

纳滤-反渗透集成膜用于高盐废水脱盐分质的中试研究

陈伟¹, 刘丹^{1*}, 刘琼琼^{1,2}, 徐威杰¹, 柴曼¹, 曾辉¹

(1.天津环科环境咨询有限公司,天津300191; 2.天津市生态环境科学研究院,天津300191)

摘要:为探索纳滤-反渗透集成膜技术在工业高盐废水中的脱盐分质效果,以天津市南港工业园某企业产生的高盐废水为原水进行一系列试验,重点考察了集成膜对废水中1价和2价阴阳离子的截留率。结果表明,纳滤-反渗透集成膜工艺对高盐废水的脱盐率具有显著效果,其中纳滤膜对 SO_4^{2-} 的截留率高达99.02%,对 Cl^- 会出现负截留现象,从而使 Na_2SO_4 和 NaCl 得到有效分离,而反渗透膜则主要脱除 NaCl ,对 Cl^- 的截留率达到95%以上。此外,纳滤-反渗透集成膜技术对废水中色度、COD等常规污染物也具有较好的去除效果。

关键词:高盐废水;集成膜;脱盐分质;中试;去除率

中图分类号:TQ703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0208-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.042

Pilot study on application of nanofiltration-reverse osmosis integrated membrane in desalination and separation of high-salinity wastewater

CHEN Wei¹, LIU Dan^{1*}, LIU Qiong-qiong^{1,2}, XU Wei-jie¹, CHAI Man¹, ZENG Hui¹

(1.Tianjin Huanke Environment Consulting Company Limited, Tianjin 300191, China;

2.Tianjin Academy of Eco-Environmental Sciences, Tianjin 300191, China)

Abstract:In order to explore the desalination and separation effects of nanofiltration-reverse osmosis integrated membrane technology in industrial high-salinity wastewater, a series of experiments are conducted with high-salinity wastewater generated by an enterprise in Nangang Industrial Park in Tianjin, China as wastewater samples, focusing on the rejection of monovalent and divalent anions and cations in wastewater by the integrated membranes. It is shown that the nanofiltration-reverse osmosis integrated membrane process has a significant effect on the desalination rate of high-salinity wastewater. The nanofiltration membrane shows a retention rate of as high as 99.02% for SO_4^{2-} and gives a negative rejection for Cl^- , so that Na_2SO_4 and NaCl can be effectively separated. The reverse osmosis membrane mainly removes NaCl , exhibiting a retention rate over 95% for Cl^- . In addition, the nanofiltration-reverse osmosis integrated membrane technology also presents a good removal effect on the chroma, COD and other conventional pollutants in wastewater.

Key words:high-salinity wastewater; integrated membrane; desalination and separation; pilot; removal rate

随着工业经济不断提升,工业废水处理问题愈发凸显,其中,难处理的高盐废水约占总废水量的5%,且产生量还在持续增加^[1]。工业高盐废水含有质量分数不小于1%的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等可溶性无机盐离子,质量分数不小于3.5%的总溶解性固体物(TDS)和一定量的有机污染物^[2-3]。由于 Cl^- 具有很强的腐蚀性,钙镁离子容易结垢,若直接排放到污水处理厂,将会使污水处理系统结垢、堵塞污水管道、降低管道及设备使用寿命;盐含量高会抑制处理有机废水的微生物生长,若直接排入水体,将造成水体微生物大量死亡,以及生活饮用水盐化物超标等危害;若直接排入海洋,超过海洋自净能力时将会

使海洋中生物体的生长发育受到一定抑制;若直接排入土壤将会造成土壤酸碱化及土壤贫瘠等问题。高盐废水排放除了造成上述恶劣的影响外,还浪费了许多潜在的无机盐资源^[4-5]。

高盐废水“零排放”的宗旨是保证废水处理后的产水达到循环再利用,且固体盐产物发展成纯度合格、有再利用价值的单质结晶盐,这对环境及企业的可持续发展至关重要^[6]。纳滤(NF)技术作为一种高效经济的处理方法,目前已被广泛地运用到生产及生活的各个领域,包括饮用水的除硬与净化^[7]、海水淡化脱盐^[8]、工业废水的处理与再生回用^[9-10]等。NF的孔径和截留能力介于超滤(UF)和

收稿日期:2021-01-27;修回日期:2021-10-13

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX07107-002)

作者简介:陈伟(1982-),男,硕士,工程师,研究方向为环境水处理,chenwei@taes.org;刘丹(1993-),女,硕士,工程师,研究方向为生态环境修复,通讯联系人,925587229@qq.com。

反渗透(RO)之间,属于压力驱动膜,对不同电荷和不同价态的离子具有不同的道南效应(Donnan)^[11],通常纳滤膜对 SO_4^{2-} 的截留率可达90%以上^[12-13],对 Cl^- 不截留甚至表现出负截留性^[14],从而能有效分离1价、2价离子。RO主要对溶解性盐无机分子和分子质量大于100的有机物起截留作用,水分子可以自由透过,并且能耗低、连续运行、性能稳定、无需化学品再生、无污染。工业实际废水的组成复杂,含量差异极大,膜在工业实际废水中的应用效果往往与实验室单一配水不同,而现有针对中试规模的高盐废水脱盐分质的试验较少。

本研究取天津市南港工业园某电池材料工厂的MVR高盐浓水作为试验原水,针对废水高含盐量及难降解等特点,通过纳滤-反渗透集成膜对氯化钠、硫酸钠的分离及对废水的浓缩作用,解决高盐难降解废水中杂盐分质困难的问题,实现硫酸钠和氯化钠的分质浓缩。本次中试试验进一步探讨了纳滤-反渗透集成膜用于工业高盐废水脱盐分质的可行性,为高盐废水实现真正意义上的零排放提供有价值的参考。

1 材料与装置

1.1 试验用水

本中试试验以天津滨海工业区某电池材料生产加工车间MVR工艺二效循环母液废水为原水,含盐浓度高,主要以硫酸钠和氯化钠为主,平均水质情

况如表1所示。

表1 原水水质

检测项	数值	检测项	数值
$\text{Na}^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	24000	钙 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	854
$\text{Cl}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	14000	镁 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	58.7
$\text{SO}_4^{2-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	32700	pH	7.99
TDS / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	107000	色度	80
COD / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	6210	油分 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.34

1.2 中试装置

该中试试验采用自制的纳滤-反渗透集成膜装置,装置材质为316不锈钢,主要由原水箱、压力泵、压力表、超滤膜、缓存水箱、纳滤膜组件、反渗透膜组件、控制阀门及流量计等部件组成。为避免纳滤膜和反渗透膜受机械性损伤,在纳滤系统和反渗透系统前设置保安过滤器。

2 试验方法

2.1 工艺流程

原水通过原水泵从原水箱中进入超滤装置进行有机物大分子和油分的去除,之后进入缓存水箱,经高压泵送入纳滤系统,以错流方式进行过滤,过滤后的浓水返回到缓存水箱继续循环,产水经高压水泵送至反渗透膜,过滤后浓水进入储水箱,产水回流至缓存水箱以稀释纳滤浓水浓度使其循环过滤,试验流程如图1所示。试验开始时,通过调节变频器使

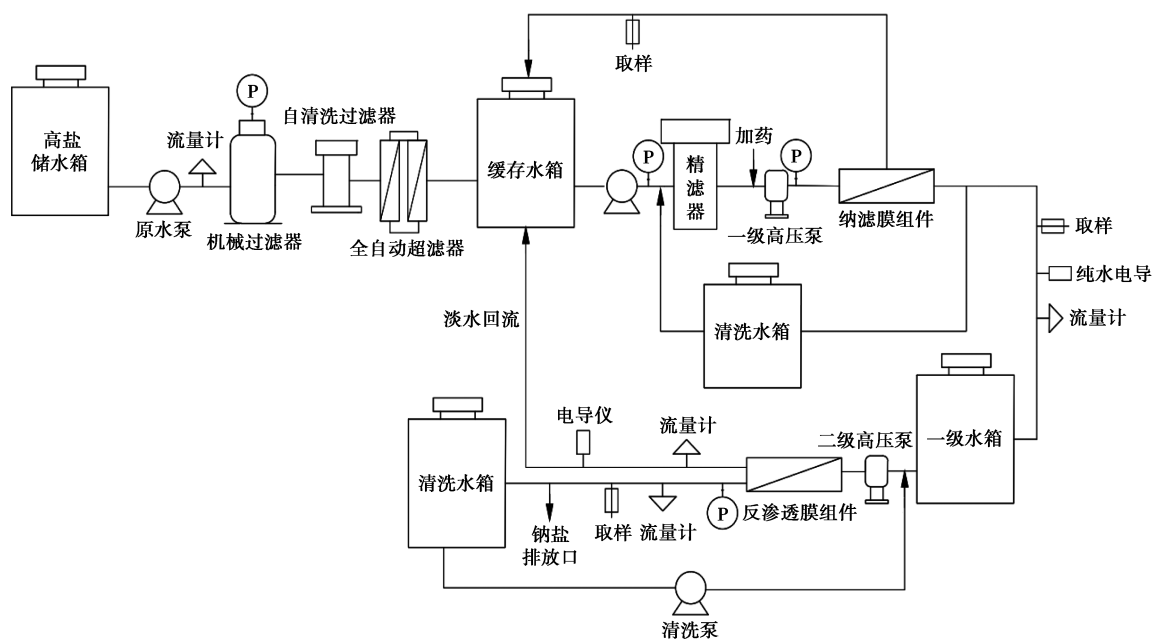


图1 纳滤-反渗透中试工艺流程

高压泵压力维持在 4.0~4.5 MPa,温度为 25℃,运行过程中记录压力、电导率、浓水流速、产水流速、浓水和产水出口溶液的含盐量。每 24 h 在浓水和产水取样处取水样并进行盐离子检测,运行 30 d。

2.2 检测方法

试验中主要检测 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子质量浓度,以及 pH、TDS、COD、色度等指标,具体方法见表 2。

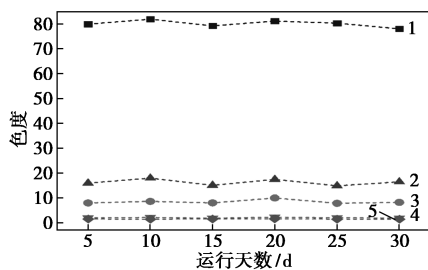
表 2 检测指标及方法

序号	检测指标	测定方法	仪器型号
1	Cl^- 、 SO_4^{2-}	离子色谱仪	ICS-1100
2	Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	离子色谱仪	Eco IC
3	pH	数显 pH 计	pHSJ-4F
4	TDS	重量法	BSA124S-CW 电子天平
5	COD	氯气校正法	—
6	色度	色度仪	HACH2100N
7	石油类	红外分光测油仪	JLBG-126U

3 结果与讨论

3.1 色度变化

中试运行的过程中,纳滤-反渗透集成膜装置处于稳定状态。图 2 为连续运行 30 d 以来原水、超滤膜后即纳滤进水、纳滤浓水、纳滤产水以及反渗透产水的色度变化,原水的色度稳定在 80 左右,膜处理工艺对色度具有良好的去除效果,超滤膜对原水色度的去除率达到 80% 以上,有效降低了原水色度,为后续纳滤膜工艺减轻工作负担。纳滤的出水色度优于超滤,经过纳滤膜作用后得到的产水颜色近乎无色,平均去除率达到 97.5%,最终反渗透产水的色度去除率可达到 98% 以上。因此,该中试试验对高盐废水的色度去除具有良好的处理效果,由最初的砖红色变为透明无色。

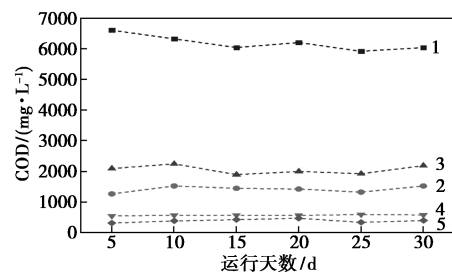


1—原水;2—纳滤进水;3—纳滤浓水;4—纳滤产水;
5—反渗透产水

图 2 高盐废水色度去除效果

3.2 COD 及 TDS 去除效果

图 3 为纳滤-反渗透集成膜中试装置连续运行 30 d 以来原水、纳滤进水、纳滤浓水、纳滤产水和反渗透产水的 COD 变化,整体来看运行较为稳定。原水的 COD 浓度在 6 210 mg/L 波动范围内,通过纳滤系统前的超滤处理,对原水 COD 的去除率达到 79.5% 以上,有效降低了原水 COD。超滤膜对 COD 去除率低主要原因是超滤膜孔径较大,而试验原水中胶体和颗粒物的含量较低,在超滤膜过滤过程中不易滤饼层,因此对 COD 的吸附量较小。经过纳滤-反渗透集成膜的作用,纳滤产水中的 COD 浓度降至 500~600 mg/L,平均去除率达到 91%,反渗透产水中的 COD 浓度降至 300~400 mg/L,最终 COD 的平均去除率达到 95%。纳滤膜及反渗透膜对 COD 的去除效果主要是由分子质量大小决定,当污染物分子质量大于截留相对分子质量时,有机物几乎被全部去除,但由于截留物质的粒径、离子电荷和膜的亲疏水性等原因,小于其截留相对分子质量的有机物仍有部分去除^[15],因此,当水中有较多小分子有机物时,纳滤膜和反渗透膜对其仍有较好的去除效果。综上,该中试试验对高盐废水的 COD 具有良好的去除效果。



1—原水;2—纳滤进水;3—纳滤浓水;4—纳滤产水;
5—反渗透产水

图 3 高盐废水 COD 去除效果

TDS 指水中溶解的无机物和有机物两者的总量,一般情况下,电导率越高,盐分越高,TDS 越高。中试装置连续运行各工艺段 TDS 浓度和去除率见图 4,可以看出经过纳滤膜处理后,纳滤产水的 TDS 较原水来说平均去除率达到 79.87%,由此说明对水中盐分的处理主要集中在纳滤系统,最后经过反渗透膜处理后 TDS 的平均去除率可达到 85.56%。此外,随着运行天数的增加去除率总体呈现缓慢下降的趋势,分析原因可能是随着膜的过滤作用,污染物逐渐富集在膜表面,产生了一定程度的膜污染,导致纳滤膜和反渗透膜的截留性能降低。

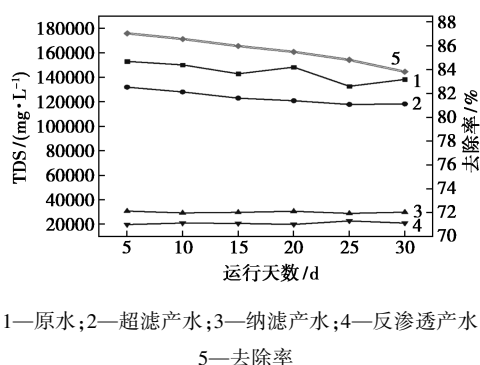


图4 高盐废水 TDS 和电导率的去除效果

3.3 脱盐分质效果

本试验高盐废水中的无机盐主要是以硫酸钠和氯化钠为主的钠盐,脱盐分质的核心步骤集中于纳滤-反渗透集成膜处理。表3为原水、超滤产水、纳滤产水和反渗透产水的无机盐离子检测平均浓度情况,其中超滤膜对无机盐离子的作用主要是进行预处理,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的截留率分别为78.69%、62.86%。纳滤膜对2价离子具有良好的截留效果, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的截留率都在99%以上,而对1价离子 Na^+ 、 Cl^- 的截留较弱,对 Cl^- 甚至出现负截留率的情况,这是纳滤分盐过程中道南效应的具体体现^[16-17],因为纳滤膜对硫酸根离子截留率较高,为了保持产水中电荷中性^[18],当钠离子透过通量一定的情况下,与硫酸根离子相比,氯离子更易过膜达到电中性,单位时间内更多氯离子透过纳滤膜进入到产水侧,使得膜对氯离子的截留率逐渐下降,负截留现象越来越明显。反渗透膜对1价离子 Na^+ 、 Cl^- 具有良好的截留效果,截留率可达到95%以上。

表3 各工艺段出水无机盐指标变化情况 mg/L

水	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	Cl^-
原水	854	58.7	32700	24000	14000
超滤产水	182	21.8	58600	46200	21800
纳滤产水	0.66	0.58	321	19400	31400
反渗透产水	0.61	0.56	34.5	406	609

纳滤膜对阴离子截留顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$,这是由于氯离子的半径小于硫酸根,并且扩散系数大于硫酸根离子,带有高价电荷的2价离子在膜面受到的电荷排斥作用远远高于1价离子,而离子半径的增加使得纳滤膜对离子的筛分效应也增强,进一步降低了2价离子的透过率。因此,对于同一种膜,氯离子比硫酸根离子易于透过,二者共存时将氯离子优

先透过,从而使得硫酸根离子截留率升高,氯离子截留率降低。阳离子截留顺序为 $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$,一方面静电作用会促使钙、镁离子更多透过纳滤膜,而另一方面空间位阻效应和介电效应更利于钙、镁离子的截留。

由以上结果可知,纳滤产水主要为1价盐氯化钠,2价盐硫酸钠几乎全部被截留至纳滤浓水,从而达到了较好的分盐效果,反渗透浓水中则主要为截留的氯化钠盐,达到脱盐的目的。在此分盐过程中,纳滤膜起主导作用,而超滤膜的作用较弱。这主要是由于超滤膜过滤以机械筛分为主,对小于其孔径的污染物截留能力较差。纳滤膜过滤主要基于筛分和电荷作用^[19],一方面,会拦截粒径大于膜孔径的物质;另一方面,由于膜表面带电粒子对水中带电污染物的静电作用,小于膜孔径的物质会被部分截留,因此使纳滤膜对无机污染物的去除效果更好^[19-20]。

4 结论

针对南港工业园某企业废水含盐浓度大的特点,设计并采用自制的纳滤-反渗透集成膜工艺进行脱盐分质中试试验。30 d连续稳定运行的结果显示,超滤技术对原水色度和大分子有机物具有一定的去除效果,保护了后续的膜工艺。纳滤技术作为核心部分,能有效去除原水中的各类污染物,其中,对色度的平均去除率为97.5%,对COD的平均去除率为91%,对TDS的平均去除率为79.87%。此外,纳滤膜对不同价态盐离子截留效果不同,截留率 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$,对 SO_4^{2-} 的截留率高达99.02%,对 Cl^- 出现负截留现象,导致硫酸钠盐集中在纳滤浓水中,纳滤产水继而进入反渗透系统进行处理,对 Cl^- 的截留率达到95.65%,使得反渗透浓水中主要为氯化钠盐,从而达到高盐废水中无机盐硫酸钠和氯化钠脱除分质的目的。

参考文献

- [1] Cui Y, Peng C, Peng Y, et al. Effects of salt on microbial populations and treatment performance in purifying saline sewage using the MUCT Process[J]. Clean, 2009, 37(8): 649-656.
- [2] Lefebvre O, Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review [J]. Water Research, 2006, 40(20): 3671-3682.
- [3] Sudarmo U, Bathe S, Winter J, et al. Nitrification in fixed-bed

- reactors treating saline wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 85(6):2017-2030.
- [4] Yan Z Q, Zeng L M, Li Q, *et al.* Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 166:135-141.
- [5] Muhammad Y, Lee W. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 681:551-563.
- [6] Byers B. Zero discharge: A systematic approach to water reuse[J]. *Chemical Engineering*, 1995, 102(7):96-100.
- [7] Mosqueda-Jimenez D B, Huck P M. Effect of biofiltration as pre-treatment on the fouling of nanofiltration membranes[J]. *Desalination*, 2009, 245(1):60-72.
- [8] Song Y, Gao X, Gao C. Evaluation of scaling potential in a pilot-scale NF-SWRO integrated seawater desalination system [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 443(443):201-209.
- [9] Boricha A G, Murthy Z V P. Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent[J]. *Separation & Purification Technology*, 2009, 65(3):282-289.
- [10] Korzenowski, Christa, Minhalma, *et al.* Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 242(1):87-95.
- [11] Yadav K, Morison K, Staiger M P. Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyether-sulfone ultrafiltration membranes[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 94(11):1955-1961.
- [12] Kelewou H, Lhassani A, Merzouki M, *et al.* Salts retention by nanofiltration membranes: Physicochemical and hydrodynamic approaches and modeling [J]. *Desalination*, 2011, 277(1/2/3):106-112.
- [13] Liu M H, Yu S C, Zhou Y, *et al.* Study on the thin-film composite nano-filtration membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous; Preparation and performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1/2):289-295.
- [14] Bargeman G, Steensma M, Ten Kate A, *et al.* Nanofiltration as energy-efficient solution for sulfate waste in vacuum salt production [J]. *Desalination*, 2009, 245(1/2/3):460-468.
- [15] Yunlong L, Wenshan G, Huu Hao N, *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473/474(3):619-641.
- [16] Liu J Y, Sheng Y X, Ning Y J. Study on the salt separation behavior of nanofiltration membrane in the application of wastewater desalting[J]. *Energy Chemical Industr*, 2018, 39(4):13-18.
- [17] Wang S, Guo H Z, Yuan J L. Analysis on salt separation effect of nanofiltration membrane in coal chemical high salinity wastewater [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2019, 50(3):35-40.
- [18] Saitua H, Gil R, Padilla A P. Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated ground water[J]. *Desalination*, 2011, 274(1/2/3):1-6.
- [19] Baghoth S A, Sharma S K, Amy G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC [J]. *Water Research*, 2011, 45(2):797-809.
- [20] Xi Q C, Liu Y, Guo Z, *et al.* Nanofiltration membrane achieving dual resistance to fouling and chlorine for "green" separation of antibiotics[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493:156-166. ■

朗盛在中国投产水性复配涂料新生产线

近日,朗盛在南通正式运行其水性复配涂料新生产线。该业务隶属于朗盛聚氨酯系统(URE)业务部门,该部门也生产复配涂料的一个重要成分聚氨酯分散体。

培乐特品牌下的产品用于多种需要功能性涂料处理的应用之中,这些应用具有很高的要求,如手感、耐化学性、光泽度、耐温和耐磨,尤为重要还需要极低的挥发性有机物(VOC)含量。典型的应用领域为用于汽车内饰的表面材料,如仪表盘、座椅和门板,还可用于消费品和工业品的装饰膜。

在全球,水性环境友好型产品是一股不可阻挡的趋势。聚氨酯系统业务部全球市场发展负责人 Michael Timm 表示:“汽车行业将继续从溶剂型涂料转向环保型水性涂料,我们看到了能带来可观增长率的巨大潜力。”朗盛聚氨酯系统业务部亚太区副总裁张正雷解释说:“中国汽车行业正在

蓬勃发展,我们预计对于用于汽车内饰的水性聚氨酯涂料的需求在 2025 年前都将以 10% 的年复合增长率增长。在未来,将会有更多汽车行业客户从溶剂型涂料转向环保型水性涂料,我们希望抓住其中的发展机遇,与客户共同成长。”

随着这一新生产线的投产,朗盛能够为客户提供具有技术革新和环境友好特点的培乐特系列产品。朗盛亚太应用开发中心(AADC)于今年 6 月在上海投入使用,通过与之协作并与朗盛的聚氨酯分散体产品进行向上整合,可以更加贴近客户,进行产品的快速开发。

朗盛南通工厂占地十万余平方米,主要生产聚氨酯产品及润滑油产品。聚氨酯产品系列包括热浇铸预聚体,这些是特种聚氨酯的组成部分,主要用于建筑、采矿、石油、天然气、运动设备和电子工业。这些预聚体可以用来制造如辘子、轮子、输送带、筛板、密封圈等产品。(余婷)