for Environmental Protection, Huhehot): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp.49—53

An automatic and continuous analysing device of aro-