

DOI:10.19479/j.2095-719x.2401040

NaCl/Na₂SO₄ 混盐溶液纳滤脱盐分质效果研究

杜永亮^{a,b}, 张光远^{a,b}, 苑宏英^{a,b,c}, 赵冲^{a,b}

(天津城建大学 a. 环境与市政工程学院; b. 天津市水质科学与技术重点实验室;
c. 基础设施防护和环境绿色生物科技国际联合研究中心, 天津 300384)

摘要:为探究纳滤技术在工业高盐废水处理中的脱盐分质效果,在实验室搭建的纳滤装置上,采用纳滤膜 VNF1-4040,研究了 NaCl 和 Na₂SO₄ 混盐溶液的脱盐分质过程,考察了在不同质量浓度比混盐进料条件下膜通量、进料质量浓度、进料温度对纳滤脱盐效果的影响. 研究表明,在所考察工况条件下,纳滤膜对 Na₂SO₄ 始终有着良好的脱除效果,截留率保持在 97.5% 以上. 对于质量比为 1:9 NaCl/Na₂SO₄ 混盐,其 Na₂SO₄ 截留率均优于相同运行条件下的其它混盐溶液. 膜通量越低,进料质量浓度和进料温度越高,NaCl 截留率越低,脱盐效果越好. 当膜通量、进料质量浓度和进料温度分别为 26 LMH、2 g/L 和 10 °C 时,Na₂SO₄ 截留率最高,分别为 98.41%、98.24% 和 98.80%. 纳滤膜对混盐溶液中 NaCl 的分质效果较好,产水中 NaCl 的质量浓度占比保持在 96% 以上.

关键词:纳滤膜; 高盐废水; NaCl/Na₂SO₄ 混盐; 脱盐分质; 负截留

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:2095-719X(2024)01-0040-05

Study on Nanofiltration Desalination and Separation for NaCl/Na₂SO₄ Mixed Salt Solutions

DU Yongliang^{a,b}, ZHANG Guangyuan^{a,b}, YUAN Hongying^{a,b,c}, ZHAO Chong^{a,b}

(a. School of Environmental and Municipal Engineering; b. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology;
c. Joint Research Centre for Protective Infrastructure Technology and Environmental Green Bioprocess, TCU,
Tianjin 300384, China)

Abstract: In order to explore the desalination and mass separation effect of nanofiltration technology in industrial high salt wastewater treatment, the nanofiltration membrane VNF1-4040 was used to study the desalination and separation process for NaCl and Na₂SO₄ mixed salt solutions. The influence of membrane flux, feed concentration and feed temperature on the desalination effect of nanofiltration with different mass concentration ratios was investigated. The results show that the nanofiltration membrane always has the better removal effect on Na₂SO₄ under the investigated conditions, and the rejection rate of Na₂SO₄ is higher than 97.5%. When the mass ratio of NaCl/Na₂SO₄ is 1:9, it gets the best rejection rate of Na₂SO₄ compared with other mass ratio in the same environmental conditions. Lower membrane flux, higher feed concentration and feed temperature can lead to the better NaCl rejection rate, which means better desalination effect. When the membrane flux, feed concentration and feed temperature are 26 LMH, 2 g/L and 10 °C, the rejection rate of Na₂SO₄ reaches its peak being 98.41%, 98.24% and 98.80%, respectively. In this experiment, nanofiltration membrane has a good separation effect on NaCl, and the proportion of NaCl concentration in the produced water remains above 96%.

Key words: nanofiltration membrane; high salt wastewater; NaCl/Na₂SO₄ mixed salt; desalination and separation; negative intercept

高盐废水通常是指总含盐量(以 NaCl 含量计)质量分数不小于 1% 的含盐废水^[1]. 其中所含可溶性无机盐离子主要有 CO₃²⁻、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺、K⁺等,

在高盐废水所含的盐分中 NaCl、Na₂SO₄ 占比通常可高达 90% 以上^[2]. 若高盐废水不经处理直接排放,将会给自然界水体和生态环境带来潜在的污染风险. 在常规

收稿日期:2022-10-14; 修订日期:2023-03-13

基金项目:国家重点研发计划“政府间国际创新合作”专项项目(2019YFE0122400); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202210792008)

作者简介:杜永亮(1985—),男,山西吕梁人,天津城建大学讲师,博士.

通讯作者:苑宏英(1974—),女,山西大同人,教授,博士,从事污水、污泥处理及资源化研究. E-mail: yuanhy_00@163.com

含盐废水零排放处理过程中,通常经过预处理、浓缩、蒸发、出盐等工序进行脱盐处理,相应会产生大量的杂盐类危险固体废物^[3].若在废水处理过程中对无机盐进行脱除和分质,不仅可以减轻废水中无机盐对水体及生态的破坏程度,还能得到多种单盐溶液,进而可实现无机盐的资源化再生利用.目前,如何将高盐废水中的无机盐成分以单盐的形式回收利用是高盐废水处理及资源化利用的一大难点.

纳滤膜的孔径和截留能力介于超滤膜和反渗透膜之间,属于压力驱动膜.受道南效应(Donnan)影响,纳滤膜对不同电荷和不同价态的离子具有不同的截留效果^[4].通常纳滤膜对SO₄²⁻的截留率可高达90%以上^[5-6],而对Cl⁻的截留率较低,甚至有时表现出负截留性^[7].以含盐废水为例(以NaCl、Na₂SO₄为主),根据纳滤膜对不同离子的选择性截留,在有效分离单价、二价离子的过程中,可以实现废水中两种盐分的脱盐和分质,为后续浓缩、结晶处理提供保障,实现盐分资源化利用,达到“零排放”效果^[8].

为了探究纳滤过程中的不同运行工况条件对一价盐和二价盐的纳滤脱盐分质效果的影响,本研究采用国产纳滤膜VNF1-4040,在实验室搭建的纳滤装置上对NaCl和Na₂SO₄混盐溶液进行脱盐分质试验.研究结果可为纳滤技术在含盐废水脱盐分质应用方面提供一定的理论指导.

1 实验部分

1.1 材料、试剂及仪器

材料:VNF1-4040型荷负电纳滤膜,时代沃顿科技有限公司,其基本参数见表1.

试剂:氯化钠、硫酸钠,分析纯,天津市科威有限公司;去离子水,实验室自制.

仪器:DDS-307型电导率仪,上海仪电科学仪器股份有限公司;ML204T型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;ICS-1500型阴离子色谱仪,美国DIONEX(戴安)公司;G7100A型毛细管电泳仪,安捷伦科技有限公司.

表1 纳滤膜性能参数

有效膜面积/m ²	测试压力/kpa	测试pH	产水回收率/%	测试温度/°C	NaCl截留率/%	MgSO ₄ 截留率/%
7.5	690	7±0.5	15	25	30-50	≥98

1.2 纳滤装置

纳滤装置的脱盐分质流程见图1.实验过程中采

用去离子水配制而成的NaCl和Na₂SO₄混盐溶液(原水)通过高压变频泵加压后输送至纳滤膜元件,在纳滤膜元件中以错流方式进行纳滤脱盐分质.纳滤装置以全循环模式运行,即通过将纳滤产水和浓水送回至原水箱,以维持进水中无机盐离子浓度的稳定.装置进水温度通过原水箱中的恒温器调节,装置膜通量通过产水阀门和浓水阀门调节.

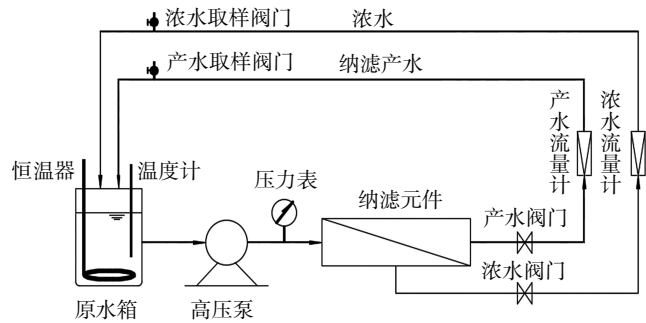


图1 纳滤装置脱盐分质流程示意

1.3 脱盐分质程度的计算

NaCl和Na₂SO₄截留率,按下式计算,即

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为NaCl和Na₂SO₄的截留率,%; C_p 为产水(透水)料液中NaCl或Na₂SO₄的质量浓度,mg/L; C_f 为进水料液中NaCl或Na₂SO₄的质量浓度,mg/L.

产水侧和浓水侧NaCl质量浓度占比,按下式计算,即

$$\omega = \frac{C_1}{C_2} \quad (2)$$

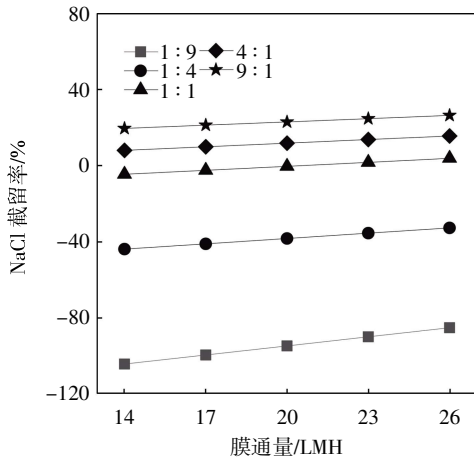
式中: ω 为产水侧和浓水侧NaCl质量浓度占比,%; C_1 为产水侧和浓水侧NaCl质量浓度,g/L; C_2 为产水侧和浓水侧NaCl和Na₂SO₄总质量浓度,g/L.

2 结果与讨论

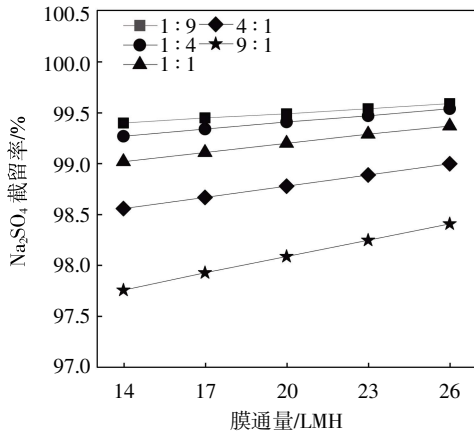
2.1 膜通量对脱盐效果的影响

当进料质量浓度为6g/L,温度为20°C,根据厂商提供数据控制回收率为18%时,在不同膜通量条件下,VNF1-4040型纳滤膜对不同质量比混盐的脱盐效果见图2.

如图2所示,随着纳滤装置膜通量的增加,VNF1-4040型纳滤膜对所考察的不同质量比混盐中NaCl和Na₂SO₄的截留率均呈升高趋势.在所考察的膜通量范围内,从图2b可以看出纳滤膜对不同质量比混盐中的中Na₂SO₄始终有着良好的脱除效果,截留率保持在97.5%以上,并且NaCl/Na₂SO₄质量比为1:9混盐的Na₂SO₄截留率均优于同一条件下其它混盐溶液.如图



(a) NaCl截留率的影响



(b) Na₂SO₄截留率的影响

图2 膜通量对不同质量比混盐中NaCl和Na₂SO₄截留率的影响

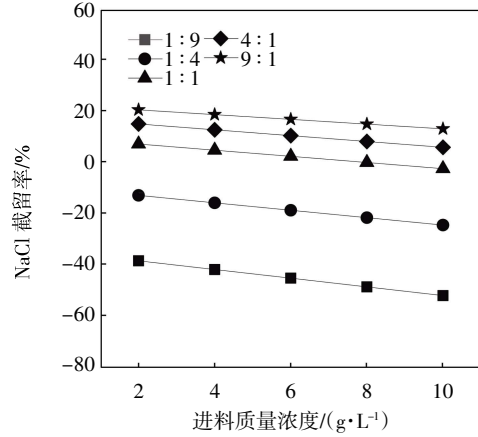
2a所示,纳滤膜对混盐中NaCl的截留率相对降低,当混盐中NaCl/Na₂SO₄质量比为1:4和1:9时,VNF1-4040型纳滤膜对NaCl表现出负截留现象(负脱盐)。这是由于纳滤膜为荷电膜,膜表面的负电基团会排斥阴离子而吸引阳离子,所以Na⁺能轻易地通过膜到达产水侧。但由于溶液遵循电荷守恒定律,携带相同电荷数的阴离子也要透过膜,此时膜对携带两个负电荷的SO₄²⁻的排斥作用大于对携带一个负电荷的Cl⁻的排斥作用,致使更多的Cl⁻透过膜与产水侧的Na⁺进行配平,此时便出现了纳滤膜对NaCl的负脱盐现象。

对于图2中的单一曲线,当进料质量浓度及盐分比例不变时,膜的透盐性能相对稳定,膜通量升高,产水侧流量增加,导致产水侧盐质量浓度降低。根据截留率计算公式可知,截留率与产水侧盐质量浓度成反比,故截留率升高。在实验过程中,膜通量升高也伴随着进水压力升高。尽管两种盐的渗透量也会随进水压力的增加而增加,但增加的幅度小于渗透水的增加幅度。因此,纳滤装置对混盐溶液中NaCl和Na₂SO₄的脱

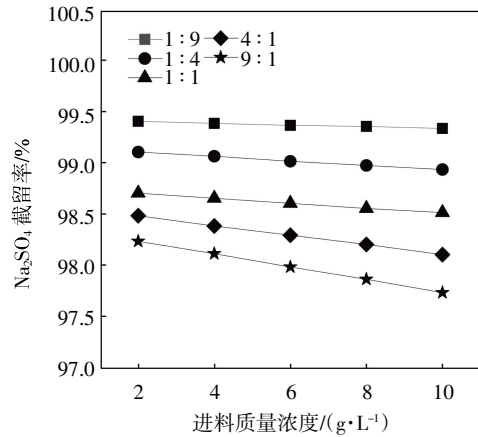
盐效果整体表现为与膜通量及压力呈正相关^[8-10]。

2.2 进料质量浓度对脱盐效果的影响

当膜通量为20 LMH,温度为20℃,根据厂商提供数据控制回收率为18%时,在不同进料质量浓度条件下,VNF1-4040型纳滤膜对不同质量比混盐的脱盐效果见图3。



(a) NaCl截留率的影响



(b) Na₂SO₄截留率的影响

图3 进料质量浓度对不同质量比混盐中NaCl和Na₂SO₄截留率的影响

VNF1-4040型纳滤膜材质主要为聚哌嗪,膜表面均带有一定负电荷,对阴离子具有一定截留作用,这种现象称之为道南效应(Donnan)^[11]。道南效应通常发生在带电溶质与膜之间,具体表现为静电吸引或静电排斥。在道南效应影响下,溶液中与膜表面电荷相同的离子通常会被纳滤膜较多截留,而与膜表面电荷相反的离子会在水溶液需保持电荷平衡(即电中性)的原因下被动过膜。在相同浓度溶液中的SO₄²⁻离子电荷数大于Cl⁻离子,电荷数越高其道南效应越强,离子截留率越高,所以SO₄²⁻截留率高于Cl⁻。由于产水侧和浓水侧溶液符合电中性,混合液中SO₄²⁻对应阳离子为Na⁺与之结合成Na₂SO₄,Cl⁻对应阳离子也为Na⁺并结合成NaCl。纳滤膜对盐分子进行脱除,Na₂SO₄截留率高于

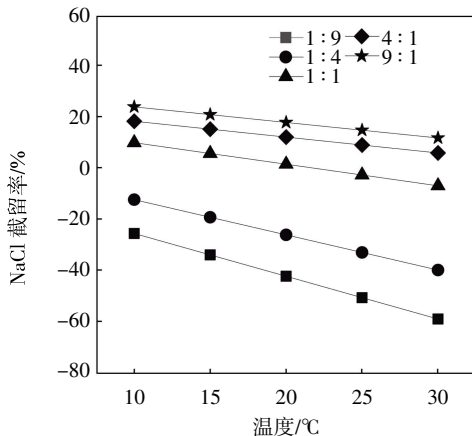
NaCl 截留率。

从图 3 可知,在相同质量比条件下,随着纳滤装置进料质量浓度的升高,纳滤膜对溶液中 NaCl 和 Na₂SO₄ 的截留率均呈下降趋势。当离子浓度增加时,由于双电层厚度的减小,膜孔的有效面积可能变大,导致盐溶液渗透增加^[12]。进料质量浓度增加必导致阳离子浓度增加,高浓度阳离子与膜表面带有负电荷结合,导致Donnan 效应逐渐降低,进而导致纳滤膜对 NaCl 和 Na₂SO₄ 截留率逐渐降低。两种纳滤膜对 NaCl 具有高渗透性,对 Na₂SO₄ 盐具有高截留率。如图 3a 所示:VNF1-4040 型纳滤膜的 NaCl 呈现出负脱盐现象,随着进水溶液中 NaCl 和 Na₂SO₄ 质量浓度的增加,Na⁺ 浓度也随之增加,纳滤膜两侧存在极大浓度差和表面道南效应,促使产水侧 Na⁺ 浓度增加,需要与之对应的 Cl⁻ 或 SO₄²⁻ 平衡电荷,以维持溶液电中性。由于纳滤膜对 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 有着不同的截留率,产水侧 Na⁺ 与相对容易透过的 Cl⁻ 结合维持溶液电中性,导致产水侧 NaCl 含盐量增多,NaCl 呈现出负截留现象^[13-15]。

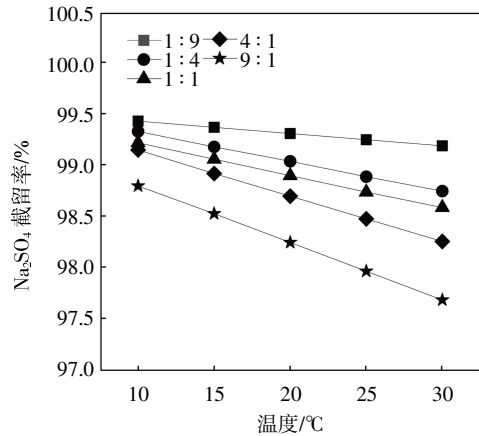
2.3 温度对脱盐效果的影响

当膜通量为 20 LMH,进料质量浓度为 6 g/L,根据厂商提供数据控制回收率为 18%时,在不同温度条件下,VNF1-4040 型纳滤膜对不同质量比混盐的脱盐效果见图 4。

从图 4 可知,在相同质量比条件下,随着进料温度的升高,纳滤膜对 NaCl 和 Na₂SO₄ 的截留率均呈下降趋势。这是因为温度升高,纳滤膜的孔径增大,使得原来未能透过的离子或分子可以透过;同时,温度升高,分子变得更加活跃,溶液的黏度降低,缔合体尺寸较小可以通过膜孔径。水和离子半径随着温度升高而减小,也可以使原来未通过的离子或分子,顺利透过孔径透到产水侧^[16-17]。膜通量不变的条件下,透过的溶质增加,产水侧质量浓度增加,透盐率升高,与之对应的截留率降低。



(a) NaCl截留率的影响



(b) Na₂SO₄截留率的影响

图 4 进料温度对不同质量比混盐中 NaCl 和 Na₂SO₄ 截留率的影响

2.4 混盐比例对脱盐分质效果的影响

当膜通量为 20 LMH,进料质量浓度为 6 g/L,温度为 20 °C,根据厂商提供数据控制回收率为 18%时,在不同质量比条件下,VNF1-4040 型纳滤膜对 NaCl 和 Na₂SO₄ 的脱盐和分质效果见图 5 和图 6。

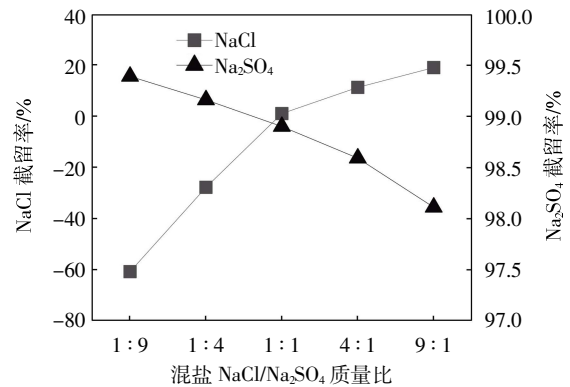


图 5 截留率随混盐质量比的变化

由图 5 可以看出,在相同工况条件下,随着进水混盐溶液中 NaCl 质量占比的升高,纳滤膜对 NaCl 的截留率呈上升趋势,且变化较为显著。纳滤膜对 Na₂SO₄ 的截留率略有下降,但截留率效果整体较高,保持在 98.1%以上。

通过分析产水侧和浓水侧料液中无机盐的质量浓度占比,由图 6 可以看出,随着进水混盐溶液中 NaCl 的质量占比的升高,产水侧料液中 NaCl 的质量浓度占比逐渐升高,浓水侧 Na₂SO₄ 的质量浓度占比逐渐降低。

VNF1-4040 型纳滤膜对混盐溶液中 NaCl 的分质效果较好,在所考察的纳滤工艺参数下,产水侧料液中 NaCl 的质量浓度占比保持在 96%以上。当混盐中 NaCl/Na₂SO₄ 质量比为 9:1 时,产水侧 NaCl 的质量浓度占比高达 99.7%。VNF1-4040 纳滤膜对混盐溶液中

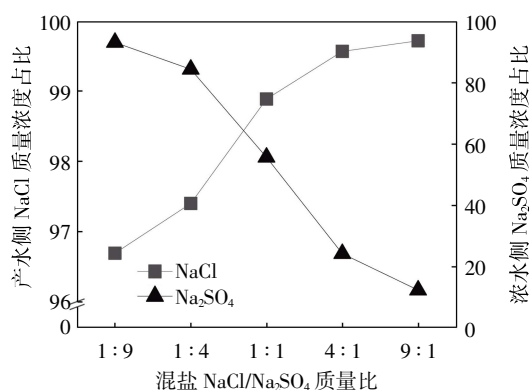


图6 质量浓度占比随混盐质量比的变化

Na_2SO_4 的分质效果受混盐 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 质量比的影响较大. 当混盐中 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 质量比为 1:4 和 1:9 时, 浓水侧 Na_2SO_4 质量浓度占比分别达到 85% 和 92%, 取得了较好的分质效果. 这是由于混盐溶液中 Na_2SO_4 的占比越高, Na^+ 的浓度越高, 促使产水侧 Na^+ 浓度增加, 并且产水侧需要大量容易透过的阴离子来维持溶液电中性, Cl^- 相对更容易透过, 导致产水侧 NaCl 含盐量增多, 呈现出负截留现象. 因此当混盐溶液中 Na_2SO_4 的占比相对较高时, 有助于负截留现象的出现. 本文所考察的纳滤装置和纳滤膜可以对混盐溶液中的一价盐和二价盐同时取得较好的分质效果.

3 结论

通过对不同比例 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混盐体系在各工况条件下的脱盐分质程度的试验与分析, 可得出如下结论.

(1) 在相同 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 质量比条件下, 随着进料质量浓度和温度的升高, VNF1-4040 型纳滤膜对 NaCl 和 Na_2SO_4 的截留率均呈现降低趋势; 随着膜通量升高, VNF1-4040 型纳滤膜对 NaCl 和 Na_2SO_4 的截留率均呈现升高趋势.

(2) VNF1-4040 型纳滤膜对混盐溶液中 NaCl 的分质效果较好, 产水侧料液中 NaCl 的质量浓度占比保持在 96% 以上. VNF1-4040 型纳滤膜对 Na_2SO_4 始终有着良好的脱除效果, 其截留率保持在 97.5% 以上. 对于质量比为 1:9 的 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混盐, 其 Na_2SO_4 截留率均优于同一条件下的其它混盐溶液.

(3) 当混盐溶液中 Na_2SO_4 的占比相对较高 ($\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 质量比为 1:4 和 1:9) 时, 纳滤装置可以对混盐溶液中的一价盐和二价盐同时取得较好的分质效果.

(4) 负截留现象的出现有助于提升 VNF1-4040 型纳滤膜对混盐溶液中 Na_2SO_4 的分质效果.

参考文献:

- [1] 王许云, 张林, 陈欢林. 膜蒸馏技术最新研究现状及进展[J]. 化工进展, 2007(2): 168-172.
- [2] 李东, 桑华俭, 李杨, 等. 高盐废水零排放结晶盐资源化工艺分析与比较[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(6): 1-5.
- [3] 伦宇龙, 周新河, 李茸, 等. 高含盐废水减量化及零排放方案初探[J]. 现代化工, 2021, 41(5): 217-221.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 徐萍, 钱晓明, 郭昌盛, 等. 用于盐湖卤水镁锂分离的纳滤技术研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(3): 410-417.
- [8] 董国祥, 朱瓌之, 李世大, 等. TiO_2 纳滤膜对重金属离子的截留性能[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(1): 58-62.
- [9] 唐元晖, 扈阳, 燕至琴, 等. 高浓度含盐草甘膦溶液的纳滤分离实验研究[J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2574-2583.
- [10] 方建慧, 姜华, 刘继全, 等. 纳滤膜在海水淡化中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2006(1): 50-54.
- [11] CHILDRESS A E, ELIMELECH M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 119(2): 253-268.
- [12] CHILDRESS A E, ELIMELECH M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(17): 3710-3716.
- [13] PÉREZ-GONZÁLEZ A, IBÁÑEZ R, GÓMEZ P, et al. Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 16-27.
- [14] 刘佳音, 盛宇星, 宁友吉, 等. 纳滤膜在废水脱盐应用中的分盐行为研究[J]. 能源化工, 2018, 39(4): 13-18.
- [15] 陈伟, 刘丹, 刘琼琼, 等. 纳滤-反渗透集成膜用于高盐废水脱盐分质的中试研究[J]. 现代化工, 2021, 41(12): 208-212.
- [16] 胥璐. 国产纳滤膜在高氟苦咸水淡化脱氟中的应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [17] 刘训东, 杨宏伟, 杨小平, 等. 纳滤膜淡化苦咸水技术现状及进展[J]. 净水技术, 2008(4): 19-21.