

研究简报

电去离子集成过程分级浓缩与 纯化电镀镍漂洗废水

王玉珍, 王建友, 卢会霞, 王少明, 董 恒
(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

关键词: 电去离子; 电镀废水; 镍离子

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 03-0754-07

Successive concentration and purification of nickel-electroplating rinsing wastewater by integrating membrane process with electrodeionization

WANG Yuzhen, WANG Jianyou, LU Huixia, WANG Shaoming, DONG Heng

(School of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Successive concentration and purification of simulated nickel-electroplating rinsing wastewater was carried out by integrating membrane process with electrodeionization. The concentrate compartments were filled with ion exchange resins to enhance the separation. The concentrate stream of the primary EDI procedure was operated in closed circuit circulation. The influence of the volumetric ratio of resins in concentrate compartments on the separation was examined. It was found that the best performance could be achieved when anion to cation resin ratio of 6 : 4 was adopted. With feed Ni^{2+} concentration of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and pH of 4.25, the Ni^{2+} concentration of effluent dilute stream could reach $2.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ while that of the effluent concentrate stream was as high as $11171 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which gave a concentration ratio of higher than 220. The effluent dilute stream of the primary EDI was then sent to the second EDI stack for deep desalting. Dilute product with resistivity of $1.6\text{--}2.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ was then obtained, which could be recovered as pure water for electroplating. The membrane process integrated with EDI could find its potent role for zero emission and resource reuse of heavy metal wastewater.

Key words: electrodeionization; electroplating wastewater; nickel ion

引 言

含重金属离子废水的处理是当前资源环境领域重要且迫切的课题之一。近年来,将膜分离用于重

金属废水处理成为该领域的重要方向。其中,采用离子交换膜和树脂有机结合,在非化学再生条件下连续除盐的电去离子(EDI)过程的报道日渐增多。

2009-08-31 收到初稿, 2009-10-31 收到修改稿。

联系人: 王建友。第一作者: 王玉珍 (1985—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA06Z330); 天津市科技支撑计划重点项目 (08ZCKFSH01800)。

Received date: 2009-08-31.

Corresponding author: Prof. WANG Jianyou, wangjy72 @ nankai.edu.cn

Foundation item: supported by the High-tech Research and Development Program of China (2007AA06Z330) and the Special Project of Science & Technology Support Program of Tianjin (08ZCKFSH01800).

目前，EDI 在工业超纯水制备领域已得到广泛应用。由于该过程分离效率可突破浓差极化限制，膜两侧浓度差可达上万倍，因而亦为较低浓度重金属废水的处理提供了新思路。然而，已见诸报道的工作多采用与常规制备纯水用 EDI 不同的模型构造。例如，有研究者^[1-5]采用了一些三隔室、五隔室的 EDI 工作模型处理低浓度含 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子溶液，以电极反应产物 H^{+} 和 OH^{-} 离子，或直接以 H_2SO_4 为极水而实现树脂再生，重在解决 EDI 中重金属氢氧化物结垢问题。这些模型由于不能组建含可重复工作单元的多隔室构造而无法放大，故可处理的水量很小，实用价值不大。此外，其树脂再生原理也未能体现 EDI 的技术优势。已报道的数据中，浓缩水的浓缩倍数一般为 5~14，个别实验中浓缩水的重金属离子浓度可由原水的 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $1800\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平。在基础研究方面，重金属离子扩散系数及其影响因素以及新型离子交换填充剂研究受到重要关注^[2,6-8]，但多数研究仍处于探索阶段，未获重大进展。

总体而言，将 EDI 这一电膜过程用于重金属废水处理，其技术优势与技术难点均很明显。该过程需解决的问题主要有：提供含可重复工作单元、具备实用价值的模型构造；防止重金属氢氧化物结垢沉淀；进一步提高浓缩水的浓缩倍数，利于回收利用。

本课题组^[9]在已报道的工作中，采用自制一级

两段 EDI 膜堆以及浓缩水部分循环工艺处理模拟电镀镍漂洗水。通过对淡化室中阴阳树脂比例的优化，使得 EDI 单级浓缩倍数达到 65.5，浓缩水浓度由原水的 $52\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $3407\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，淡化出水的 Ni^{2+} 浓度则为 $0.28\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，膜两侧的浓差超过 12000 倍。本文在上述工作基础上，通过在浓水室中同样填充混床树脂的强化 EDI 过程，以浓缩水闭路循环工艺以实现更高倍数的单级浓缩；一级 EDI 淡化出水则进入二级 EDI 深度除盐，从而构建两级 EDI 集成过程。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

离子交换膜：EDI 专用低渗透离子交换膜，浙江千秋环保水处理有限公司生产。

离子交换树脂：大孔型 D072 强酸和 D296 强碱性树脂，粒径 0.7~0.8 mm，南开大学化工厂生产。组装膜堆前，将树脂和膜依次浸入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NiSO_4 溶液中各 48 h，以使阳树脂和阳膜充分转型为 Ni^{2+} 型，阴树脂和阴膜转型为 SO_4^{2-} 型。

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：分析纯，天津市文达稀贵试剂化工厂。

去离子水：自制，电导率 $12\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.2 EDI 膜堆

一级强化 EDI 的内部构造如图 1 所示。

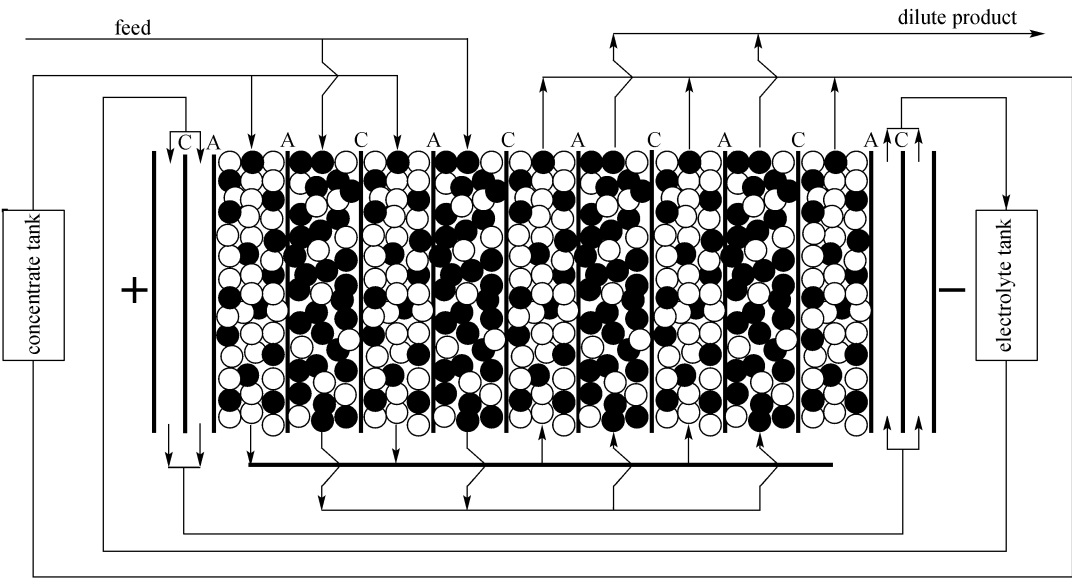


图 1 一级 EDI 膜堆构型

Fig. 1 Inner cell configuration of primary EDI

C—cation exchange membrane; A—anion exchange membrane

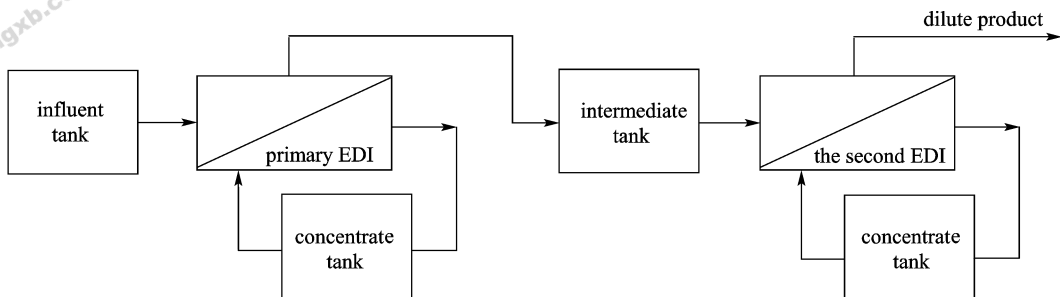


图 2 EDI 集成膜过程流程

Fig. 2 Flow diagram of IMP system of EDI

上述 EDI 膜堆构造中, 在正、负电极室的内侧分别设有极室保护室, 并在其中同样通以电极水。极水由正极侧流向负极侧, 出水在排除气体后返回至极水循环罐闭路循环。膜堆为一级两段结构, 共 4 个膜对。在最后一个淡化室和负极保护室之间增设一个浓缩室, 可以较好地防止负极产物及极水成分对淡化产品水的影响。

用于深度淡化的二级 EDI 内部构造与图 1 所示相似, 但其浓水室中采用两层尼龙网构建水流通道路, 而不填充混床树脂。两级 EDI 的淡化室中阴阳树脂体积比均为 4 : 6。

淡化室和浓缩室隔板规格均为 100 mm × 300 mm, PP 材质。填充树脂的隔室厚度均为 4 mm。

1.3 实验流程

图 2 所示为实验流程框图。

为尽可能提高 Ni^{2+} 离子的浓缩倍数, EDI 浓缩水均采取闭路循环工艺运行。一级 EDI 的淡水出水进入二级 EDI 进行深度淡化, 获得淡化纯水而回用; 二级 EDI 的浓缩水则在浓度提高至原水浓度水平时, 返回至淡水原水罐。

1.4 原水条件与水质分析

一级 EDI 淡水罐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, 其 Ni^{2+} 离子浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以模拟电镀镍漂洗水, 并用 H_2SO_4 调整其 pH 为 4.25。一级 EDI 淡水进入中间水箱作为二级 EDI 原水, 其 Ni^{2+} 浓度约 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5.00。两个浓水循环罐体积均为 0.6 L。

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, 以火焰原子吸收法定量分析各股水流中的 Ni^{2+} 离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 特征曲线考察

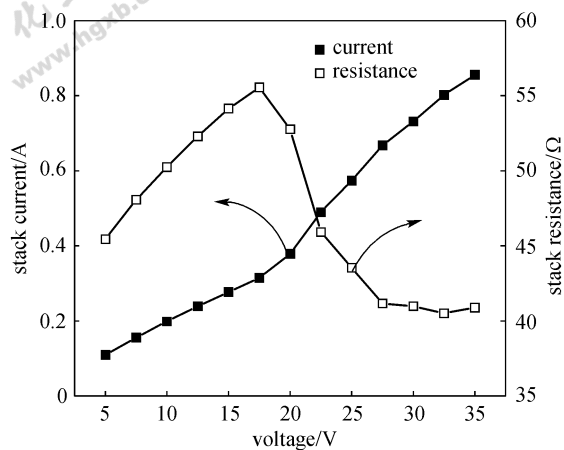
为确定合理的工作膜堆电压, 分别考察了两级 EDI 的“电流-电压 ($I-V$)”与“电阻-电压 ($R-V$)”特征曲线。其中, 一级 EDI 浓缩室中阴阳树脂体积比为 6 : 4, 淡、浓水流量分别为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $22.5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 二级 EDI 淡、浓水流量分别为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。两级 EDI 的电极液均为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 流量 $15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。淡化水和浓缩水均直排而不循环。

膜堆电压由 5 V 开始, 以 2.5 V 为步长逐渐升高, 各水质参数在 5 min 内无明显变化视为基本稳定。两级 EDI 的特征曲线分别如图 3 (a)、(b) 所示。

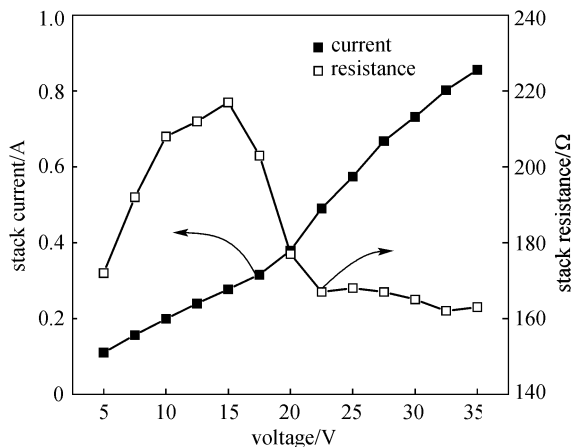
由图 3 可见, 两级 EDI 的特征曲线具有相似的规律。膜堆电阻首先随膜堆电压的升高而增大, 在达到最高值后则迅速减小。这是由于淡化室内的“膜-液”界面层浓差极化逐步恶化, 直至发生剧烈水解离反应, 界面层电阻显著减小所致^[9]。此外, 水解离产物 H^+ 和 OH^- 离子参与负载电流, 也使得床层电阻相应减小。

对于一级 EDI 而言, 由于 EDI 内部存在很高的 Ni^{2+} 离子浓度, 因此为避免形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结垢, 应在不发生水解离的条件下确定较高的工作膜堆电压。根据图 3 (a), 将其工作膜堆电压确定为 15 V。

对于二级 EDI, 因进水离子浓度很低, 电导率仅为 $22 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 该过程与常规的深度除盐 EDI 过程类似。为获得较高的淡化纯水水质, 应在保证充分水解离的条件下选择较低的工作膜堆电压, 从而降低能耗。根据图 3 (b), 选择 25 V 作为二级 EDI 的工作膜堆电压。



(a) I - V and R - V characteristics curves of primary EDI process



(b) I - V and R - V characteristics curves of the second EDI process

图3 EDI过程的 I - V 和 R - V 特征曲线

Fig. 3 I - V and R - V characteristics curves of EDI process

2.2 一级EDI过程分离性能

在淡化室阴阳树脂体积比4:6,恒压15 V条件下,分别控制浓缩室阴阳树脂体积比为7:3、6:4、5:5、4:6和3:7,考察其对过程分离性能的影响,并在实验结束后拆开膜堆,检查结垢情况。

2.2.1 浓缩室树脂比对膜堆电流的影响 各实验中膜堆电流随运行时间的变化情况如图4所示,其波动范围在0.28~0.38 A之间。由图可见,各实验中均未出现因浓水闭路循环,浓水流离子浓度迅速升高所导致的膜堆电流显著增大的情况。这表明实验范围内,浓缩室中填充的混床树脂是浓缩室电阻的主要影响因素。

当浓缩室中树脂体积比(阴:阳)为5:5和

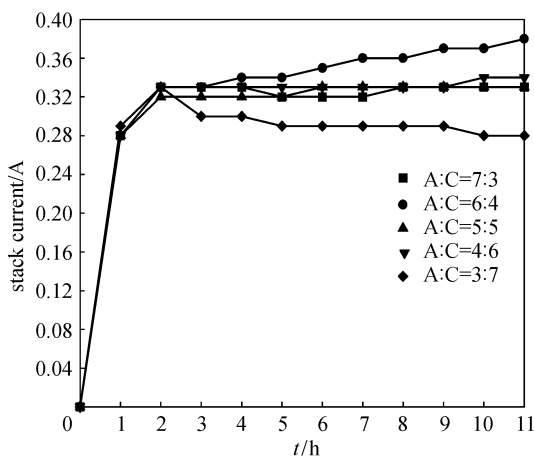


图4 EDI膜堆电流随时间的变化

Fig. 4 Variation of stack currents versus operation time

4:6时,膜堆电流基本维持恒定;而树脂比为3:7和7:3时,膜堆电流稳定性稍差,尤其是前者在运行初期便呈明显下降趋势。而当树脂比为6:4时,膜堆电流则随过程运行逐步升高。

实验结束后拆开膜堆检查,发现对于浓缩室中树脂比为3:7的膜堆,在靠近负极侧的最后一个浓缩室接近出水口的树脂床层,以及阴膜表面附着有较多绿色沉淀物,阴膜颜色也由浅绿色变为了浅黄色,说明此处阴膜得到了再生。这是由于浓缩室阳树脂所占比例过高,促进了浓缩室的 Ni^{2+} 离子继续向负极方向迁移,同时负极反应产物之一的 OH^- 离子可部分通过阳膜向正极方向迁移,并继续透过负极保护室的阴膜进入浓缩室,从而导致 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结垢。

而当浓缩室中阴阳树脂体积比为7:3时,则在第2段第一个淡化室中,靠近进水口的阳膜表面观察到绿色沉淀物。此处结垢形成的原因可能有二:进入第2段的淡水浓度较低, Ni^{2+} 离子浓度较低,导致阳膜的淡水侧发生水解离;浓缩室中过量的阴树脂则在一定程度上阻碍了 Ni^{2+} 离子向负极方向的迁移,继而减小了 Ni^{2+} 离子由淡化室向浓缩室迁移的速度,即在迁移路径上产生了 Ni^{2+} 累积效应。

对于浓缩室中树脂比为4:6和5:5的膜堆,实验结束后均在第2段的淡化室阳膜面观察到少量绿色沉淀,而树脂比为6:4(阴:阳)时,则在整个膜堆中均未发现结垢生成。这些现象表明,浓缩室中的树脂比例对过程的离子传递有重要影响。根据实验所用树脂的交换容量,可知浓缩室中阴阳

树脂比分别为 3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4 和 7 : 3 时, 其对应的总交换容量比分别为 0.34、0.52、1.27、1.18 和 1.83。由此可推测, 对于阴阳树脂比为 6 : 4 的情况, 其总交换容量比最接近 1, 因此浓缩室中树脂相内阴阳离子的迁移路径相对均衡。这与淡化室内树脂比例的优化原则并不相同。此方面问题还需要进一步的研究。

2.2.2 浓缩室树脂比对浓淡水出水 pH 的影响

由图 5 可见, 在浓缩室中填充不同比例的混床树脂, 对浓缩水出水 pH 并无显著影响。各实验中浓水 pH 先以较快速度下降, 其后降幅逐渐减缓。这是因为在淡化室中首先发生了阳膜侧“膜-液”界面的水解离, 或者阳膜侧的水解离程度较阴膜侧的更为剧烈。水解离产物 H^+ 离子迁移进入浓缩室, 导致浓水 pH 降低; OH^- 离子则进入淡水主流体, 使得淡水 pH 逐渐升高^[9]。

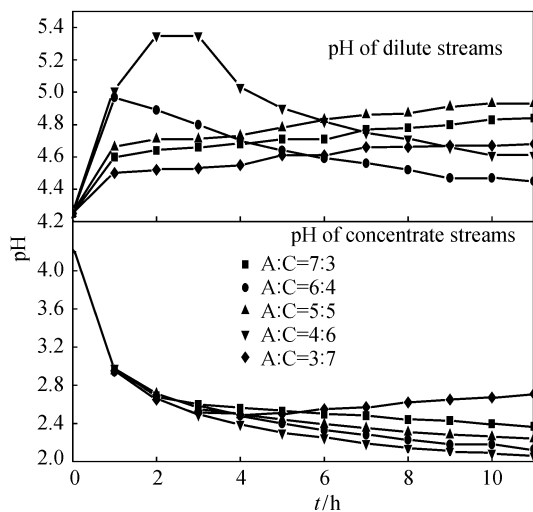


图 5 EDI 产水 pH 随时间的变化

Fig. 5 Variation of out dilute and concentrate pH versus operation time

对于浓缩室阴阳树脂比例为 3 : 7 的情况, 由于阳树脂所占比例过高, 使得浓缩室中有更多的 H^+ 离子被用于阳树脂再生, 从而使浓缩水 pH 在实验后期反而缓慢回升。

当阴阳树脂比为 4 : 6 和 6 : 4 时, 淡化水 pH 先随过程运行以较快幅度升高, 随后又持续降低。其原因之一在于对应的浓缩水 pH 过低。由于 H^+ 、 OH^- 离子分别能在一定程度上迁移透过阴离子交换膜和阳离子交换膜, 即阴、阳离子交换膜对 H^+ 、 OH^- 离子的选择透过系数较低, 因此浓缩水中的部分 H^+ 离子将能继续透过阴膜进入下一个淡

化室。由图 5 可见, 实验中浓水 pH 一般较淡水 pH 低 2~2.5, 即浓缩室中的 H^+ 离子浓度较淡化室的高出 100 倍以上。因此, 阴膜的同名离子, 即 H^+ 离子的反向迁移对淡化出水 pH 的影响不可忽略。

总体而言, 同时在 EDI 的淡化室和浓缩室中填充混床树脂, 有利于保持出水 pH 的稳定。实验条件下, 淡水出水 pH 在 4.5~4.9 之间, 较原水稍高, 浓水 pH 则在 2.0~2.6 之间, 低于原水 pH。这与淡化室中 Ni^{2+} 离子参与的催化水解离, 导致阳膜侧“膜-液”界面层中水解离反应加剧有关^[9]。

2.2.3 浓缩室树脂比对过程分离性能的影响

淡化水与浓缩水出水中 Ni^{2+} 离子浓度的变化情况分别如图 6 (a)、(b) 所示。

各实验中, 淡化水 Ni^{2+} 浓度均随过程运行先迅速降低至 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 浓缩水的 Ni^{2+} 浓度则显著升高。由于膜两侧的浓度差超过 1000 倍, 浓缩室中高浓度的 Ni^{2+} 在浓差推动下的反向扩散阻止了淡化水浓度的进一步降低, 且随过程继续运行有所回升。由图 6 (a) 可见, 各实验中淡化水的 Ni^{2+} 浓度在降低至最小值后均有小幅升高, 但幅度较小, 在实验后期基本达到稳定。

对于浓缩室中阴阳树脂比分别为 7 : 3、6 : 4、5 : 5、4 : 6、3 : 7 的膜堆, 实验结束时淡水出水 Ni^{2+} 浓度分别为 2.89、2.78、3.94、4.16 和 4.54 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓水出水 Ni^{2+} 浓度则分别为 8546、11171、8033、8234 和 7390 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可见, 树脂比为 6 : 4 时同时获得了最低的淡化出水浓度和最高的浓缩水浓度, 一级 EDI 浓缩倍数达到 223 倍, 膜两侧浓差达 4018 倍, 且无结垢生成。

现对浓缩室阴阳树脂比为 6 : 4 的膜堆进行 Ni^{2+} 质量平衡分析, 以进一步判断过程工况。

EDI 浓水流中增加的 Ni^{2+} 离子的瞬时量 N_{gc} 可表示为

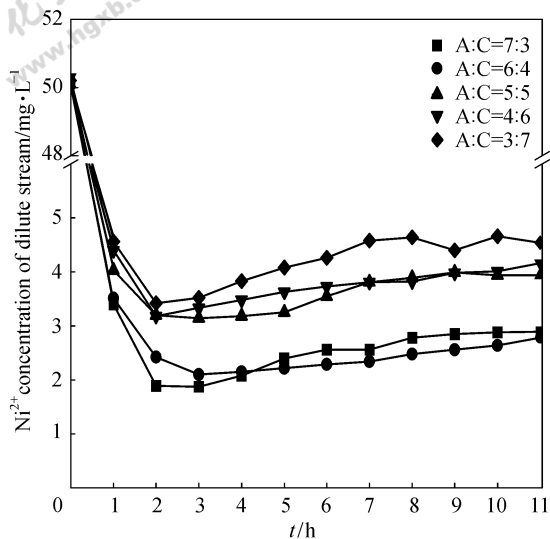
$$N_{gc} = C_{co}Q_{co} - C_{ci}Q_{ci} \approx (C_{co} - C_{ci})Q_{ci}$$

其中, C_{ci} 、 C_{co} 分别为进出膜堆的浓缩水 Ni^{2+} 浓度, Q_{ci} 、 Q_{co} 分别为进出膜堆的浓缩水流量。

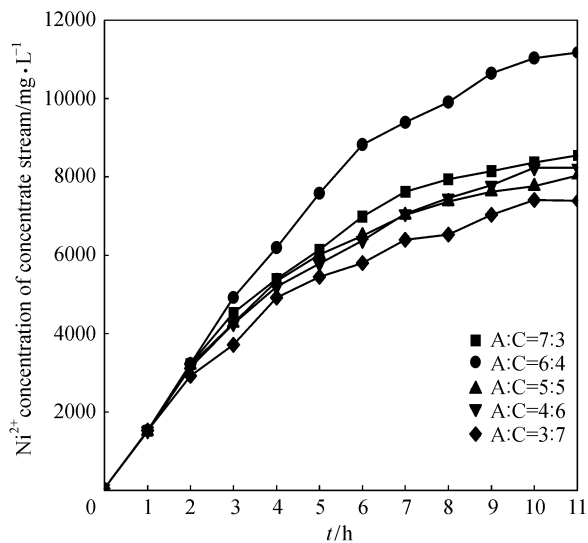
EDI 淡水流中减少的 Ni^{2+} 离子的瞬时量 N_{rd} 可表示为

$$N_{rd} = C_{di}Q_{di} - C_{do}Q_{do} \approx (C_{di} - C_{do})Q_{di}$$

其中, C_{di} 、 C_{do} 分别为进出膜堆的淡化水 Ni^{2+} 浓度, Q_{ci} 、 Q_{co} 分别为进出膜堆的淡化水流量, N_{gc} 、



(a) variation of Ni^{2+} concentration of dilute stream versus time



(b) variation of Ni^{2+} concentration of concentrate stream versus time

图6 EDI浓、淡水出水 Ni^{2+} 浓度随时间的变化情况

Fig. 6 Variation of Ni^{2+} concentration of dilute and concentrate streams versus time

N_{rd} 的单位为 $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

由图7可见, N_{gc} 始终小于 N_{rd} , 但实验结束时二者已十分接近。该差值可能与实验误差有关。一方面, 由于淡水压力高于浓水压力, 而离子交换膜不可避免存在一定的水压差渗透, 因此两股水流各自进出膜堆的流量并非绝对相等, Q_{co} 较 Q_{ci} 稍高。另一方面, 靠近负极的浓缩室中 Ni^{2+} 离子的反向扩散, 将使得少量 Ni^{2+} 进入极水流。这都将导致 N_{gc} 的计算值较实际值有所减小。 Ni^{2+} 离子的

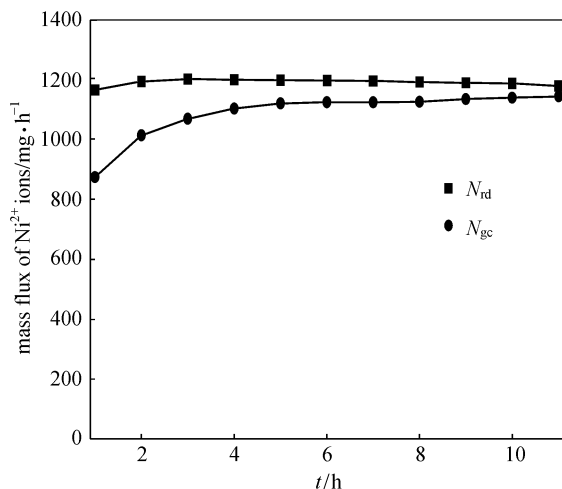


图7 EDI过程的 Ni^{2+} 离子平衡

Fig. 7 Mass balance of Ni^{2+} ions of EDI process

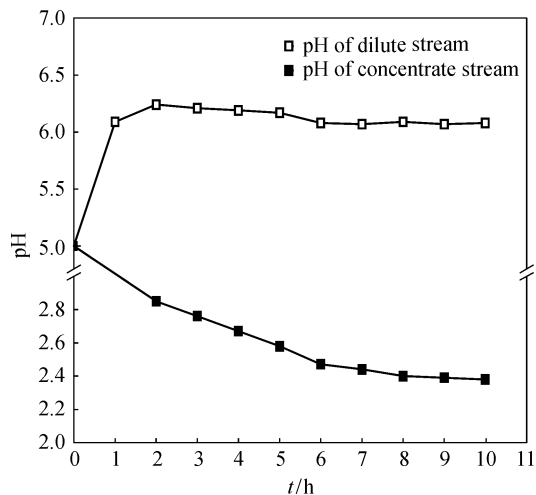


图8 EDI产水 pH 的变化情况

Fig. 8 Out dilute and concentrate pH of EDI versus operation time

平衡分析还表明, 过程中基本未发生阳树脂的电再生, 淡化室中的阳树脂始终保持为 Ni^{2+} 型。这与阳树脂颜色未发生变化的现象相符。淡化室中的水解离主要是在阳膜侧发生。阴膜侧的水解离程度很弱, 或者, 其反应产物之一的 H^{+} 离子浓度较低, 不足以部分再生淡化室中的阳树脂。

2.3 二级EDI深度淡化

二级EDI浓、淡水出水 pH 及 Ni^{2+} 离子含量的变化情况分别如图8、图9所示。

由图可见, EDI淡化水 pH 较为稳定, 运行 1 h 后保持在 6.07~6.24 之间, 高于原水的 5.0; 浓缩水 pH 先以较快速度降低, 后期降幅减缓, 最终稳定于 2.39 水平, 低于原水 pH。这主要是因为

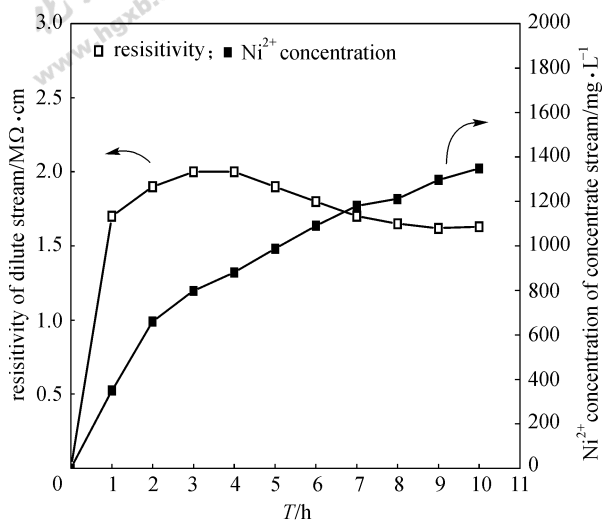


图 9 EDI 产水水质的变化情况

Fig. 9 Product quality of EDI versus operation time

淡化室阳膜侧的水解离较阴膜侧的更为剧烈。

二级 EDI 淡化出水电阻率在开机运行后持续上升, 最高达到 $2.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 后随着浓缩水浓度的提高有所降低, 最终稳定在 $1.6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。该淡化产水可回用为电镀工艺用水。浓缩水的 Ni^{2+} 离子浓度在运行 10 h 后达到 $1350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓缩倍数达到 450。显然, 通过工艺的简单调整, 可以控制二级 EDI 浓水浓度达到适宜水平时, 回收为一级 EDI 的淡化原水, 从而构成连续运行过程。

3 结 论

(1) 采用两级 EDI 电膜集成过程对模拟电镀镍漂洗废水进行了分级浓缩与纯化。对于含 Ni^{2+} 离子 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH4.25 的原水, 一级 EDI 浓水出水 Ni^{2+} 浓度可达 $11171 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓缩倍数超过 220, 二级 EDI 淡化纯水电阻率不低于 $1.6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 过程有良好的稳定性。

(2) 一级 EDI 浓缩室中阴阳树脂比例存在最优值。实验条件下, 阴阳树脂体积比为 6:4 时, 可获得最高的分离性能和运行稳定性。

(3) 采用两级 EDI 电膜集成过程用于电镀废水处理, 操作便捷, 利于同时回收有价值金属和纯水资源, 具有高效、连续、经济的显著特点, 有重要的研究开发和应用价值。

References

- [1] Mahmoud A, Muhr L, Grevillot G, *et al.* Experimental tests and modeling of an electrodeionization cell for the treatment of dilute copper solutions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2007, **85** (2): 171-179
- [2] Dzyazko Y S. Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization. *Desalination*, 2006, **198** (1/2/3): 47-55
- [3] Rozhdestvenska L M, Dzyazko Y S, Belyakov V N. Electrodeionization of a Ni^{2+} solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate. *Desalination*, 2006, **198** (1/2/3): 247-255
- [4] Feng Mao, Wu Zucheng, Chen Xuefen. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water. *Separation and Purification Technology*, 2007, **57** (2): 257-263
- [5] Feng Xiao, Gao Junsong, Wu Zucheng. Removal of copper ions from electroplating rinse water using electrodeionization. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2008 (9): 1283-1287
- [6] Smara A, Delimi R, Chainet E, *et al.* Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. *Separation and Purification Technology*, 2007, **57** (1): 103-110
- [7] Dzyazko Y S, Rozhdestvenskaya L M, Vasilyuk S L, *et al.* Electro-deionization of Cr(VI) -containing solution (I): Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chemical Engineering Communications*, 2009, **196** (1/2): 3-21
- [8] Dzyazko Y S, Vasilyuk S L, Rozhdestvenskaya L M, *et al.* Electro-deionization of Cr(VI) -containing solution (II): Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane. *Chemical Engineering Communications*, 2009, **196** (1/2): 22-38
- [9] Ren Anjuan (任安娟), Wang Jianyou (王建友), Lu Huixia (卢会霞). Study on purifying and concentrating nickel wastewater synchronously by EDI. *Modern Chemical Industry*(现代化工), 2009, **29** (6): 55-60