



马金星, 广东工业大学生态环境与资源学院副院长, 教授、博士生导师。国家优秀青年科学基金项目(海外)、广东省自然科学基金杰出青年基金项目获得者。2010年、2015年于同济大学获环境工程学士、博士学位, 2016—2020年于澳大利亚新南威尔士大学从事 Vice-Chancellor 博士后研究。主要研究方向为污水再生与安全利用保障。在《Environmental Science & Technology》《Water Research》等期刊上发表 SCI 论文 120 余篇(其中自然指数检索 42 篇), 谷歌学术总引频次 5 800 余次, 获授权国际国内发明专利 10 余项, 研究成果纳入荷兰健康、福利与体育部政策参考标准。近 3 年来, 主持国家级科研项目 4 项, 担任多本 SCI 期刊编委、青年编委, 入选澳大利亚 Top40 青年科学家(环境科学 2 名)。



移动扫码阅读

梁子誉, 谢勇冰, 吉庆华, 等. 离子膜氯碱工业中废盐资源化的应用与挑战[J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 125-133.

LIANG Ziyu, XIE Yongbing, JI Qinghua, et al. Application and challenges of recycling waste salt in the ionic membrane-based Chlor-alkali industry[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 125-133.

## 离子膜氯碱工业中废盐资源化的应用与挑战

梁子誉<sup>1</sup>, 谢勇冰<sup>2</sup>, 吉庆华<sup>3</sup>, 马金星<sup>1,\*</sup>, 曹宏斌<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学 生态环境与资源学院 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广东 广州 510006; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 3. 清华大学 环境学院 清华大学水质与水生态研究中心, 北京 100084)

**摘要:**在我国生态文明建设方针指导下,工业用水效率和重复利用率显著提升,但目前的废水排放总量仍不容忽视。工业废水零排放是实现污水资源化利用的重要途径,但处理过程中会形成废盐和高浓度废盐水。现阶段我国对于废盐的处置率低,并且几乎未进行资源化利用,已成为了制约工业废水零排放的重要瓶颈之一。以工业废盐作为原料回用于氯碱工业提供了一种新的废盐消纳渠道,但进料中含有的杂质组分多,利用废盐的离子膜氯碱工业将面临以膜污染为代表的新的挑战。系统性介绍了离子膜氯碱工业中废盐资源化原理与工艺流程,讨论了阴阳离子与溶解性有机质致离子膜污染的过程机制与表征手段,并从进料控制、膜清洗、运行工况优化等方面提出了合理的应对策略,最终对未来关于进料水质参数优选与高性能阳离子交换膜研发提出展望,以期促进工业废水零排放过程中废盐资源化技术研发与应用。

**关键词:**工业废水;零排放(ZLD);离子膜氯碱;资源化;膜污染;膜清洗

中图分类号:X781.2

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2023)02-0125-09

### Application and challenges of recycling waste salt in the ionic membrane-based Chlor-alkali industry

LIANG Ziyu<sup>1</sup>, XIE Yongbing<sup>2</sup>, JI Qinghua<sup>3</sup>, MA Jinxing<sup>1,\*</sup>, CAO Hongbin<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, School of Ecology, Environment and Resources, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Center for Water and Ecology, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Under the guidance of China's ecological civilization policy, while the utilization of industrial water has been improved, the total wastewater discharge still cannot be neglected. Therefore,

收稿日期:2022-11-29;责任编辑:金丽丽

DOI:10.20078/j.eep.20230104

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3901300);国家自然科学基金项目(52100030);广东省自然科学基金-杰出青年项目(2022B1515020053)

作者简介:梁子誉(2000—),男,广东广州人,硕士研究生,从事电化学资源化过程研究。E-mail: 920637785@qq.com

通讯作者:马金星(1987—),男,辽宁丹东人,教授,从事电化学水清洁新原理与新技术研究。E-mail: jinxing.ma@gdut.edu.cn

zero liquid discharge (ZLD) of industrial wastewater has been highlighted as an essential path to realize the utilization of waste. However, waste salt and high-concentration brine are generated during the zero liquid discharge process. The disposal of waste salt is challenging in China, and there is little progress in its utilization, which has become one of the bottlenecks restricting the ZLD process. Compared with the conventional process employing pure salt, the ionic membrane-based Chlor-alkali system using industrial waste salt would be influenced by the presence of impurity components in the feed, which may lead to new challenges such as membrane fouling. To address the limitations, this review paper will introduce the principle and process of recycling waste salt in the ionic membrane-based Chlor-alkali industry, discuss the process mechanism and characterization methods of membrane fouling caused by anions/cations and dissolved organic matter, put forward reasonable countermeasures such as feed control, membrane cleaning and process optimization, and explore future research prospects on adjustment of the feed water quality and the development of high-performance cation exchange membranes. This review aims to promote the development and application of waste salt recycling technology in the process of zero liquid discharge of industrial wastewater.

**Keywords:** Industrial wastewater; Zero liquid discharge (ZLD); Ionic membrane-based Chlor-alkali process; Utilization; Membrane fouling; Membrane cleaning

## 0 前 言

2020年,我国工业用水量达1 030.4亿 $\text{m}^3$ ,占全国总用水量的17.7%<sup>[1]</sup>,工业废水排放量为177.2亿 $\text{m}^3$ 。尽管相较于以往,我国工业废水排放管理成效显著,但目前废水排放总量仍然不容忽视。在全球气候持续变化与水资源禀赋波动的大背景下,面对日趋严峻的工业用水危机以及工业废水排放造成的环境污染问题,工业废水零排放作为实现污水资源化利用的重要路径被重点提及<sup>[2-5]</sup>。“废水零排放”是指工业废水经过重复利用后,通过深度处理技术将废液中盐类和污染物浓缩至99%以上进行处置或回收再利用,无任何废液排出工厂。过去10年间,我国在造纸和纸制品业、煤炭开采和洗选业以及纺织业等细分领域中已完成多项重要工业废水零排放实践与工程示范。如能达水务公司于2014年建成“中水回用装置”深度处理王子制纸工厂制浆废水,目前每日产出高纯度中水近4万t,为包括王子纸业在内的7家周边企业提供生产用水;2017年,中国煤科杭州研究院率先利用“预处理+膜浓缩+蒸发结晶”工艺,实现了鄂尔多斯某年产1 500万t煤矿矿井水的零排放处理,再生水品质满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)指标要求。

国内外广泛采用的工业废水零排放的技术路径包括“预处理+膜浓缩+膜分盐+蒸发结晶”工艺单元。工业废水经过一系列的处理,会形成以氯

化钠及硫酸钠为主要电解质的废盐或者高浓度废盐水。目前我国废盐年产量已经超过了2 000 t,但现阶段处理废盐的手段仍以堆放和填埋为主,处置率普遍低于20%、资源化利用规模比例极小,几乎为空白。工业废盐与废盐水的处置和资源化手段滞后,已成为了制约工业废水零排放的瓶颈之一。以肥料制造业零排放先行者灵谷化工为例,其废水回用每年可节省开支80余万元,但该项经济收益远低于其前期投入的2亿元基建成本和每年6 000万元的运维费用,亟需进一步拓展废水零排放过程中资源回用的范畴<sup>[6]</sup>。从废盐产量以及我国处置现状来看,国内废盐资源化的市场潜力巨大。以氯碱行业为例,废盐和高浓度废盐水可以当作离子膜氯碱(或称作离子膜烧碱)工业的原料<sup>[7-8]</sup>,若能通过离子膜氯碱工艺将废盐和废盐水转变为更有价值的工业产品,进一步延伸废水零排放技术链,主动填补下游工艺体系中空白,将在未来工业废水零排放市场布局中占据主动优势。

在国家与地方政府的大力推动下,我国利用工业废盐作为原料的氯碱工业规模发展迅速,目前全国约有近90万t新增产能的氯碱工业项目使用工业废盐作为生产原料。然而相较于传统氯碱工业中使用纯NaCl作为原料,分盐后的工业废盐中(以NaCl为主)仍含有少量或微量的硬度离子、重金属以及有机质等杂质,这些杂质会从多方面对电解装置产生污染。尤其针对离子膜氯碱工业,电解装置产生污染主要体现在离子交换膜的

污染上,离子膜被污染后会降低系统的工作效率并最终导致产率的下降。为更好理解与解决该问题,本论文将详细介绍离子膜氯碱工业中废盐资源化的工艺以及运行参数,目前面临的主要挑战——膜污染的原因及其应对的策略,以及离子膜氯碱工业中废盐资源化的展望,以期促进工业废水零排放过程中废盐资源化技术研发与应用。

## 1 离子膜氯碱工业中废盐资源化工艺

### 1.1 离子膜氯碱工艺的基本原理

在离子膜氯碱工艺中,离子膜(即阳离子交换膜,简称阳膜)把电解槽分隔为阳极室与阴极室,电极室内各设阳极与阴极。电解过程中,二次精制盐水进入阳极室,纯水(含有一定量的 NaOH 溶液以提升电解槽的导电性)加入阴极室,如图 1 所示<sup>[9]</sup>。电极通电后,水电离出的  $H^+$  得到电子在阴极表面产生  $H_2$ ,而二次精制盐水中的  $Na^+$  则穿过离子膜由阳极室进入到阴极室,形成离子膜氯碱工艺的重要产品,NaOH(烧碱)。与此同时,二次精制盐水中的  $Cl^-$  则在阳极表面失去电子产生  $Cl_2$ 。电解后的淡盐水则从阳极室导出,与高浓度精制盐水混合后提升浓度进行循环使用。

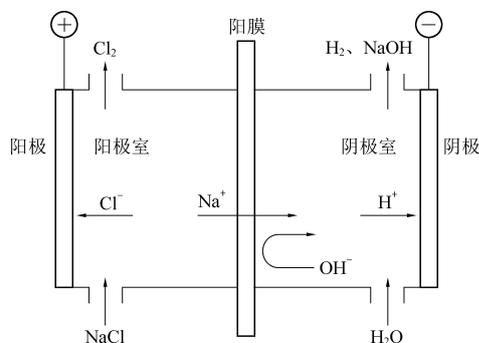


图 1 离子膜电解槽电解反应基本原理图

Fig. 1 Schematic representation of the electrolyzer for the ionic membrane-based Chlor-alkali technology

由于阴极室发生的反应为  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ,在电解开始时,为增强溶液导电性但又不引入新杂质,阴极室水中可添加一定量的 NaOH 溶液。离子膜氯碱体系的总反应方程式为:  $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$ 。此外,离子膜的分隔可使氯气、氢气和 NaOH 溶液等产品分别收集,避免了氯气与氢气混合爆炸以及氯气与 NaOH 再次反应。

### 1.2 离子膜氯碱工艺的运行概况

现行离子膜氯碱工艺中,阳极进料室的精制 NaCl 盐水质量浓度为 200~300 g/L(优选浓度范围 200~260 g/L)。过饱和盐水受降温影响会导

致 NaCl 结晶析出,使离子膜受到机械破坏、使用寿命缩短;而如果精制盐水浓度低,会导致水滞留在羧酸与磺酸层间,产生界面剥离,造成膜性能下降与运行能耗上升。出槽淡盐水质量浓度为 140~200 g/L(优选浓度范围 160~180 g/L)、烧碱质量分数为 32%<sup>[9-11]</sup>。

操作过程如图 2 所示,精制盐水通过阳极进料室进入电解槽的阳极室,其流量由每个电解槽的自调阀来控制,以保证阳极液的浓度达到规定值。精制盐水在阳极室中进行电解产生氯气,同时 NaCl 浓度降低。电解槽进、出口之间的 NaCl 分解率约为 50%。电解后产生的氯气和淡盐水混合物进入阳极产品室,并进行气体和液体分离。氯气进入氯气管后送往氯气收集罐。阳极产品室中的淡盐水通过循环泵一部分经液位自调控制送往脱氯工序,另一部分送往阳极进料室循环利用,淡盐水的流量由自动控制<sup>[12]</sup>。

阴极液在阴极室电解产生氢气和烧碱,由于目前商业化阳膜的阳离子( $Na^+$ )选择率可达 98%,烧碱溶液中杂质含量极低( $<30 \text{ mg/L NaCl}$ )。大部分碱液作为产品被收集,另有小部分碱液回流至阴极进料室与水混合准备再次进入阴极室以保证阴极室内阴极液体导电良好。氢气则进入阴极产品室上方的氢气收集管送往氢气罐中被收集。

### 1.3 工业废盐应用于离子膜氯碱工艺

工业废盐用于离子膜电解工艺,品质需要达到离子膜工艺的使用要求,如目前一般要求总有机碳(TOC)小于  $10 \text{ mg/L}$ <sup>[10]</sup>。而工业废盐的成分复杂、杂质含量高,很多情况下需要进一步通过热氧化、溶解过滤、湿式催化氧化、电氧化和结晶等工序处理后才能投入使用。表 1 将我国现行工业湿盐、日晒工业盐指标与离子膜烧碱用精制湿盐指标作对比,可以发现只有优级湿盐的氯化钠含量、水分、水不溶物三项指标(日晒工业盐氯化钠含量、水分两项指标)可达到离子膜烧碱用的精制湿盐指标(表 2),而钙镁离子总量与硫酸根离子含量仍不达标;此外,有些工业废盐还含有有机组分,这些不达标的指标都需要经过额外的工艺处理后才能投入离子膜氯碱工业中使用。

以我国用于除草剂生产的草甘膦工业为例,工艺废盐中有机组分与氮、磷含量高,需要经过煅烧、添加 CaO 除磷后方可进入离子膜氯碱工艺。而其  $SO_4^{2-}$  含量远低于氯碱工业限定指标,可节省  $SO_4^{2-}$  脱除的工艺单元。因此,向煅烧、除磷后的粗

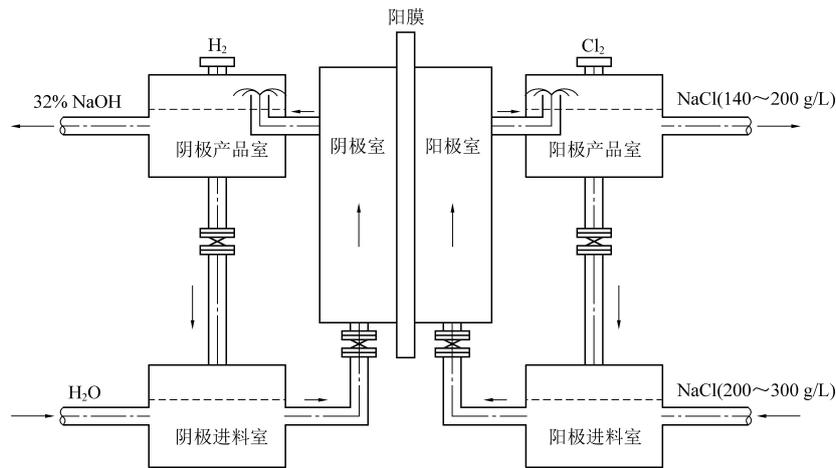


图2 离子膜氯碱电解装置循环系统工艺流程示意图

Fig. 2 Process flow of the circulation system of the ionic membrane-based Chlor-alkali electrolysis system

表1 工业盐指标 (GB/T 5462—2015) [13]

Table 1 Industrialsalt index (GB/T 5462—2015) [13]

项目	工业湿盐			日晒工业盐
	优级	一级	二级	优级
氯化钠/(g/100 g) ≥	96.0	95.0	93.3	96.2
水分/(g/100 g) ≤	3.00	3.50	4.00	2.80
水不溶物/(g/100 g) ≤	0.05	0.10	0.20	0.20
钙镁离子总量/(g/100 g) ≤	0.30	0.50	0.70	0.30
硫酸根离子/(g/100 g) ≤	0.50	0.70	1.00	0.50

表2 离子膜氯碱用精制湿盐指标 [13]

Table 2 Index of refined wet salt for ionic membrane-based Chlor-alkali electrolysis [13]

项目	指标
氯化钠(以湿基计)/(g/100 g) ≥	96.0
钙(以Ca计)/(g/100 g) ≤	0.15
镁(以Mg计)/(g/100 g) ≤	0.10
水不溶物/(g/100 g) ≤	0.10
硫酸根(以SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计)/(g/100 g) ≤	0.40
水分/(g/100 g) ≤	3.00
碘(以I计)/(mg · kg <sup>-1</sup> ) ≤	2.0
钡(以Ba计)/(mg · kg <sup>-1</sup> ) ≤	15.0
铁(以Fe计)/(mg · kg <sup>-1</sup> ) ≤	2.0
铵(以NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 计)/(mg · kg <sup>-1</sup> ) ≤	4.0
亚铁氰化钾(以[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> 计)/(mg · kg <sup>-1</sup> ) ≤	2.0

盐水中加入质量浓度 1.4% 的 NaOH 去除 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>, 再加入 0.5% 的无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 进一步去除盐水中的 Ca<sup>2+</sup>, 最后加入一定量的盐酸以去除多余的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 得到一级精制盐水。该工艺流程所得的一级精制盐水(NaCl 的质量浓度为 310 g/L) 的典

型杂质浓度如下, c<sub>TOC</sub> = 4.0 mg/L、c<sub>TP</sub> = 0.16 mg/L、总铁 c<sub>Fe</sub> = 0.23 mg/L、c<sub>Ca<sup>2+</sup></sub> = 1.0 mg/L、c<sub>Mg<sup>2+</sup></sub> = 1.5 mg/L、c<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 2.9 mg/L 以及总氮 c<sub>TN</sub> = 1.5 mg/L, 并且无悬浮物存在<sup>[14]</sup>。以上所得的一级精制盐水指标均达到了氯碱工业的一级精制盐水标准, 可以投入离子膜氯碱工业中进行生产。

需要注意的是, 工业废盐即使经过上述工序处理后各项指标达到使用要求, 也仍然存在品质不均和品质波动问题, 可能对离子膜氯碱工艺的设备造成永久损害。因此, 使用工业废盐作为进料的离子膜工艺, 需要经过特殊设计, 以适应离子膜电解的使用环境, 进一步降低盐中有机物含量和使用风险, 从而保证离子膜工艺生产的稳定运行<sup>[15]</sup>。

## 2 离子膜氯碱所面临的主要挑战——膜污染问题

在离子膜氯碱工艺之中, 目前主流的离子膜包括全氟磺酸型离子膜 (Perfluorinated Sulfonic-Acid, PFSA, 结构如图 3 所示)、全氟羧酸型离子膜以及全氟磺酸与全氟羧酸复合膜<sup>[16]</sup>。其中, 全氟磺酸离子膜的电阻小、膜电压降小、能耗较低; 全氟羧酸离子膜化学稳定性相对较好, 机械强度高, 能够适应较恶劣的环境; 全氟羧酸与全氟磺酸复合离子膜集合了两种离子膜的特点, 一侧是相对较薄的羧酸层、另一侧是电阻相对较小的磺酸层, 因此兼具膜电压降相对较小、机械强度较高的优点, 得到普遍应用<sup>[17]</sup>。

离子膜氯碱工艺中电解槽运行能耗、产品质量与离子膜性能密不可分, 而废盐精制盐水中微

量的硬度离子、重金属以及有机质等杂质,会通过多种作用力改变离子膜性质,从而降低系统的工作效率并导致产品产率的下降。现有研究结果显示,离子膜分离过程中产生的污垢与污染物种类有关,主要包括以下四大类:1) 颗粒/胶体污染:颗粒/胶体沉积于离子膜表面形成污垢,堵塞离子传输通道;2) 有机污染:有机污染物吸附在离子膜上

形成污垢;3) 无机污染:由于 pH 变化或者反应形成微溶或难溶物沉积于膜表面;4) 生物污染:微生物在膜表面上形成生物膜进而污染离子膜<sup>[19-20]</sup>。由于工业废盐除杂过程中可以有效去除颗粒/胶体物质,且电极液高盐、含活性氯的环境会极大抑制微生物的生长,因此,膜的无机污染与有机污染是离子膜氯碱工业废盐资源化所面临的主要挑战。

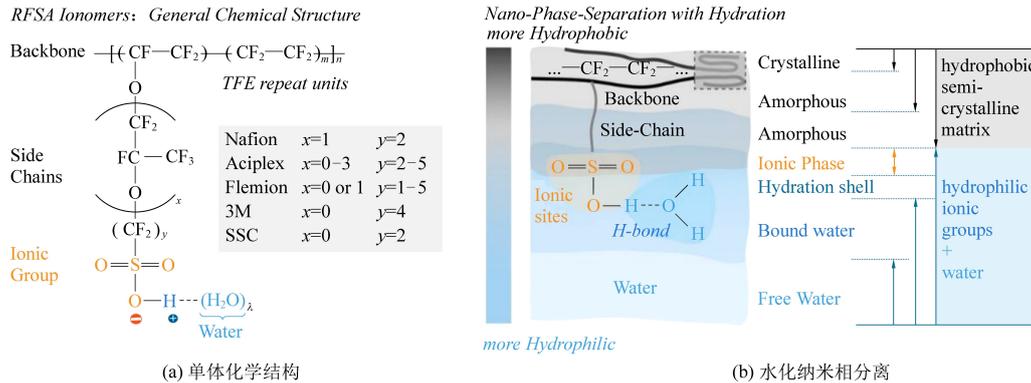


图3 全氟磺酸型离子膜(PFSA)单体的化学结构以及水化纳米相分离示意<sup>[18]</sup>

(图片版权归美国化学学会所有)

Fig. 3 General chemical formula for the PFSA ionomers and their phase-separated morphology and properties

(Adapted from ref<sup>[18]</sup> with permission. Copyright © 2017 American Chemical Society)

## 2.1 常见离子膜污染机理

### 2.1.1 阳离子的作用机制

废盐水经过二次精制后仍含有一定量的钙、镁离子,它们会与特定阴离子基团在电解槽中形成微溶或不溶物,例如  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  等<sup>[21]</sup>,从而污染离子膜。而在电解过程中, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  等会与阴极室的  $\text{OH}^-$  反应生成不溶性沉淀物质,或沉积在电解槽内,或混入阴极液中造成  $\text{NaOH}$  产品纯度降低。此外,杂质阳离子也会诱发竞争性的可逆污染,即在穿过阳膜的输移过程中,杂质阳离子占据离子膜的活性位点,与钠离子发生传质竞争,使得钠离子转移速率下降,整体上表现为阴极的  $\text{NaOH}$  产率降低。

### 2.1.2 阴离子与硅胶体的影响

进料中可能含有一定量的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{I}^-$ 、硼酸盐和二氧化硅胶体。其中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  会与上节所提到的各种阳离子结合形成微溶或不溶性沉淀物。硼酸盐和二氧化硅胶体则是更为严重的膜结垢剂。

盐水中的  $\text{I}^-$  在电解时会被氧化为高碘酸根,它会与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  等离子形成高碘酸钙、高碘酸镁、高碘酸钡、高碘酸钠等沉淀,污染离

子膜<sup>[22]</sup>。此外,硼酸盐在水中存在多种形态,如  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$  等。当 pH 上升时,三硼酸盐和四硼酸盐会与钙镁离子结合生成不溶性盐,在膜表面造成严重结垢<sup>[23]</sup>。

### 2.1.3 溶解性有机质的影响

溶解性有机污染物作用于离子膜受诸多因素影响<sup>[24]</sup>,包括有分子量、进料溶液的 pH、物质的溶解度、分子的电荷量、分子的结构、表面粗糙度和离子膜通道的孔径等。例如,Allison 解释了分子量对离子交换膜系统中有机污染的影响<sup>[25]</sup>。中低分子量的有机物在离子交换膜系统中引起的污垢是可逆的,很容易通过化学清洗去除,而分子大的有机物将使离子交换膜系统产生不可逆的污染。此外,不同生产工艺会引入特定的人工合成化合物,如洗涤剂、染料等<sup>[26-27]</sup>,也是潜在离子交换膜的污染物<sup>[28]</sup>。值得注意的是,由于离子膜氯碱中所用的阳膜表面带负电,会抑制大多数溶解性有机物的静电吸附<sup>[28]</sup>,但全氟化的疏水性骨架可通过疏水性作用力吸附废盐溶液中的痕量疏水性有机污染物,从而影响离子膜的性能。

盐水中的金属离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )会与有机物质结合生成配合物与螯合物,从而影响离子膜氯碱工艺的性能,但这部分机理有待进一步研究。

## 2.2 常用的离子膜污染表征技术与方法

为准确理解离子膜污染过程,提出相应的防控策略,需开发与建立膜污染表征技术与方法。目前,离子膜污染的表征方法主要包括可视化分析、膜特性分析、污垢成分分析3类。可视化分析包括照片成像、光学显微镜技术、扫描电子显微镜(SEM)技术、共聚焦激光扫描显微(CLSM)技术、原子力显微镜(AFM)技术等(如图4所示)。其中,扫描电子显微镜(SEM)是最常用的可视化分析方法,如图4(d)所示,可结合X射线衍射(XRD)对污垢的元素组成进行分析,或结合拉曼光

谱进行污垢物种鉴别。膜特性分析的对象包括:膜Zeta电位、表面接触角、阻抗与电导率、离子迁移数或交换容量等,可通过污染前后性能变化侧面反应膜污染的程度。污垢成分分析方法主要是用多种物理化学方式来分析污垢的成分以及各种参数,从而表征离子膜的污染程度。常用的污垢成分分析方法有:燃烧法、光谱分析法、层析法等。这些方法由于需要将膜拆卸下来并取得膜上的污垢,属于异位监测方法(或称 autopsy)。在拆卸与取污垢的过程会引起污垢的脱落或损失,导致表征结果不精确<sup>[29]</sup>。

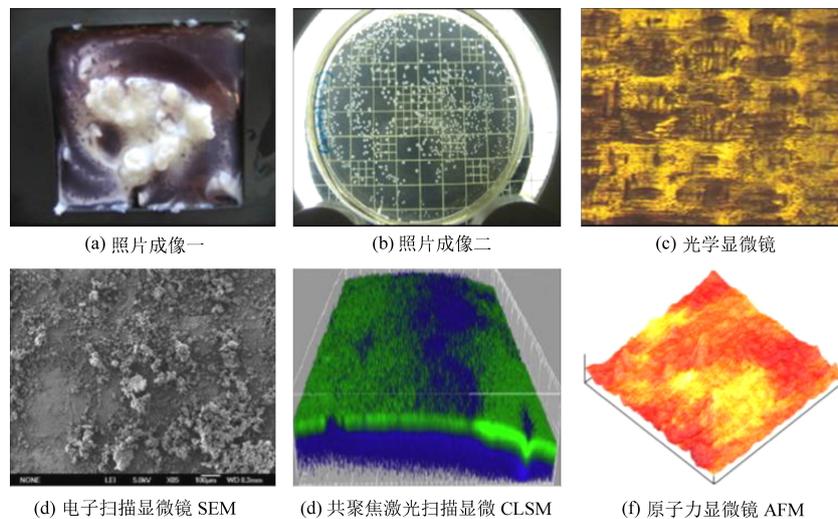


图4 常见的用于表征离子膜污染程度的可视化分析方法<sup>[29]</sup>(图片版权归 Elsevier 出版社所有)

Fig. 4 Visualization technologies assessing ion exchange membrane fouling

(Adapted from ref<sup>[29]</sup> with permission. Copyright © 2016 Elsevier)

其中,原位电化学阻抗分析法(EIS)作为一种原位膜特性监测方式,相较于其他异位膜污染监测手段更为精确,被认为是较优的离子膜污染表征方法。在使用EIS法原位监测离子膜污染情况时,当观察到离子膜阻抗的斜率发生突变时,则说明离子膜上产生了不可逆污垢,导致离子膜性能受损<sup>[30]</sup>。在离子膜氯碱工业中,电解槽长期运行后(1年以上),即便经过清洗,离子膜性能也无法恢复至最初状态,说明膜产生了永久损伤/不可逆污染。因此,对离子膜性能进行实时在线监控,厘清杂盐中不同组分对膜的关键影响,开发长效解决废盐资源化膜污染难题的方法,对提升该工艺过程的效能具有至关重要的作用。

## 3 解决杂盐氯碱工艺中膜污染的策略

### 3.1 强化进料管理与预处理

通过进料管理与预处理把进料中潜在的污染

物去除是预防膜污染的有效方法。常见的特殊设计手段有:1)在工艺单元前端多处设置监测系统以在线分析盐水成分指标,在超标时采取停车、降低电流等措施以保护电解槽,直到各项指标达标后重新开始运行;2)增加入槽微量杂质离子去除工艺(如高效混凝<sup>[31]</sup>、靶向吸附等),用于保护离子膜不受无机污染;3)强化氧化工艺单元<sup>[32]</sup>,如使用次氯酸、臭氧以及高级氧化工艺来深度去除溶解性有机物(如保证 TOC < 5 mg/L),以保障进料指标<sup>[15]</sup>。

### 3.2 制定合适的膜清洗策略

离子膜清洗方法主要分为化学清洗法与物理清洗法,其中化学法主要体现在原位清洗策略上,而物理法是将离子膜从装置中拆卸出来后再异位清洗。

离子膜的原位清洗主要利用不同化学药剂来应对不同的污垢<sup>[33]</sup>,其中:1)酸洗,通过盐酸等洗

液溶解膜上的  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  等无机垢,研究表明,酸洗在大多数情况下可高效清洁离子膜的污垢<sup>[28, 34]</sup>; 2) 碱洗,例如  $\text{NaOH}$  溶液可以促进有机污染物水解,对油性物质引起的膜污染有良好的清洁效果,但是碱洗有可能会加重无机污染<sup>[34]</sup>; 3) 盐洗,主要利用了盐析效应来去除蛋白质,破坏静电相互作用<sup>[35]</sup>; 4) 添加强氧化剂,可与碱洗结合去除膜面有机污染物,原位化学清洗所使用的酸、碱、盐、强氧化剂的用量、比例及添加顺序,应结合离子膜污染的实际情况而确定<sup>[28]</sup>,当充分掌握膜污染形成的规律,可制定周期性清洗策略延长装置、离子膜的使用寿命。

离子膜的异位清洗主要是人工拆卸离子膜系统上的离子膜,利用超声、液压冲洗、气动等物理方法清洗膜上污垢,这种异位清洗一般可以解决绝大多数膜污染问题,包括前文所提及的不可逆污垢<sup>[28]</sup>。然而异位清洗需要人工拆卸膜组件,系统将长时间停止运作,耗费大量的人力与时间成本,因此使用异位清洗需要谨慎考虑。

### 3.3 优化运行工况

对于离子膜电解系统而言,改善其本身的工作条件,以寻求最佳运行工况也是解决膜污染问题的一个重要思路。合理设置流体力学参数,如流速与流态。高流速可以产生湍流擦洗膜表面<sup>[36]</sup>,从而破坏沉积的胶体以及附着的有机污染物。此外,合理控制电流强度与频率等参数也有利于膜污染的防治。如通过应用脉冲电场,可以抑制离子膜表面凝胶层的形成<sup>[37]</sup>。然而目前我国对于废盐离子膜氯碱工艺的运行工况设置以及操作条件仍缺乏参考资料,有待研究补充。

## 4 总结与展望

本文介绍了废盐离子膜氯碱工艺的实现机理,总结了现阶段面临的主要挑战——膜污染问题;分析了常见的离子膜污染机制以及膜污染表征技术,进而提出了应对膜污染问题的可能的策略。目前我国在理论层面上,关于进料水质参数对离子膜氯碱工艺的影响、离子膜氯碱工艺条件选择与操作控制等方面的研究还有待加强。此外,废盐离子膜氯碱工艺主要使用阳离子交换膜,后续研究需重点关注低电阻、高机械强度、耐污染、价格低廉的新型阳离子交换膜的研发与优化。

我国目前对废盐的处置率较低,废盐资源化几乎是空白。针对工业废盐的巨大产量和处置难题,

废盐资源化在未来有着巨大的市场。行业应及早就开始积累废盐资源化相关的技术经验,开发或引进相关技术,抢占国内行业有利位置,以保证未来在国内国际“零排放”与“废盐资源化”市场占据优势。

### 参考文献 (References):

- [1] 2020 年度《中国水资源公报》[J]. 水资源开发与管理, 2021 (8): 2.
- [2] 陈富强, 池勇志, 田秉晖, 等. 高盐工业废水零排放技术研究进展 [J]. 工业水处理, 2018, 38(8): 1-5+27.  
CHEN Fuqiang, CHI Yongzhi, TIAN Binghui, et al. Research progress in the zero discharge technology for high-salt industrial wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(8): 1-5+27.
- [3] 吕清刚, 李诗媛, 黄黎然. 工业领域煤炭清洁高效燃烧利用技术现状与发展建议 [J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 392-400.  
LYU Qinggang, LI Shiyuan, HUANG Canran. Current situation and development suggestions of coal clean and efficient combustion technology in industry field [J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 392-400.
- [4] LIANG Y, LIN X, KONG X, et al. Making waves: Zero liquid discharge for sustainable industrial effluent management [J]. Water, 2021, 13(20): 2852.
- [5] TONG Tiezheng, ELIMELECH Menachem. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: Drivers, technologies, and future directions [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 6846-6855.
- [6] 丁键. 灵谷化工集团提升技术创新能力的策略分析 [J]. 化工管理, 2019 (28): 113-115.  
DING Jian. Strategic points for upgrading the technological innovation ability of linggu chemical group [J]. Chemical Enterprise Management, 2019 (28): 113-115.
- [7] 曾子睿, 周健, 杨晓俊. 离子膜烧碱装置仪控技术优化探讨 [J]. 氯碱工业, 2021, 57(8): 42-45.  
ZENG Zirui, ZHOU Jian, YANG Xiaojun. Optimization of instrument control technology for ion-exchange membrane caustic soda plant [J]. Chlor-Alkali Industry, 2021, 57(8): 42-45.
- [8] 王庆天, 高利平. 离子膜烧碱生产工艺的优化分析 [C]//2020 万知科学发展论坛论文集(智慧工程三). 西安: 中国智慧工程研究会智能学习与创新研究工作委员会, 2020: 429-437.
- [9] JöRISSEN Jakob. Chlorine and caustic technology, membrane cell process [M]// KREYSA G, OTA K I, SAVINELL R F (eds). Encyclopedia of Applied Electrochemistry. New York: Springer, 2014: 187-194.
- [10] 马立民, 王明军, 孙晓峰. 离子膜法烧碱电解槽的运行管理 [J]. 氯碱工业, 2018, 54(1): 10-12.  
MA Limin, WANG Mingjun, SUN Xiaofeng. Operation and management of ion-exchange membrane caustic soda electrolyzers [J]. Chlor-Alkali Industry, 2018, 54(1): 10-12.
- [11] 张战卫. 离子膜法烧碱生产工艺过程指标控制优化 [J].

- 氯碱工业, 2018, 54(8): 12-14.
- ZHANG Zhanwei. Optimization and control of process indexes of ion-exchange membrane caustic soda production [J]. Chlor-Alkali Industry, 2018, 54(8): 12-14.
- [12] 张永明. 全氟离子交换膜的研究和应用 [J]. 膜科学与技术, 2008(3): 1-4.
- ZHANG Yongming. Study and application of perfluorinated ionomer membranes [J]. Membrane Science and Technology, 2008(3): 1-4.
- [13] 田凤麟. 工业湿盐与离子膜烧碱用精制湿盐质量标准的对比 [J]. 盐科学与化工, 2022, 51(1): 33-36.
- TIAN Fenglin. Comparison of the quality standards of refined wet salts for industrial wet salt and ionic membrane caustic soda [J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2022, 51(1): 33-36.
- [14] 徐志宏, 朱建民, 李遵陕, 等. 草甘膦副产盐精制用于离子膜烧碱的研究 [J]. 化工生产与技术, 2015, 22(3): 24-25+41+8-9.
- XU Zhihong, ZHU Jiangmin, LI Zunshan, et al. Study on refined by-product salt of glyphosate applied to ionic membrane caustic soda [J]. Chemical Production and Technology, 2015, 22(3): 24-25+41+8-9.
- [15] 刘国桢. 离子膜电解法利用工业废盐研究 [J]. 中国氯碱, 2021(1): 4-9.
- LIU Guozhen. Utilization of industrial waste salt in ion-exchange membrane electrolysis unit [J]. China Chlor-Alkali, 2021(1): 4-9.
- [16] 高自宏, 王学军, 张恒, 等. 氯碱用国产离子膜研发及应用 [J]. 氯碱工业, 2010, 46(10): 11-16.
- GAO Zihong, WANG Xuejun, ZHANG Heng, et al. Development and application of domestic ion-exchange membrane for chlor-alkali industry [J]. Chlor-Alkali Industry, 2010, 46(10): 11-16.
- [17] 乔霄峰, 郭瑾, 刘秀明. 离子膜电解槽的结构与工艺控制原理 [J]. 氯碱工业, 2021, 57(12): 10-20.
- QIAO Xiaofeng, GUO Jin, LIU Xiuming. Structure and process control principle of ion-exchange membrane electrolyzers [J]. Chlor-Alkali Industry, 2021, 57(12): 10-20.
- [18] KUSOGLU Ahmet, WEBER Adam Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(3): 987-1104.
- [19] 刘璐, 赵志娟, 李雅, 等. 工业废水电渗析过程中膜污染研究进展 [J]. 过程工程学报, 2015, 15(5): 881-891.
- LIU Lu, ZHAO Zhijuan, LI Ya, et al. Research progress in fouling of ion exchange membrane for electrodialysis desalination of industrial wastewater [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(5): 881-891.
- [20] HANSIMA M A C K, MAKEHELWALA Madhubhashini, JINADASA K B S N, et al. Fouling of ion exchange membranes used in the electrodialysis reversal advanced water treatment: A review [J]. Chemosphere, 2021, 263: 127951.
- [21] ZHAO Dandan, LEE Lai Yoke, ONG Say Leong, et al. Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 213: 339-47.
- [22] 李春江, 尹建平, 郭成军, 等. 离子膜法烧碱生产工艺中盐水处理经验 [J]. 氯碱工业, 2016, 52(9): 14-19.
- LI Chunjiang, YIN Jianping, GUO Chengjun, et al. Experience in purification of brine for ion-exchange membrane caustic soda production [J]. Chlor-Alkali Industry, 2016, 52(9): 14-19.
- [23] DYDO P, TUREK M. Boron transport and removal using ion-exchange membranes: A critical review [J]. Desalination, 2013, 310: 2-8.
- [24] ANG Wui Seng, ELIMELECH Menachem. Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 296(1-2): 83-92.
- [25] ALLISON Robert P. Electrodialysis reversal in water reuse applications [J]. Desalination, 1995, 103(1-2): 11-18.
- [26] ALEKSIC Maja, KUŠIĆ Hrvoje, KOPRIVANAC Natalija, et al. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs [J]. Desalination, 2010, 257(1-3): 22-29.
- [27] SHI Lin, HU Zhenhu, SIMPLICIO Walquiria Silva, et al. Antibiotics in nutrient recovery from pig manure via electrodialysis reversal: Sorption and migration associated with membrane fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 597: 117633.
- [28] MERINO GARCIA Ivan, VELIZAROV Svetlozar. New insights into the definition of membrane cleaning strategies to diminish the fouling impact in ion exchange membrane separation processes [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 277: 119445.
- [29] MIKHAYLIN Sergey, BAZINET Laurent. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 229: 34-56.
- [30] ZHANG Lingling, JIA Hui, WANG Jie, et al. Characterization of fouling and concentration polarization in ion exchange membrane by in-situ electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 594: 117443.
- [31] HUANG Chuanhui, XU Tongwen, ZHANG Yaping, et al. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 288(1-2): 1-12.
- [32] GOODMAN Nigel B, TAYLOR Russell J, XIE Zongli, et al. A feasibility study of municipal wastewater desalination using electrodialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation [J]. Desalination, 2013, 317: 77-83.
- [33] SHI Lin, XIE Sihuang, HU Zhenhu, et al. Nutrient recovery from pig manure digestate using electrodialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 560-569.
- [34] GARCIA VASQUEZ W, DAMMAK L, LARCHET C, et al.

- Effects of acid–base cleaning procedure on structure and properties of anion–exchange membranes used in electrodialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 507: 12–23.
- [35] BDIRI M, DAMMAK L, LARCHET C, et al. Characterization and cleaning of anion–exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol–containing food industry solutions; Comparison with cation–exchange membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 636–650.
- [36] BOOSTER J L, VAN SANDWIJK A, REUTER M A. Opposing scaling and fouling during electrodialysis of sodium fluoride solution in a membrane cell reactor [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73(3–4): 177–187.
- [37] SOSA FERNANDEZ P A, POST J W, RAMDLAN M S, et al. Improving the performance of polymer–flooding produced water electrodialysis through the application of pulsed electric field [J]. *Desalination*, 2020, 484: 114424.