

# 煤化工浓盐水电渗析浓缩过程中一、二价离子选择性规律研究

杨雪\*, 孙剑宇

(北京低碳清洁能源研究院, 北京 昌平 102211)

**摘要:**基于实验室电渗析系统,研究了高盐浓度下不同初始离子质量比物料的迁移规律及其对一、二价离子选择性的影响。结果表明,当初始氯化钠(NaCl)与硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )的质量比 $\geq 3:1$ 时,电渗析在浓缩过程中表现出明显的分盐效果,而当其质量比 $\leq 3:5$ 时,电渗析在浓缩过程中脱盐液侧可以实现 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的纯化;当初始NaCl与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的质量比 $\geq 2:5$ 时,氯离子具有优先迁移性,而当初始NaCl与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的质量比为 $1:5$ 时,硫酸根离子开始具有优先迁移性。

**关键词:**电渗析;高浓盐水;一价离子;二价离子;选择性

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0191-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.038

## Study on selectivity pattern of monovalent and divalent ions in electro dialysis concentration process of high-salinity wastewater in coal chemical industry

YANG Xue\*, SUN Jian-yu

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, CHN Energy, Beijing 102211, China)

**Abstract:**Based on a lab-scale electro dialysis system, the migration pattern of the materials with different initial ion ratios, and its impact on the selectivity of mono- and divalent ions are investigated in a high-salinity situation. The electro dialysis system shows an obvious salt separation effect in the concentration process when the mass concentration ratio of initial sodium chloride to sodium sulfate is not less than  $3:1$ . The electro dialysis system can purify sodium sulfate at the desalting solution side in the concentration process when the mass concentration ratio of initial sodium chloride to sodium sulfate is not larger than  $3:5$ . Chloride ions have preferential mobility when the mass concentration ratio of initial sodium chloride to sodium sulfate is not less than  $2:5:1$ , while sulfate ions have preferential mobility when the mass concentration ratio of initial sodium chloride to sodium sulfate is  $1:5$ .

**Key words:** electro dialysis; high-salinity wastewater; monovalent ions; divalent ions; selectivity

电渗析(ED)是在外加直流电场的驱动下,利用离子交换膜的选择透过性实现溶液的淡化、浓缩、精制或纯化,已被广泛应用于海水淡化、化工物料分离、有价值物质回收、含盐废水浓缩等领域<sup>[1-3]</sup>。近年来,随着环保压力的增大以及国家政策的日益严格,电渗析浓缩技术在煤化工浓盐水电渗析处理工程中的应用越来越多<sup>[4-6]</sup>。该技术普遍用于煤化工膜浓缩车间经过软化除硅、除COD等预处理的反渗透浓水的深度浓缩<sup>[7]</sup>。在煤化工废水中,电渗析系统进水的主要阳离子为 $\text{Na}^+$ ,阴离子为 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。在电渗析浓缩过程中, $\text{SO}_4^{2-}$ 的存在会导致目标产物NaCl纯度降低。如何实现目标离子的优先迁移是电渗析技术中极为重要的一部分,提高目标产物的浓度、减少杂质离子的含量也是电渗析浓缩在煤化工浓盐水电渗析浓缩实际应用中的关键。

为此,笔者考察了煤化工浓盐水电渗析浓缩过程中一、二价离子选择性规律,比较了不同一、二价

离子对比对浓缩效果的影响,以期电渗析技术在煤化工废水零排放中的应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

电渗析实验装置由电渗析膜堆、浓缩室、脱盐室、极室和对应的循环泵组成,如图1所示。其中电渗析膜堆配有20个膜对,每个膜对包含1张阴离子

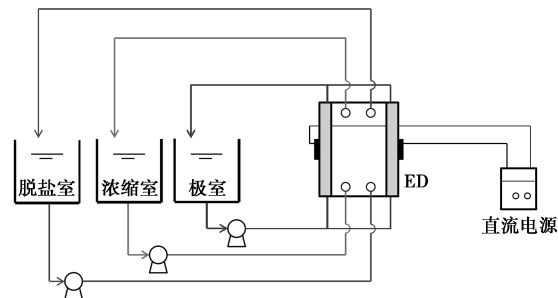


图1 电渗析装置图

收稿日期:2023-01-05;修回日期:2023-04-07

作者简介:杨雪(1992-),女,硕士,工程师,研究方向为工业废水零排放技术,通讯联系人,010-57337245,15201342475@163.com

交换膜、1 张阳离子交换膜、1 个脱盐室和 1 个浓缩室。膜片尺寸为 160 mm×280 mm,有效膜面积为 2.1 dm<sup>2</sup>。

## 1.2 材料及试剂

实验使用的膜为商业均相离子交换膜,其主要性质如表 1 所示。

表 1 离子交换膜的主要性质

膜类型	阳离子交换膜 (ASTOM CMX)	阴离子交换膜 (ASTOM AMX)
功能基团	季铵基	磺酸基
厚度/mm	0.17	0.14
离子交换容量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	1.8	2.2
膜电阻/(Ω·cm <sup>-2</sup> )	3	2.4
含水率/%	10~15	15~20
破裂强度/MPa	≥0.4	≥0.25

实验用的溶液均采用去离子水(电导率≥18.25 MΩ·cm)配制。脱盐液和浓缩液均采用同一种分析纯的 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合溶液,极液采用分析纯的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,浓度为 0.5 mol/L。

## 1.3 分析测试方法

按照 GB/T 14642—2009 标准中阴离子的测试方法,使用离子色谱测定混合溶液中阴离子(Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的浓度。测试前先用 30 mmol/L 淋洗液以 1.0 mL/min 的流速冲洗仪器 15 min,然后开始进样,进样量为 25 μL,温度为 30℃。在分析测试前使用去离子水对样品进行稀释。

迁移数  $t_i$  是通过膜迁移的离子当量百分数,它表征了膜对反离子的选择透过性能,计算公式见式(1)<sup>[8]</sup>:

$$t_i = (|z| j_i) / \left( \sum_i |z| j_i \right) \quad (1)$$

式中: $t_i$  为迁移数; $z$  为离子价态; $j_i$  为离子通量, mol/(cm<sup>2</sup>·s)。

一价和二价阴离子(Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的选择透过系数  $P_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$  表征了膜对同种电荷不同价离子间的选择透过能力,计算公式见式(2)<sup>[9-11]</sup>:

$$P_{Cl^-}^{SO_4^{2-}} = (t_{SO_4^{2-}}/t_{Cl^-}) / (c_{SO_4^{2-}}^{d,0}/c_{Cl^-}^{d,0}) \quad (2)$$

式中: $P_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$  为选择透过系数; $t_i$  为离子  $i$  在膜中的迁移数; $c_i^{d,0}$  为脱盐室中离子的初始质量浓度,mg/L。

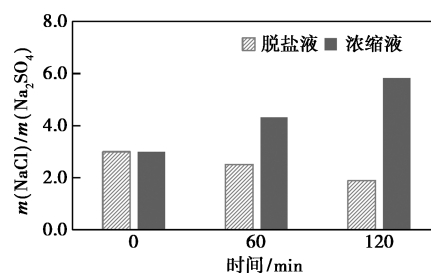
当  $P_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$  为 1 时,表明选取的两种一、二价离子间迁移无优先性;当  $P_{Cl^-}^{SO_4^{2-}} < 1$  时,目标离子(Cl<sup>-</sup>)具

有优先迁移性;反之,当  $P_{Cl^-}^{SO_4^{2-}} > 1$  时,表明目标离子(Cl<sup>-</sup>)不具备优先迁移性。

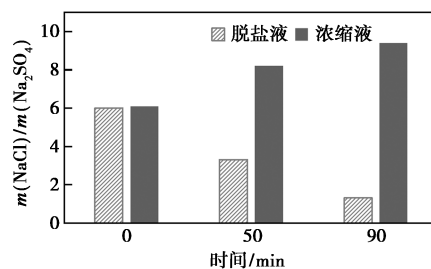
## 2 结果与讨论

### 2.1 电渗析过程中的物料迁移

以高盐浓度(总含盐量为 7%)、初始 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量比分别为 3:1 和 6:1 的混合浓盐水在 28.6 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度条件下进行电渗析实验,不同初始质量比下 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的迁移随时间的变化趋势如图 2 所示。对于 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的迁移,均存在着脱盐液的迁移量为负、浓缩液的迁移量为正的现象,表明离子的迁移方向均是从脱盐液到浓缩液。随着浓缩过程的进行,脱盐液中 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量比逐渐下降,浓缩液中则相应上升,这说明在 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混盐溶液的电渗析过程中,NaCl 的迁移速率要明显高于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,从结果上呈现出了明显的分盐效果。图 2(b) 中所示的浓缩终点浓水总含盐量已达到 18%,其中 NaCl 的质量分数为 16%,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量分数仅有 1.7%。



(a) 初始 NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量比为 3:1



(b) 初始 NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量比为 6:1

图 2 总含盐量 7% 体系下的物料迁移

综合考虑,在对此类初始 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量比不同的浓盐水进行电渗析处理时,可以利用电渗析来实现一价盐和二价盐的分盐,通过多段式电渗析的设计来代替纳滤系统,一步实现浓盐水的分盐与浓缩。

相应地,以低盐浓度(总含盐量为 5%),初始 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量比分别为 3:5、2:5 和 1:5 的

混合浓盐水在  $28.6 \text{ mA/cm}^2$  电流密度条件下进行电渗析实验,不同初始质量比下  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的迁移随时间的变化趋势如图 3 所示。与高盐浓度情景类似,离子的迁移方向均是从脱盐液到浓缩液,且随着电渗析过程的进行,脱盐液中  $\text{NaCl}$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的质量比逐渐下降。但在低盐体系下,当达到一定时间后,脱盐液中几乎完全检测不出  $\text{NaCl}$ 。这表明电渗析过程实现了  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的完全分离,脱盐液中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  虽部分被脱除,但仍得到了纯化。经计算,将  $\text{NaCl}$  完全脱除后, $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的损失小于 25%。

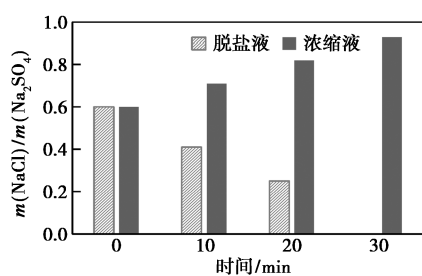
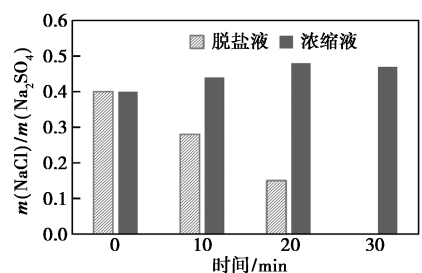
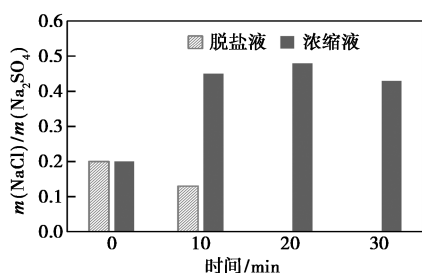
(a) 初始  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比为 3:5(b) 初始  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比为 2:5(c) 初始  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比为 1:5

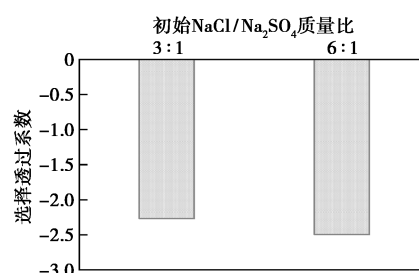
图 3 总含盐量 5% 体系下的物料迁移

综合考虑,在对此类初始  $\text{NaCl}$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比不同的浓盐水进行电渗析处理时,可以设计将电渗析系统与低温冻结结晶系统串联,从而实现  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶产物的回收与  $\text{NaCl}$  的浓缩。

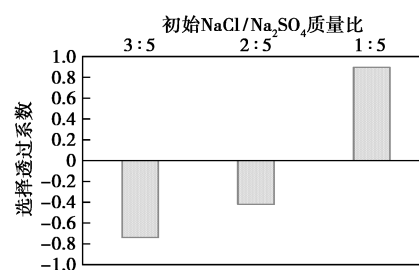
## 2.2 离子初始浓度对一、二价离子选择性的影响

在实际电渗析浓缩过程中,待处理水体通常具有不同的盐度,因此考察不同初始  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比对选择透过系数的影响至关重要。对不同初

始  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比下的选择透过系数进行计算,结果如图 4 所示。当初始  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比  $\geq 2:5$  时, $\text{Cl}^-$  具有优先迁移性,且初始  $\text{NaCl}$  所占的比例越高, $\text{Cl}^-$  的优先迁移性越明显。当初始  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比为 1:5 时, $\text{Cl}^-$  不再具有优先迁移性,而  $\text{SO}_4^{2-}$  开始具有优先迁移性。



(a) 总含盐量 7%



(b) 总含盐量 5%

图 4  $P_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}}$  随离子初始浓度的变化

根据 Jones 和 Dole 通过拟合电解质水溶液粘度与电解质浓度的关系提出的离子黏度 B 系数 ( $B_h$ )<sup>[12]</sup>,从理论上预测  $B_h$  为正值的阴离子水合能力强,而  $B_h$  为负值的阴离子水合能力弱。 $\text{Cl}^-$  的  $B_h$  值为  $-0.005$ , $\text{SO}_4^{2-}$  的  $B_h$  值为  $0.206$ ,因此  $\text{SO}_4^{2-}$  的水合能力更强。在这种情况下, $\text{Cl}^-$  粒径较小,水合能力较弱,其较弱的离子-水相互作用易被离子-膜相互作用破坏<sup>[13]</sup>,因此  $\text{Cl}^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  相比具有更快的迁移速度,从而使得  $\text{Cl}^-$  迁移数在初始  $\text{NaCl}$  浓度低于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度时仍然占据优势。

在实际煤化工浓盐水电渗析浓缩过程中,为了实现  $\text{NaCl}$  的浓缩,可以通过调控初始  $\text{NaCl}$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的比例,使得初始  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量比  $\geq 2:5$ ,从而实现  $\text{Cl}^-$  的优先迁移,提高  $\text{NaCl}$  的浓度并减少杂质离子的含量。

## 3 结论

利用实验室电渗析系统,研究了高盐浓度下,不同初始离子质量比下物料的迁移规律及其对一、二价离子选择性的影响。

(1) 当初始 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量比  $\geq 3:1$  时, 电渗析在浓缩过程中表现出明显的分盐效果。而当初始 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量比  $\leq 3:5$  时, 电渗析在浓缩过程中脱盐液侧可以实现 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的纯化。

(2) 当初始 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量比  $\geq 2:5$  时, Cl<sup>-</sup> 具有优先迁移性, 且初始 NaCl 所占的比例越高, Cl<sup>-</sup> 的优先迁移性越明显。当初始 NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量比为 1:5 时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 开始具有优先迁移性。

综上, 在电渗析系统工艺设计时, 可以根据待处理浓盐水中 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的比例来进行不同的工艺设计, 从而实现浓盐水的分盐与浓缩或 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 结晶产物的回收与 NaCl 的浓缩, 也可以通过调整待处理浓盐水中初始离子比例, 在电渗析操作中获得更好的选择透过性。

### 参考文献

- [1] 孙剑宇, 杨雪. 浓盐水极限浓缩时的电渗析过程水迁移现象研究[J]. 水处理技术, 2021, 47(11): 122-125.
- [2] 吴雅琴, 杨波, 张高旗, 等. 膜集成技术在高盐废水资源化工程中的应用[J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 131-134.
- [3] 王亚敏, 刘杰, 袁俊生. 海水淡化副产浓海水资源化利用制备 NaCl[J]. 水处理技术, 2020, 46(5): 60-64.
- [4] 张海珍, 丁浩, 许振良. 面向盐湖卤水和海水的锂资源膜法提锂

现状与进展[J]. 水处理技术, 2017, 43(12): 1-7.

- [5] Mohammadi R, Tang W, Sillanpää M. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electro dialysis[J]. Desalination, 2021, 498: 114626.
- [6] 田秉晖, 刘芷源, 李昱含. 基于“趋零排放”的高盐废水电渗析浓缩技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2394-2405.
- [7] 章晨林, 张新妙, 郭智, 等. 电渗析法处理含盐废水的进展[J]. 现代化工, 2016, 36(7): 13-16.
- [8] 董婷. 电流密度与离子浓度影响下电渗析中选择性分离单价/二价阳离子的过程解析与优化[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- [9] 徐铜文, 黄川徽. 离子交换膜的制备与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 45-46.
- [10] Sata T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electro dialysis-effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 167: 1-31.
- [11] Sata T, Sata T, Yang W. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 206: 31-60.
- [12] Tao Q, Huang S, Li X, et al. Counterion-dictated self-cleaning behavior of polycation coating upon water action: Macroscopic dissection of hydration of anions[J]. Chem Int Ed, 2020, 59: 14466.
- [13] Dong T, Yao J, Wang Y, et al. On the permselectivity of di- and mono-valent cations: Influence of applied current density and ionic species concentration[J]. Desalination, 2020, 488: 114521. ■

(上接第 190 页)

### 参考文献

- [1] 刘炯天. 关于我国煤炭能源低碳发展的思考[J]. 中国矿业大学学报(社会科学版), 2011, 13(1): 5-12.
- [2] Coughlin R W, Farooque M. Hydrogen production from coal water and electrons[J]. Nature, 1979, 279: 301-303.
- [3] Li D, Bao Y, Wang Y, et al. Multiple-experimental investigation on the physicochemical structures alternation during coal biogasification[J]. Fuel, 2023, 339: 127433.
- [4] Tong Y, Yue T, Gao J, et al. Partitioning and emission characteristics of Hg, Cr, Pb, and As among air pollution control devices in Chinese coal-fired industrial boilers[J]. Energy Fuels, 2020, 34: 7067-7075.
- [5] 熊明金, 黄叶钿, 符剑刚, 等. 高硫煤深度浮选联合化学氧化脱灰脱硫提质研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 64-71.
- [6] 范乐珍, 唐佩瑶, 李钰涵, 等. 阴离子对铁盐氧化脱除煤中硫的影响[J]. 现代化工, 2022, 42(6): 153-155+161.

- [7] 武伟, 刘晋芳, 宋璇, 等. NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 体系脱除煤中硫的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(S1): 195-199.
- [8] 王瑞, 刘自勇, 王琪, 等. CO<sub>2</sub> 辅助好氧菌煤炭脱硫工艺的试验[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 526-533.
- [9] 金权, 李梅, 孙功成, 等. 超声辅助 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>COOH 脱除宁东煤中硫分和灰分研究[J]. 煤炭转化, 2020, 43(1): 72-80.
- [10] 张鸿波, 李永盛, 宁婷婷, 等. 酸性条件下煤电化学脱硫实验研究[J]. 黑龙江科技大学学报, 2014, 24(1): 58-62.
- [11] 桂夏辉, 刘炯天, 陶秀祥, 等. 难浮煤泥浮选速率试验研究[J]. 煤炭学报, 2011, (11): 1895-1900.
- [12] 李艳红, 訾昌毓, 常丽萍, 等. 低阶煤中含氧官能团的测定[J]. 煤炭技术, 2018, 37(9): 366-369.
- [13] 朱学栋, 朱子彬, 韩崇家, 等. 煤中含氧官能团的红外光谱定量分析[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(4): 335-339.
- [14] 缪宇龙, 姚楠, 李小年. 煤官能团的表征方法概述[J]. 浙江化工, 2015, 46(1): 43-48.
- [15] 王海燕. 不同处置方式煤表面化学结构的傅里叶红外光谱分析[J]. 煤矿安全, 2017, 48(8): 177-181. ■