

电渗析法处理含盐废水的进展

章晨林,张新妙,郭 智,栾金义*

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所,北京 100013)

摘要:分析了电渗析法处理含盐废水的优势,对其原理进行了概述,综述了电渗析法在含盐废水处理领域的研究进展。提出应通过调整操作参数、优化流程、提高膜性能等手段提高废水浓缩倍数,并对电渗析法处理含盐废水的前景进行了展望。

关键词:电渗析;含盐废水;零排放;废水减量化

中图分类号:X703.1;P747+.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0013-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.004

Research progress of the electro-dialysis in treatment of saline wastewater

ZHANG Chen-lin, ZHANG Xin-miao, GUO Zhi, LUAN Jin-yi*

(Environment Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: The advantages of treating saline wastewater by electrodialysis are analyzed. The principles of this technique and the research process in treatment of saline wastewater by electrodialysis are reviewed. The recent development of electrodialysis is highlighted. In this paper, it is suggested that the adjustment of the operation parameters, processes optimization and improvement of membrane performance/characteristics can be applied to improve the concentrating ratio of electrodialysis. In the end, the prospects of electrodialysis in treatment of saline wastewater are also proposed.

Key words: electrodialysis; saline wastewater; zero liquid discharge; minimization of wastewater

在水资源匮乏的大环境下,含盐废水的处理已成为一个不可忽视的问题。由于缺乏成熟、经济的处理技术,大多数含盐废水采取稀释外排的手段处理。尽管废水达标排放,但稀释并不减少污染物的排放总量,且浪费大量的淡水与盐类资源。与国外“零排放”或“趋零排放”技术相比,国内存在较大的差距。开发经济高效的含盐废水处理工艺,已经成为国内水资源可持续利用的关键问题。

国际上将废水“零排放”定义为液体零排放(zero liquid discharge),即工艺废水经过适当的技术处理后回用,不向环境排放任何液态废弃物,废水中的污染物以固态形式排放^[1]。“零排放”技术的关键在于含盐废水的浓缩减量,目前主要有蒸发、膜蒸馏、正渗透和电渗析等技术。蒸发法技术成熟,但是能耗过高,设备投资大,在没有可利用的稳定余热时成本高昂。膜蒸馏操作简单、出水水质好,但能耗较高且膜的稳定性有待提高。从理论上讲,正渗透是最理想的技术手段,但正渗透膜与汲取液的性能制约着实际应用。而电渗析,与蒸发相比设备投资更少,与膜蒸馏相比能耗更低,与正渗透相比技术更成

熟,倒极的运行模式解决了膜结垢的问题,使含盐废水可以被浓缩到更高浓度。基于投资、能耗、技术成熟程度与浓缩程度的综合考虑,电渗析是含盐废水减量化的较优选择。

1 电渗析原理

电渗析是一种利用直流电场和选择性离子交换膜实现将电解质组分从溶液中分离的电化学分离过程,其关键是离子交换膜。离子交换膜是具有选择透过性的膜状功能高分子电解质。离子交换膜通常包含可移动的反离子、固定基团和高分子骨架3部分。以阳离子交换膜为例,其骨架上接有带负电的固定基团,溶液中的阳离子被吸引而阴离子被排斥,从而表现出阳离子的选择透过性。

电渗析的工作原理如图1^[2]所示。在电极之间,间隔排列阴、阳离子交换膜,相邻的离子交换膜之间用带有流道的隔板隔开,形成相互独立的隔室。在直流电场的作用下,溶液中的离子发生定向迁移,在迁移过程中,阴离子可以通过阴离子交换膜而被阳离子交换膜所阻挡,阳离子可以通过阳离子交换

收稿日期:2015-12-08

基金项目:中石化项目(15-14ZS0409)

作者简介:章晨林(1992-),男,硕士生;栾金义(1963-),男,教授级高级工程师,主要研究方向为“三废”治理技术的开发与工业应用研究,通讯联系人,010-59202228,luanjy.bjhy@sinopec.com。

膜而被阴离子交换膜阻挡。在电场和离子交换膜的联合作用下,溶液中的盐会不断迁移,形成交替的淡室和浓室。

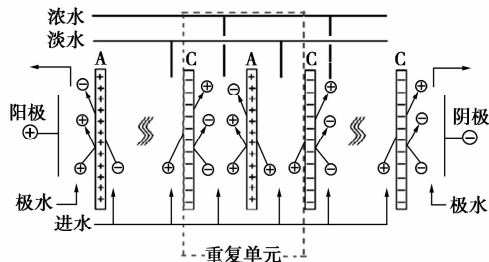


图1 电渗析原理说明示意图

2 电渗析处理含盐废水的应用研究

含盐废水“零排放”的难点在于废水减量。蒸发法固然技术成熟且已有工程案例,但是能耗高且设备投资大,使得零排放系统整体成本偏高。而电渗析法可在不发生相变的情况下实现盐水的浓缩,具有预处理要求低、能耗低以及操作简单、设备占地面积小等优点,在含盐废水的减量上有着独特的优势。

2.1 海水浓缩

海水是一种典型的高盐水体,研究海水浓缩对于含盐废水“零排放”有着重要的借鉴意义。在海水浓缩领域,电渗析技术已经十分成熟。

日本早已实现电渗析浓缩海水制盐的工业化^[3],在制盐过程中利用电渗析可将原海水浓缩至185~200 g/L,每吨盐能耗为185~220 kWh。日本Tokuyama公司生产的TSX-200型电渗析器可将海水浓缩至200 g/L左右,每吨NaCl耗能仅155 kWh^[2]。

其他学者也对电渗析法浓缩盐水进行了深入的研究。Mohammadi等^[4]设计并搭建了小型电渗析器用于盐水浓缩,研究了流率、电压和浓度对浓缩效果的影响。Monhtada等^[5]利用Taguchi方法设计盐水浓缩实验,研究温度、电压、流率和原料液浓度对浓缩效果的影响,优化了工艺条件。张影等^[6]以含盐量70 g/L的盐水为原料,进行盐水浓缩的间歇循环电渗析实验,实验结果表明,流量250 L/h、浓淡室流量比2:3、电压19 V、温度30℃为最佳操作条件,在此条件下盐水可被浓缩至177.63 g/L,每吨盐能耗为171.71 kWh。Emmanuel等^[7]以反渗透浓水为研究对象进行了电渗析浓缩实验,实验结果表明,电渗析器可以将0.2%~2%的盐水浓缩到20%左右,盐水的能耗为1.5~7.1 kWh/m³,远低于蒸发浓缩能耗(25 kWh/m³)。

2.2 含盐废水处理

2.2.1 含硫酸钙的废水

硫酸钙结垢是含盐废水处理过程中经常遇到的棘手问题,易造成管路堵塞、设备腐蚀等不良后果。早期,国外有学者探索过电渗析法处理废水中的硫酸钙,采用倒极电渗析操作模式,可将CaSO₄浓缩至饱和浓度的175%,设备可长期稳定运行。Marian等^[8]调整了电渗析器内隔板的厚度,在不添加阻垢剂的情况下将CaSO₄浓缩至饱和浓度的300%,每隔17 min倒极一次。随后该课题组结合CaSO₄的成核动力学^[9],优化了废水在电渗析器内的停留时间,在不添加阻垢剂的情况下将CaSO₄浓缩至饱和浓度的330%左右,倒极时间为17~30 min;进一步优化操作条件后^[10],CaSO₄可被浓缩至饱和浓度的368%,可有效去除废水中80%的钙离子和60%的硫酸根离子。

2.2.2 含重金属盐的废水

电解、电镀行业会产生大量含重金属盐的废水,常规处理方法操作烦琐且成本高昂。反渗透法固然效果不错,但是重金属离子对反渗透膜的损伤较大,难以长期稳定运行。而电渗析法则特别适合处理这类高离子浓度、低有机物浓度的废水。

Konstantinos^[11]对含镍电镀废水进行了电渗析浓缩实验,实验采用含NiSO₄ 210.4 mg/L、NiCl₂ 83 mg/L的实验室配水模拟废水,结果表明,在电流密度为10~20 A/m条件下,Ni²⁺含量为100 mg/L的废水可在35 min内被浓缩至800 mg/L。Tatiane等^[12]则搭建了小试规模的电渗析装置,对实际的含镍电镀废水进行实验研究,基于实验结果,以Ni²⁺衡算整体能耗为90 mg/(L·A·cm²),即每从含镍电镀废水中回收1 kg NiSO₄·6H₂O消耗电能0.7 kWh。

Peng等^[13]搭建了小试规模的电渗析-电解联用装置处理含铜电镀废水,装置中的电渗析部分在60 V电压下可将含铜50 mg/L的废水浓缩至450 mg/L左右,淡室出水质量浓度仅为0.46 mg/L。

邓永光等^[14]对含铬的电解锰废水进行电渗析浓缩实验,通过实验确定了极限电流密度,探索了工艺参数对出水水质的影响。实验结果表明,采用浓水循环工艺时,淡水产率可达80%,满足回用要求,浓室中总铬、锰分别被浓缩至4 285、5 672 mg/L,便于后续处理。

Ahmed等^[15]采用电渗析法处理含铅废水,实验结果表明,含Pb²⁺ 600 mg/L的废水可被浓缩到2 600~3 000 mg/L,淡室出水质量浓度在15 mg/L

左右。该课题组又研究了 pH 对处理能耗的影响^[16],发现当 pH 调整为 3~5、操作电压为 10 V 时,能耗为 0.25 kWh/L,远低于其他处理手段^[17-18]。

包申旭等^[19]使用循环式电渗析器处理石煤提钒产生的高盐度、富含重金属的酸性含钒废水。实验结果表明,当操作电压为 55 V 时,平均脱盐速率为 19.84 mg/(L·s),约为 25 V 时的 3 倍;55 V 时单位能耗为 24.6 kWh/m³,约为 25 V 时的 2 倍;最终含盐量为 30 g/L 的原水被浓缩至 132.8 g/L,淡水产率为 78%,可以满足回用要求。

Chen 等^[20]在实验室条件下探索了两级电渗析法处理含铬废水的效果。第一级调节进水 pH 为 2.20,此时废水中的铬以 HCrO₄⁻ 的形式存在,电流密度为 10 mA/cm² 时,经过 180 min 的电渗析过程,质量浓度为 400 mg/L(以 Cr⁶⁺ 计,下同)的废水被浓缩到 555 mg/L,当操作电流提高到 30 mA/cm² 时,废水可被浓缩到 752 mg/L。第二级则将 pH 调为 8.5,此时铬以 CrO₄²⁻ 的形式存在,可用利用一价离子交换膜,在电渗析过程中实现铬与其他一价离子杂质(主要为 Na⁺、Cl⁻ 和 NH₂SO₃⁻) 的分离,分离效率在 45% 左右。

2.2.3 含有机弱电解质的含盐废水

部分含有机弱电解质的含盐废水也可用电渗析法处理。

庞洁等^[21]提出了电渗析法处理含酚废水的处理工艺,通过向苯酚溶液中加入碱将其转化为苯酚钠,然后用异相离子交换膜电渗析法进行脱除。实验结果表明,该法可行且具有较好的效果。当实验条件为操作电压 26 V,淡室中加入苯酚与氢氧化钠的摩尔比为 1:5,淡室与浓室流量均为 40~50 L/h 时,初始质量浓度为 1 000 mg/L 的苯酚废水在实验运行 120 min 后苯酚去除率达到了 97.3%。

李碧柳^[22]探索了电渗析法处理苯胺废水的工艺参数,研究表明,通过加入盐酸将苯胺转化为盐酸苯胺后,电渗析法处理效果显著,淡室苯胺溶液可以达标排放。最优操作条件为苯胺与盐酸的摩尔比 1:5,操作电压 32 V,流量 60 L/h,在此条件下可将初始质量浓度为 337 mg/L 的盐酸苯胺溶液浓缩至 29 944 mg/L,能耗仅为 0.71 kWh/m³。

2.2.4 含其他盐类的废水

硝酸铵的生产会产生含有硝酸铵和氨的冷凝液,若直接排放不仅浪费资源而且会引起水体富营养化,目前工业对高浓度的无机氨氮废水尚无有效处理方法。唐艳等^[23]研究了电渗析法处理氨氮废

水,证明了其可行性的同时并提出了相关工艺参数。实验结果表明,在电压 55 V,进水流量 24 L/h,初始氨氮质量浓度为 534.59 mg/L 的废水可被浓缩到 2 700 mg/L,而淡水质量浓度仅 13 mg/L,达到排放标准,可以满足回用要求。

Luciano 等^[24]在实验室条件下使用电渗析处理含镉的氰化物废水。实验采用 1 个 5 隔室的电渗析器,废水含 1 000.36 mg/L 的 Cd²⁺ 和 2 106 mg/L 的 CN⁻,其中镉以 Cd(CN)₄²⁻ 的形式存在。在电流密度为 20 mA/cm² 时,经过 240 min 的电渗析操作,86% 的 Cd(CN)₄²⁻ 和 95% 的 CN⁻ 被富集。在试验过程中,随着废水的 pH 上升和 CN⁻ 的减少,将会生成不溶性的 Cd(OH)₂,沉淀在离子交换膜的表面,影响电渗析器的性能。

彭超等^[25]采用电渗析法处理 NaBr 废水溶液,实验结果表明,16 g/L 的 NaBr 溶液可被浓缩至 150 g/L,通过蒸发结晶实现盐的回收,淡水则被脱盐至 120 mg/L,达到排放标准,可以直接排放或作为工业循环水回用。

3 展望

随着国内环保要求的不断提高,如何高效节能地处理含盐废水已经成为制约废水“零排放”关键问题之一。在含盐废水的处理上,国内仍然处于试验摸索阶段,已有的“零排放”工程大多借鉴或直接采用国外的处理系统,主要以蒸发结晶工艺为核心。尽管现有处理系统技术成熟,但是存在设备投资高、能耗大等不足,实际运用受到极大的限制。电渗析是一项代替蒸发实现含盐废水减量化的手段,很好地弥补了蒸发工艺的不足,可以有效降低结晶器的负荷与整体系统的能耗,是实现含盐废水“零排放”的新途径。

未来电渗析的探索应该着重于提高浓缩倍数、降低能耗和提高离子交换膜的性能。提高浓缩倍数与降低能耗可通过提高预处理要求、调整操作参数、优化装置运行条件实现,降低膜面结垢是其关注的重点;也可通过与其他分离手段如超滤、纳滤和反渗透等相耦合,实现整体流程的优化。提高离子交换膜的性能则可通过膜的改性实现,主要关注离子交换膜的抗污染性、电阻与离子选择性等性能。

尽管电渗析已在浓缩海水与含盐废水处理等领域有着广泛研究应用,但大多停留在实验室阶段或中试阶段,工程案例不多,值得开展进一步的研究工作。

参考文献

- [1] Dani Jennifer Barrington, Goen Ho. Towards zero liquid discharge: The use of water auditing to identify water conservation measures [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 66(1): 571-576.
- [2] Heiner Strathmann. Electrodialysis, a mature technology with multitude of new applications [J]. *Desalination*, 2010, 264: 268-288.
- [3] 张维润, 樊雄. 集成膜工艺海水淡化与浓海水综合利用 [J]. *水处理技术*, 2007, 33(2): 1-3.
- [4] Toraj Mohammadi, Anita Kaviani. Water shortage and seawater desalination by electrodialysis [J]. *Desalination*, 2003, 158(1): 267-270.
- [5] Monhtada Sadrzadeh, Toraj Mohammadi. Sea water desalination using electrodialysis [J]. *Desalination*, 2008, 221(1): 440-447.
- [6] 张影, 马学虎, 兰忠, 等. 电渗析浓缩模拟浓盐水工艺的实验研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2014, 28(5): 951-956.
- [7] Emmanuel Korngold, Luda Aronov, Naphtali Daltrophe. Electrodialysis of brine solution discharged from an RO plant [J]. *Desalination*, 2009, 242: 215-227.
- [8] Marian Turek, Piotr Dydo. Electrodialysis reversal of calcium sulphate and calcium carbonate supersaturated solution [J]. *Desalination*, 2003, 158(1/2/3): 91-94.
- [9] Marian Turek, Piotr Dydo, Joanna Was. Electrodialysis reversal in high CaSO₄ supersaturation mode [J]. *Desalination*, 2006, 198(1/2/3): 288-294.
- [10] Marian Turek, Piotr Dydo, Joanna Was. High efficiency electrodialysis reversal of concentrated calcium sulfate and calcium carbonate solutions [J]. *Desalination*, 2007, 205(1/2/3): 62-66.
- [11] Konstantinos Dermentzis. Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/2/3): 647-652.
- [12] Tatiane Benvenuti, Renan Silvano Krapf, Marco Antonio Siqueira Rodrigues, et al. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 129: 106-112.
- [13] Peng Changsheng, Liu Yanyan, Bi Jingjing, et al. Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(3): 814-820.
- [14] 邓永光, 叶恒朋, 黎贵亮, 等. 电渗析法处理含铬废水的研究 [J]. *工业安全与环保*, 2013, 39(1): 35-37.
- [15] Ahmed Abou-Shady, Changsheng Peng, Jingjing Bi, et al. Recovery of Pb(II) and removal of NO₃⁻ from aqueous solutions using integrated electrodialysis, electrolysis, and adsorption process [J]. *Desalination*, 2012, 286: 304-315.
- [16] Ahmed Abou-Shady, Changsheng Peng, Juan Almeria O, et al. Effect of pH on separation of Pb(II) and NO₃⁻ from aqueous solutions using electrodialysis [J]. *Desalination*, 2012, 285: 46-53.
- [17] Nalan Kabay, Hafize Kahveci, Ozgur Ipek, et al. Separation of monovalent and divalent ions from ternary mixtures by electrodialysis [J]. *Desalination*, 2006, 198: 74-83.
- [18] Nalan Kabay, Ozgur Ipek, Hafize Kahveci, et al. Effect of salt combination on separation of monovalent and divalent salts by electrodialysis [J]. *Desalination*, 2006, 198: 84-91.
- [19] 包申旭, 张一敏, 刘涛, 等. 电渗析处理石煤提钒废水 [J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(7): 1440-1445.
- [20] Chen Shiao-Shing, Li Chi-Wang, Hsua Hong-Der, et al. Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1075-1080.
- [21] 庞洁, 孟洪, 陆颖舟, 等. 异相膜电渗析法处理苯酚废水 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2010, 37(5): 15-30.
- [22] 李碧柳. 电渗析法处理苯胺废水 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [23] 唐艳, 凌云. 氨氮废水的电渗析处理研究 [J]. *中国资源综合利用*, 2008, 26(3): 27-29.
- [24] Luciano Marder, Sulzbach Guilherme O, Andrea Moura Bernardes, et al. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis [J]. *Braz Chem Soc*, 2003, 14(4): 610-615.
- [25] 彭超, 汤建华. 电渗析法处理溴化钠废水溶液的研究 [J]. *水处理技术*, 2004, 30(1): 19-21. ■

索尔维推出 Technyl® 无卤阻燃及汽车用 Technyl® 新品

2016年6月,索尔维推出了全新 Technyl® 无卤素阻燃系列,以应对消费电子产品小型化和外观方面的挑战。这个创新型解决方案将无卤素、阻燃性、高流动性和低迁移性集于一身,还可以减少注塑成型过程中对加工设备的腐蚀。这一全新产品系列将为索尔维现有的 Technyl® '60' 无卤素阻燃材料系列注入新的活力,该系列包含从高流动性的 Technyl® Star PA6 到高性能的 Technyl® One 多个等级。采用全新配方的 Technyl® A 60SX 一个突破性特点在于能够解决由于迁移或模具排气孔堵塞而导致的制件外观问题。

首批采用这一技术的产品包含玻纤增强 25% 和 30%, 并已全部通过 UL 黄卡认证,包括 0.8 mm 厚度时的 5 VA 阻燃等级。

同期,索尔维还宣布推出针对更严苛工作环境中的汽车电子高端应用的 Technyl® 新品系列。该产品系列具有优异的热稳定性,包含非填充型和玻璃纤维增强型两类产品,可根据客户要求定制卤素含量,以适应汽车电子电气中的高敏性应用。

电子设备在汽车上的使用正飞速发展,预期每年增幅将达 12%。在这些应用中,为汽车电子定制的 Technyl® 产品展示出了卓越的特性,例如:即使长期暴露在高温环境中也能保持优秀的耐化学性和耐水解性,与此同时还能耐受高强度载荷。

Technyl® 解决方案均可通过索尔维部署在亚洲的生产基地来生产、实现。(李文婷)