

2019-12-28

Bipolar-Membrane Electrodialysis Method to Treat Industrial High Saline Perfume Wastewater

Jian ZHANG

Dong-fang NIU

Shuo-zhen HU

Xin-sheng ZHANG

State Key Laboratory of Chemical Engineering , East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 , China; xszhang@ecust.edu.cn

Recommended Citation

Jian ZHANG, Dong-fang NIU, Shuo-zhen HU, Xin-sheng ZHANG. Bipolar-Membrane Electrodialysis Method to Treat Industrial High Saline Perfume Wastewater[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(6): 708-719.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180404

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss6/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180404

Artical ID:1006-3471(2019)06-0708-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 708-719

Http://electrochem.xmu.edu.cn

双极膜电渗析法处理工业高盐香料废水

章 剑, 钮东方, 胡硕真, 张新胜*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用双极膜电渗析法处理某企业的工业高盐香料废水, 旨在将无机盐氯化钠从香料废水中脱除并转化为附加值更高、较高浓度的盐酸和氢氧化钠。当一次性处理 3 L 废水时, 保证了足够的处理时间, 生成盐酸和氢氧化钠的浓度分别能达到 $1.93 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 脱盐率为 99.4%, 生成盐酸和氢氧化钠的电流效率分别为 30.7% 和 36.0%, 电耗为 $2.58 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。分别通过向盐室中补加废水原料和氯化钠固体的方式, 均可抑制盐室中氯化钠浓度的减小, 将生成的氢氧化钠浓度显著地提高, 且后者提高的程度更为明显。为提高酸、碱产品的纯度, 分别考察了阳离子交换膜和阴离子交换膜对 Cl^- 和 Na^+ 的阻隔效果, 阳离子交换膜对 Cl^- 的阻隔效果有着 JCM-I-I>N2030>TRJCM 的顺序, 阴离子交换膜 JAM-II 对 Na^+ 的阻隔效果高于 TRJAM。JCM-II 相比于 N2030 膜有着更低的膜电阻。综合考虑使用 JAM-II/BPM-I/JCM-II 组合时效果最好, 电耗最低。

关键词: 双极膜电渗析; 高盐香料废水; 脱盐率; 盐浓度

中图分类号: O646; TQ150.9

文献标识码: A

目前的废水排放标准对废水中的化学需氧量 (COD)、氨氮、重金属离子以及其他一些有毒有害物质均有具体指标^[1], 但对含盐量, 尤其是氯化钠和硫酸盐等, 并没有做出明确规定。若高含盐量的有机废水不经处理而直接排放到环境中, 不仅会对生态环境造成严重的危害, 而且会造成资源的浪费。高盐有机废水的生物处理方法具有成本低、效率高、操作方便和无二次污染等优势, 但生物法主要是用来处理与生物相容的有机物, 难以对废水中的盐份高效地处理与回收^[2-4]。另一方面, 高盐浓度会对微生物产生抑制作用, 从而严重影响生物法的处理效果^[5]。因此, 亟需一种既能脱除高盐有机废水中的盐, 又能将其作为有用资源回收再利用的技术。

双极膜电渗析法是利用双极膜特有的水解离性能而发展起来的一种高效膜反应方法。在外加电场力的作用下, 双极膜阴、阳膜界面层中的 H_2O 发生解离, 生成 H^+ 和 OH^- , 并且分别通过阳离子交换层和阴离子交换层进入酸室和碱室。在酸室 H^+ 与从盐室迁移而来的阴离子生成酸, 在碱室 OH^- 与从盐室迁移而来的金属阳离子生成碱。因此, 利用双极膜电渗析法处理含盐废水, 不仅可以降低

废水中的含盐量, 并且可以在不引入新组分的情况下, 将盐溶液转化为对应的酸和碱, 可起到资源回收再利用的效果。正是由于有着能耗低、无污染等种种优势, 该方法被广泛应用于含盐废水中的无机盐的脱除^[6-7]与酸碱的生成^[8-16]。

Xue 等^[17]利用双极膜电渗析法处理含醋酸钠的废水, 得到了 $0.491 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸和 $0.556 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠。Jiang 等^[18]利用双极膜电渗析从碳酸盐混合物中分离甲硫氨酸, 中试实验中采用 BM-C 的膜堆构型和 LabC/BPM-I 的离子交换膜组合, 最终得到的甲硫氨酸的回收率达到 83.23%, 盐的脱除率达到 95.18%。高艳荣等^[19]利用双极膜电渗析的方法用废水中的氯化钠制备出了氢氧化钠和盐酸, 实验范围内的氢氧化钠的收率可以达到 80.19%。目前, 对于双极膜电渗析技术在高盐有机废水中应用的研究还较少。

某企业一种含高盐的香料废水, 由于其中含有较多的氯化钠 ($158.42 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 质量分数约为 16%) 和以呋喃酮为主的香料类有机物, COD 含量很高 ($134.88 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 成分复杂, 用普通的生物法难以处理, 需对其进行脱盐处理, 与氯化钠资源的回收再

利用.因此,本文采用双极膜电渗析工艺,在不引入新杂质的前提下降低其中的盐含量,并且同时生成酸和碱,以提高废水资源的回收利用率.

1 实验

1.1 试剂与仪器

高盐香料废水由某企业提供,其中氯化钠的含量约为 $158.42 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$);氢氧化钠、盐酸、硝酸、硫酸、硝酸银和铬酸钾均为分析纯;钠离子标准液(优级纯)由上海市计量测试技术研究院提供;去离子水(电导率 $7.52 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)由实验室自制.

TRPB3010-I 双极膜电渗析装置及所用的 BPM-I 双极膜、JAM-II 阴离子交换膜和 JCM-II 阳离子交换膜均由 AGC 工程株式会社生产;TRJAM 阴离子交换膜和 TRJCM 阳离子交换膜均由北京廷润膜技术开发股份有限公司生产,氯碱膜 N2030 由杜邦公司生产.

根据量程需要可供选择的直流稳压稳流电源有 HY5003D 和 TPR-3030D,分别由杭州华谊电子实业有限公司和香港龙威仪器仪表有限公司生产;DDSJ-308A 型电导率仪由上海雷磁仪器有限公司生产;Dionex ICS-1000 离子色谱仪由美国戴安公司生产制造.

1.2 膜堆构型

双极膜电渗析的膜堆构型采用的是三室式结

构,每一个单元由双极膜、阴离子交换膜和阳离子交换膜分隔组成酸室、盐室和碱室.废水通入盐室,起始一定浓度的酸性溶液和碱性溶液分别通入酸室和碱室.膜堆示意图如图 1 所示.

图 1 中 C 表示阳离子交换膜或双极膜的阳离子交换层,A 表示阴离子交换膜或双极膜的阴离子交换层.1 为酸室,2 为盐室,3 为碱室.本实验中膜堆组数为 20,膜尺寸为 $130 \text{ mm}(W)\times 280 \text{ mm}(L)$,有效面积为 0.0209 m^2 ,膜间隔为 1.00 mm ,阳极板材质为钛镀镍,阴极板材质为 SUS316.

1.3 实验流程

实验流程如图 2 所示.含高盐香料废水从盐室储液槽中由循环泵送入盐室,之后流回储液槽进行闭路循环.碱室储液槽和酸室储液槽中分别放入浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液和浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液,在循环泵的作用下进入各室后进行闭路循环.向极室储液槽中放入 5% 的氢氧化钠溶液,通入阴、阳极室后进行闭路循环.四个储液槽溶液初始体积相同,均与盐室溶液体积保持一致,四股溶液的流量均为 $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,单次循环的水力停留时间为 45.1 s .膜堆由直流稳压稳流电源供电,以恒流方式进行操作,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 分析方法与数据处理

实验过程中所需要测量的盐酸浓度以 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液为标定液,酚酞为指示剂进

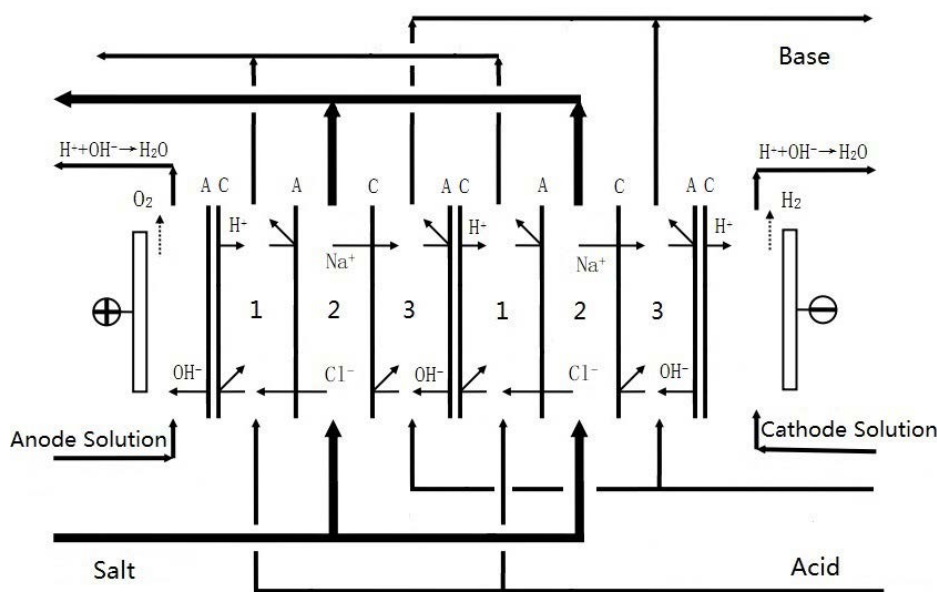


图 1 三室式双极膜电渗析膜堆工作示意图

Fig. 1 Illustration of three-compartment bipolar membrane electrodesalination

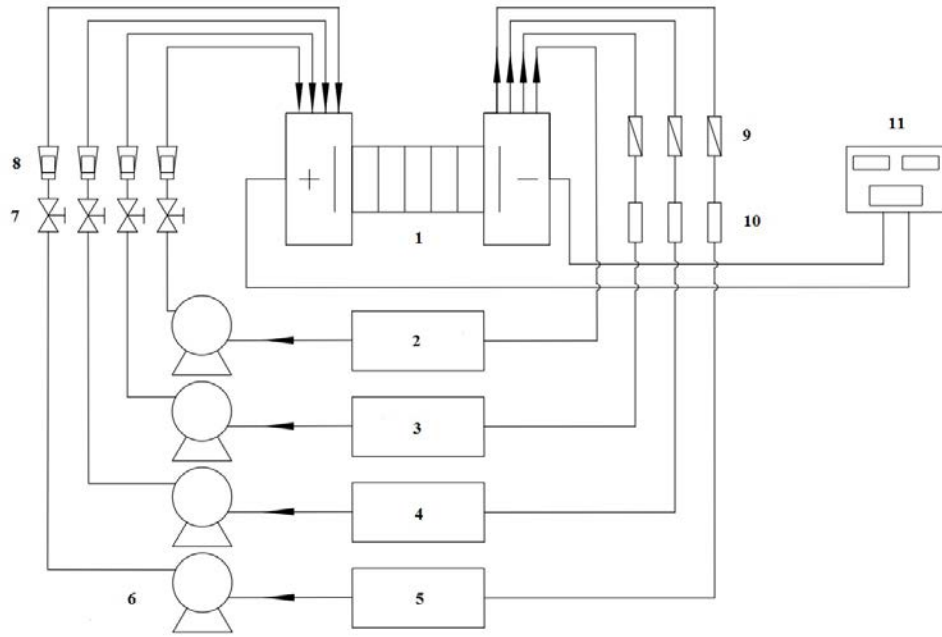


图 2 双极膜电渗析装置及其工艺流程. 1. 膜堆; 2. 极室储液槽; 3. 碱室储液槽; 4. 盐室储液槽; 5. 酸室储液槽; 6. 循环泵; 7. 阀门; 8. 流量计; 9. 电导率仪; 10. pH 计; 11. 直流电源

Fig. 2 Bipolar membrane electrodialysis device and process flowchart. 1. Membrane stack, 2. Tank for electrode compartment, 3. Tank for base compartment, 4. Tank for salt compartment, 5. Tank for acid compartment, 6. Circulating pumps, 7. Valves, 8. Flow meters, 9. Conductivity meters, 10. pH meters, 11. DC power supply.

行滴定. 氢氧化钠的浓度以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液为标定液, 甲基红为指示剂进行滴定. 氯化钠或微量 Cl^- 的浓度根据范围采用银量法或电导滴定法测量. 微量 Na^+ 的浓度采用离子色谱法测量. 溶液的电导率采用电导率仪进行测量. 在操作过程中, 每 0.5 小时取一次样, 同时记录膜堆两侧的电势和电流值, 以及相应槽室中的溶液体积.

双极膜电渗析实验以相应产品的电流效率 (η) 和生成单位质量氢氧化钠的电耗 (E) 作为评价指标. 具体计算方法如下:

$$\eta = \frac{Fz(c_t V_t - c_0 V_0)}{I t n_t} \times 100\% \quad (1)$$

$$E = \int_0^t \frac{U I dt}{3600 \times 10^3 \times m} \quad (2)$$

其中, F 为法拉第常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; z 为迁移离子所需要的电子数; c_t 为实验结束时产物的浓度, 单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_t 为实验结束时产物的体积, 单位 L; c_0 为实验开始时产物的浓度, 单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_0 为实验开始时产物的体积, 单位 L; n 为膜堆组数; I 为电流, 单位 A; t 为时间, 单位 s; U 为电压, 单位 V; $(3600 \times 10^3)^{-1}$ 是将单位 J 换算成 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 的系数; m

为生成氢氧化钠的质量, 单位 kg.

2 结果与讨论

2.1 处理体积的影响

已有文献表明酸、碱初始浓度对双极膜电渗析过程有影响^[20], 随着酸和碱初始浓度的增大, 由于渗透压的增高, 水解离产生的 H^+ 和 OH^- 减少, 而降低了酸和碱的产量. 另一方面, 酸和碱初始浓度的增加, H^+ 和 OH^- 反渗现象明显, 酸和碱的产量也会减少. 因此, 在双极膜电渗析实验中, 酸和碱室内溶液需要一个较低的初始浓度. 但是, 初始浓度不能过低, 否则会使得初始阶段体系的电阻较大, 电耗较高. 因此, 本文选择酸和碱的初始浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

为了探究采用双极膜电渗析方法降低该香料废水含盐量和回收酸碱的可行性, 及废水处理时间对脱盐率和酸碱产物浓度的影响, 分别进行了废水处理量为 2 L 和 3 L 的研究. 由于随着处理时间的延长, 盐室中氯化钠的浓度会不断减小, 相应的极限电流密度也会降低, 因此, 该组实验选择的电流密度较低, 为 $144 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

1) 废水处理体积为 2 L

当一次性向盐室中加入 2 L 香料废水时, 处理 5.5 h 至盐室体积减小到低于双极膜电渗析装置中溶液正常循环的最小体积, 因此停止实验. 此时盐室中氯化钠的浓度为 $25.36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 除盐率达到 90.4% (表 1). 酸室中盐酸浓度达到 $1.85 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而碱室中氢氧化钠的浓度在处理 3.5 h 后不再增加, 保持在 $1.60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右 (图 3(A)). 盐室溶液体积减小主要有以下两个原因: 1) 水从盐室向酸室与碱室渗透; 2) 盐室中 Na^+ 以结合水的形式向碱室迁移^[21]. 由图 3(A) 所示, 在处理废水约 3.5 h 后, 酸碱浓度增长缓慢, 这是由于在电渗析的作用下盐室中盐的浓度不断降低, 导致 Na^+ 和 Cl^- 的传质速率降低. 另一方面, 随着酸碱浓度的升高, H^+ 和 OH^- 的浓差扩散现象明显, 导致酸室和碱室中的 H^+ 和 OH^- 渗漏入盐室中而含量下降. 而在处理 3.5 h 后, 碱室中氢氧化钠的浓度低于酸室中盐酸的浓度的原因是 Na^+ 在进行迁移时为水合离子迁移, 在盐室含盐浓度较低时, Na^+ 形成的水合离子所带水分子数相对于高浓度时较多^[22], 其迁移到碱室后会明显增大碱室溶液的体积, 而影响氢氧化钠的浓度提高.

随着处理时间的增长, 酸、碱电流效率均持续减少 (图 3(B)), 最终实验生成盐酸的电流效率为 28.9%, 生成氢氧化钠的电流效率为 29.1%. 电流效率下降主要有以下四点原因: 1) 由于酸、碱室相应的酸和碱浓度随着反应进行而增大, 浓度差和离子交换膜的非理想选择性造成的离子渗漏^[23], 使酸室中的 H^+ 和碱室中的 OH^- 进入盐室; 2) H^+ 在电场

力的作用下发生迁移, 由酸室进入盐室, 同时其中还有部分的 H^+ 在电场力的作用下从盐室迁移至碱室, 消耗掉碱室中的 OH^- , 从而使酸室中的 H^+ 和碱室中的 OH^- 浓度均减小; 3) 因为酸、碱室中酸和碱浓度的增加, 使得双极膜中解离水出现逆向作用, H^+ 和 OH^- 扩散至双极膜中间层界面, 结合成水分子; 4) 在实验后期, 当盐室中盐浓度下降到一定程度时, 施加的电流密度超过了极限电流密度^[24], 为了保持一定量可以迁移的离子, 盐室中膜表面的水解离成 H^+ 和 OH^- , 分别在电场力的作用下迁移至碱室和酸室, 与其中的 OH^- 和 H^+ 反应, 从而导致电流效率下降.

高盐香料废水处理采用恒流操作, 电耗随着时间的增加而线性增加. 通过计算可得, 生成单位质量氢氧化钠所需的电耗为 $2.76 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2) 废水处理体积为 3 L

一次性处理 2 L 废水时, 由于盐室体积不断减小, 最终低于双极膜电渗析溶液循环的最小体积, 使得处理时间仅为 5.5 h, 此时盐室的香料废水中还含有大量的氯化钠未完全转化为酸碱产物, 所得的酸碱产物浓度偏低. 为了更好地研究双极膜电渗析的对该溶液的除盐能力, 必须保证实验过程中满足体积要求, 因此进行了盐室初始体积 3 L 的实验, 其他储液槽溶液体积也相应增加. 结果如表 2 和图 4 所示.

从图 4 可知, 当处理 3 L 废水时, 操作时间可增加到 8.0 h, 最终盐酸浓度达到 $1.93 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 氢氧化钠浓度为 $1.70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均比处理 2 L 废水时

表 1 体积为 2 L 时处理情况
Tab. 1 Treatment results with the volume of 2 liters

Compartments		Before	After
Salt	C_{NaCl}	$2.71 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($158.42 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$0.43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($25.36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)
	Volume/L	2.0	1.2
	Desalination rate/%	—	90.4
Acid	$C_{\text{HCl}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.10	1.85
	Volume/L	2.0	2.1
	Current efficiency/%	—	28.9
Base	$C_{\text{NaOH}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.10	1.60
	Volume/L	2.0	2.4
	Current efficiency/%	—	29.1

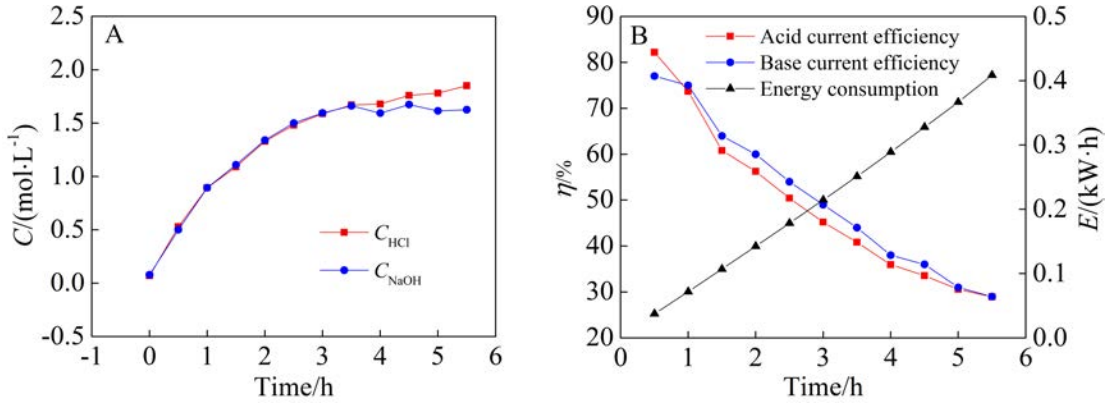


图 3 废水处理体积为 2 L 时的产物浓度(A)和电流效率及电耗(B)随时间变化

Fig. 3 Changes of concentration (A), and current efficiency and energy consumption (B) with time when treated 2 liters of wastewater

表 2 体积为 3 L 时处理情况
Tab. 2 Treatment results with the volume of 3 liters

Compartment		Before	After
Salt	C_{NaCl}	2.71 mol·L ⁻¹ (158.42 g·L ⁻¹)	0.03 mol·L ⁻¹ (1.90 g·L ⁻¹)
	Volume/L	3.0	1.6
	Desalination rate/%	—	99.4
Acid	C_{HCl} /(mol·L ⁻¹)	0.10	1.93
	Volume/L	3.0	3.1
	Current efficiency/%	—	30.7
Base	C_{NaOH} /(mol·L ⁻¹)	0.10	1.70
	Volume/L	3.0	4.0
	Current efficiency/%	—	36.0

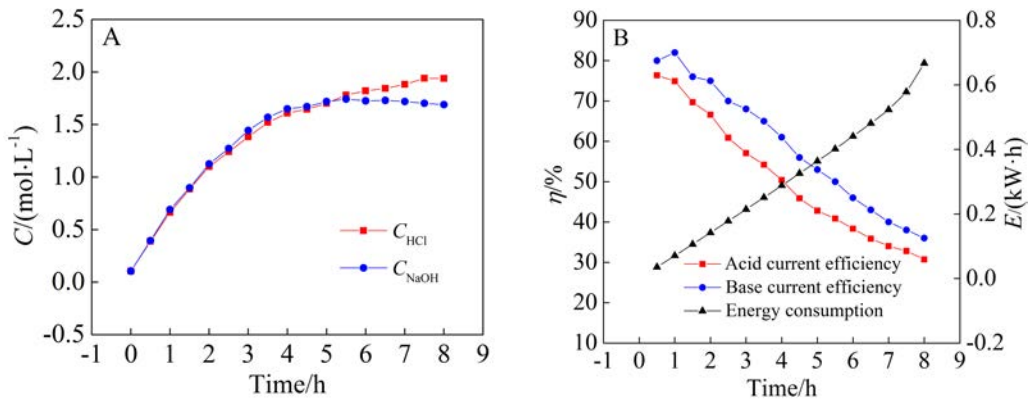


图 4 废水处理体积为 3 L 时的产物浓度(A)和电流效率及电耗(B)随时间变化

Fig. 4 Changes of concentration (A), and current efficiency and energy consumption (B) with time when treated 3 liters of wastewater

有所提高. 同时, 盐室中剩余氯化钠浓度仅为 1.90 g·L⁻¹, 脱盐率达到 99.4%, 比处理 2 L 废水时提高

近 10%氯化钠脱除更加彻底. 因此, 在不改变废水中各含量浓度的前提下, 体积为 3 L 可以保证足够

的处理时间,通过处理时间的延长可达到提高脱盐率与提高酸与碱浓度的目的.与处理2 L废水时类似,处理3.5 h后,酸与碱的浓度增加缓慢,并且在5.5 h后碱室中氢氧化钠的浓度低于盐酸的浓度.

处理3 L废水时生成盐酸的电流效率为30.7%,生成氢氧化钠的电流效率为36.0%(图4(B)),与处理2 L废水时相比均有一定的提升.而从电耗的变化来看,由于是恒流操作,电耗随着时间的增加而线性增加.通过计算可得,生成单位质量氢氧化钠所需的电耗为 $2.58 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$,这相较于处理2 L废水时有所减小.这是由于伴随着电流效率的提高,电耗也相应的降低.

2.2 盐室补加废水原料的影响

当一次性处理2 L或3 L废水时,在反应后期均出现酸碱浓度增长缓慢的现象,为了探究此现象的主要影响因素是盐室中氯化钠浓度降低还是酸、碱浓度升高,设计了向盐室中补加废水原料的实验.另一方面,通过补加废水原料的方法可以保持盐室中溶液的体积恒定,使操作可持续进行,同时可以模拟工业上的连续操作.具体操作为反应初始时,向盐室中加入2 L香料废水.由于补充香料废水的同时会不断向盐室中补充氯化钠,在实验过程中氯化钠的含量会维持在一个较高的水平(图5(C)),因此该部分实验的电流密度调整为 $400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.在 25°C 下进行电渗析,每0.5 h向盐室中补加香料废水维持盐室体积始终为2 L.实验共补加废水原料1015 mL,具体实验结果如图5所示.

电渗析7.0 h后,盐酸浓度达到 $1.830 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,同时氢氧化钠的浓度提高到 $2.283 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图5(A)).与不补加废水原料的结果相比,氢氧化钠的浓度有较大的提升.这是由于在补加废水原料的情况下,盐室中的原料得到了一定的无机盐补充,可以将盐室中的 Na^+ 和 Cl^- 离子浓度维持在一个较高的水平(图5(C)),在大大减小了由于渗透作用造成的水迁移的同时,也抑制了 H^+ 和 OH^- 的浓差扩散现象.

补加废水原料的方式得到的氢氧化钠的浓度高于不补加废水原料的方式,并且仍呈持续上升的趋势.此现象表明采用双极膜电渗析法生产的酸、碱浓度主要由盐室中氯化钠浓度影响,即通过抑制盐室中氯化钠浓度的减小,可以提高生成酸、

碱的浓度.但酸室中盐酸的浓度提升不明显并且始终较碱室中氢氧化钠的浓度低,这是由于阴离子交换膜对体积小的 H^+ 选择透过性不高,会发生漏 H^+ 的现象^[25-26].尤其是在较高的电流密度条件下,离子迁移速率更大,透过阴离子交换膜渗漏 H^+ 的程度更加明显,酸室的 H^+ 会通过阴离子交换膜渗漏到盐室而降低其中 H^+ 浓度.通过pH检测,盐室确实在双极膜电渗析过程中始终呈酸性.

由图5(B)中电流效率变化情况可知,生成盐酸的电流效率为23.2%,生成氢氧化钠的电流效率为32.2%,结合上述不补加废水原料的结果可得,氢氧化钠的电流效率总是比盐酸的电流效率要大,这是因为透过阴离子交换膜渗漏的 H^+ 除了部分在电场力的作用下从酸室迁移至盐室,并继续迁移至碱室和 OH^- 结合之外,还有部分残留在了盐室之中,因此,酸室中 H^+ 的减少量要大于碱室中 OH^- 的减少量.

同时可以发现,补加废水原料的情况下的氢氧化钠电流效率与不补加废水原料的结果相似,但是由于在高电流密度下酸室透过阴离子交换膜渗漏 H^+ 较严重,使得盐酸的电流效率低于不补加废水原料的结果(图4(B)与图5(B)).从图5(B)中电耗的变化情况计算可得,生成单位质量氢氧化钠所需的电耗为 $3.58 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$.

综上所述,补加废水原料可一定程度上减缓盐室氯化钠浓度的减小速率,使得碱室中氢氧化钠的浓度可以有效提高,但由于酸室中透过阴离子交换膜渗漏 H^+ 现象的存在,酸室中的盐酸的浓度提高不明显.

2.3 盐室补加氯化钠固体的影响

为了进一步研究盐室中盐浓度对生成酸、碱浓度的影响,通过补加氯化钠的方式,控制盐室中的氯化钠浓度始终约为初始浓度.具体操作为盐室中加入2 L香料废水,电流密度设置为 $400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$,在 25°C 下进行电渗析,每0.5 h向盐室中补加氯化钠固体和去离子水维持浓度为 $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,体积为2 L.实验共补加氯化钠438 g,具体结果如图6所示.

从图6(A)中可以看出,电渗析7.0 h后,通过维持盐室中氯化钠浓度,生成的盐酸浓度从 $1.830 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.928 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,同时氢氧化钠的浓度从 $2.283 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $3.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.因此,将盐室维持氯化钠高浓度,可以进一步提高酸室中

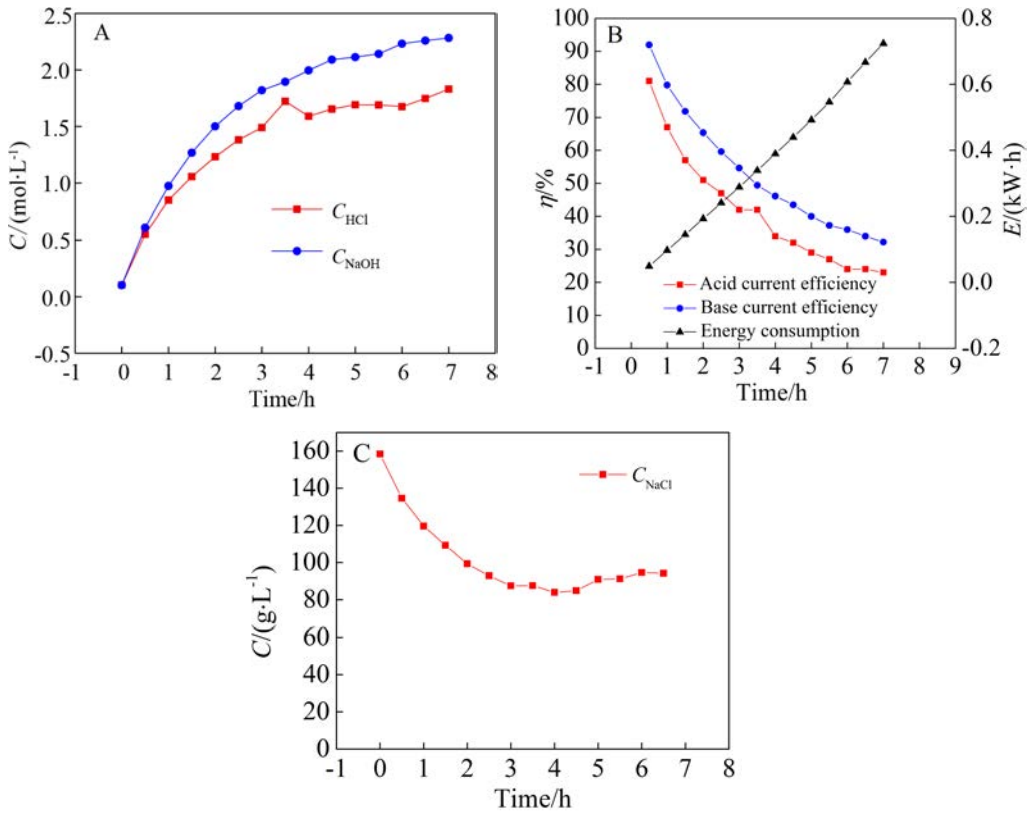


图 5 盐室补加废水原料时,产物浓度(A)、电流效率及电耗(B)和盐室浓度(C)随时间变化
Fig. 5 Change of acid and base product concentration(A), current efficiency and energy consumption (B), and salt concentration (C) with time when refill the salt compartment with wastewater.

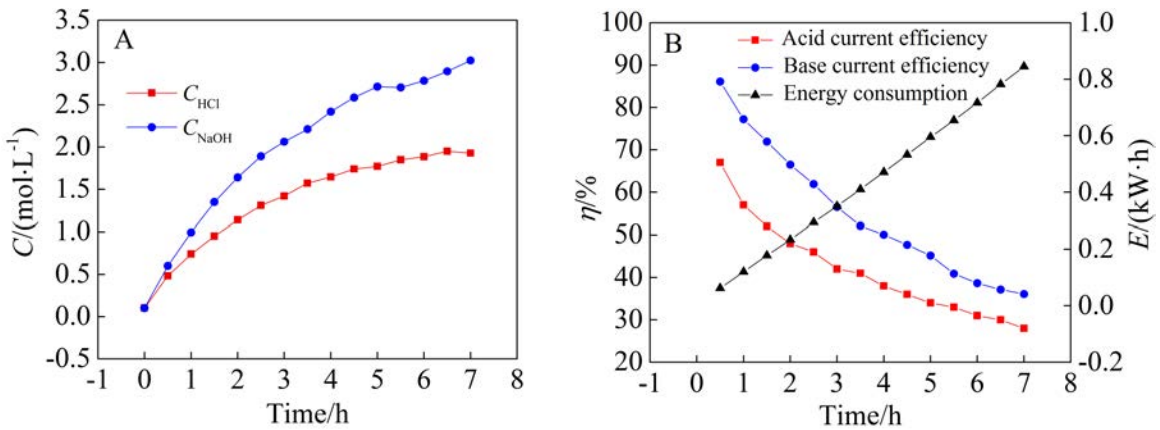


图 6 盐室补加氯化钠固体时,产物浓度(A)和电流效率及电耗(B)随时间变化
Fig. 6 Changes of product concentration (A), and current efficiency and energy consumption (B) with time when refilled the salt compartment with NaCl

盐酸和碱室中氢氧化钠的浓度,并且从图 6(A)中浓度变化的趋势可知,盐酸和氢氧化钠还可以继续富集.虽然氢氧化钠与盐酸的浓度通过补加氯化钠固体的方式可以提高,但是氢氧化钠浓度始

终高于盐酸,这是由于透过阴离子交换膜渗漏 H^+ 的现象始终存在,并且随着 H^+ 浓度的增大,漏 H^+ 现象越严重.

在相同时间点,补加氯化钠固体的电流效率比

补加废水原料的电流效率高(图 5(B)和图 6(B)), 盐酸和氢氧化钠的电流效率分别为 27.9% 和 36.1%。这是因为在盐室浓度始终维持较高的情况下, Na^+ 和 Cl^- 的传质可以维持在较高速率, 抑制了 H^+ 和 OH^- 的浓差扩散现象, 使得盐酸和氢氧化钠的电流效率维持在较高的状态。由图 6(B)中的电耗变化情况计算可得生成单位质量氢氧化钠所需的电耗为 $3.27 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 低于向盐室中补加废水原料的方法。这是因为此时盐室中的溶液始终维持在一个高浓度, 膜堆电阻始终保持恒定, 所以电耗较小, 与此时电流效率较高相呼应。

2.4 碱室中 Cl^- 以及酸室中 Na^+ 渗漏分析

因为离子交换膜的非理想选择透过性, 双极膜电渗析中除透过阴离子交换膜渗漏 H^+ 现象外, 还存在碱室中出现 Cl^- 和酸室中出现 Na^+ 的现象。因此, 本研究通过采用 H 型玻璃电解槽的模拟, 研究不同离子交换膜条件下, Cl^- 向碱室中渗漏和 Na^+ 向酸室中渗漏情况。

1) Cl^- 向碱室的渗漏

Cl^- 向碱室的渗漏情况是由阳离子交换膜的性能影响的。因此选择不同的阳离子交换膜, 观察 Cl^- 的渗漏情况。300 mL 香料废水做阳极液, 300 mL 的氢氧化钠溶液 ($0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 为阴极液, 阳极为钛板, 阴极为不锈钢, 控制电流密度为 $260 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 两隔室中间的阳离子交换膜材料分别选择 TRJCM、N2030 和 JCM-II, 电解 6 h, 用电导滴定法测试阴极室中 Cl^- 的含量, 结果如表 3 所示。

电解 6 h 后, TRJCM 膜条件下的阴极室 Cl^- 浓度达到 $343 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, N2030 条件下的 Cl^- 浓度仅为 $49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cl^- 的迁移量分别为 2.90 mmol 和 0.41 mmol。而 JCM-II 条件下的 Cl^- 浓度甚至低于实验中电导滴定法的测量下限, 无法获得具体数值。说明阳离子交换膜对 Cl^- 的阻隔有着 $\text{JCM-II} > \text{N2030} > \text{TRJCM}$ 的顺序。

2) Na^+ 向酸室的渗漏

Na^+ 向酸室的渗漏情况是由阴离子交换膜的性能影响的, 因此选择了不同的阴离子交换膜, 以观察 Na^+ 的渗漏情况。300 mL 香料废水做阴极液, 为了避免盐酸中 Cl^- 在阳极附近发生氧化反应而产生影响, 采用 300 mL 的硫酸溶液 ($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 为阳极液, 阳极为钛板, 阴极为不锈钢, 控制电流密度为 $260 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 两隔室中间阴离子交换膜材料分别选择 TRJAM 和 JAM-II, 电解 6 h, 用离子色谱

表 3 不同阳离子交换膜下阴极室中的 Cl^- 含量
(单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Tab. 3 Cl^- concentration in cathode compartment with different cationic membranes (unit: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Time/h	TRJCM	N2030	JCM-II
0.0	NA	NA	NA
0.5	NA	NA	NA
1.0	NA	NA	NA
1.5	NA	NA	NA
2.0	NA	NA	NA
2.5	49	NA	NA
3.0	98	NA	NA
3.5	98	NA	NA
4.0	98	NA	NA
4.5	98	NA	NA
5.0	196	NA	NA
5.5	294	NA	NA
6.0	343	49	NA

备注: NA 表示阴极室中 Cl^- 含量低于检测限; $49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 4 不同阴离子交换膜下阳极室中的 Na^+ 含量
(单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Tab. 4 Na^+ concentration in anode compartment with different anionic membranes (unit: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Time/h	TRJAM	JAM-II
0.0	132.69	1.64
0.5	131.78	1.84
1.0	135.95	1.77
1.5	127.09	1.90
2.0	123.29	1.86
2.5	119.98	1.93
3.0	117.36	2.04
3.5	114.13	2.08
4.0	112.01	2.15
4.5	105.44	2.17
5.0	104.73	2.06
5.5	105.89	2.02
6.0	112.45	2.07

法测试阳极室中 Na^+ 的含量, 结果如表 4 所示。

实验过程中, 使用 TRJAM 膜条件下的渗透到阳极室中的 Na^+ 浓度高于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而在使用

JAM-II 条件下阳极室的 Na^+ 的渗透量仅为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, Na^+ 的迁移量分别为 1.47 mmol 和 0.03 mmol . 为了消除 Na^+ 从 H 槽玻璃材料中渗出造成的影响, 设计空白对照实验, 在 H 槽中放入同样体积的超纯水, 密封静置 2.0 h 和 16.0 h 后, 测量溶液中由 H 槽玻璃材料中渗漏出的 Na^+ 对实验中 Na^+ 的测定影响很小(表 5). 因此, Na^+ 透过 TRJAM 膜渗漏进阳极室的程度远远大于 JAM-II 的程度, 说明 JAM-II 的阻隔 Na^+ 效果高于 TRJAM.

表 5 超纯水空白实验

Tab. 5 Blank experiment with ultrapure water

Time/h	2.0	16.0
Na^+ content/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NA	1.51

2.5 离子交换膜种类的影响

由于 JAM-II 对 Na^+ 的阻隔效果高于 TRJAM (Na^+ 的迁移量分别为 1.47 mmol 和 0.03 mmol), 而阳离子交换膜 N2030 和 JCM-II 阻隔 Cl^- 离子能力相近(Cl^- 迁移量分别为 0.41 mmol 和 NA). 因此将 N2030 和 JCM-II 阳离子交换膜分别与双极膜(BPM-I)和 JAM-II 阴离子交换膜组合, 应用到双极膜电渗析器中, 采用补加废水原料液的方式研究其综合性能. 控制实验条件与 2.2 中实验条件相同, 初始向盐室中加入 2 L 香料废水, 电流密度为 $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行电渗析, 每 0.5 h 向盐室中补加香料废水维持盐室体积始终为 2 L .

从图 7(A)中可以看出, 分别在阳离子交换膜 N2030 和 JCM-II 操作条件下, 其酸室盐酸浓度和碱室氢氧化钠浓度的变化规律相似, 且图 7(B)中的电流效率的变化规律接近. 但由图 7(B)电耗变化可知, 在相同时间点时, 阳离子交换膜 N2030 的电耗明显高于 JCM-II. 这是因为在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 阳离子交换膜 N2030 比 JCM-II 有更高的膜电阻, 所以导致膜堆电阻更大, 电耗明显增大. JCM-II 和 N2030 条件下的电耗分别是 $3.58 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4.18 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$. 因此综合考虑, 使用 JAM-II/BPM-I/JCM-II 组合时效果最好, 电耗最小. 在 3.5 h 时, 由于使用阳离子交换膜 N2030 在电流密度恒定为 $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 条件下的膜堆电压已超过电源的最大量程, 此时已经不能进行恒流操作, 为了方便比较, 3.5 h 后的数据此处不再显示.

2.6 膜污染分析

由于原料是含高盐的香料废水, 成分复杂, 除了氯化钠之外, 其他组分很难测量, 因此增大了降解和分离废水的难度. 双极膜电渗析中所使用的离子交换膜是用于分隔各室分离溶液的重要组件, 因此离子交换膜性能的好坏, 直接影响了废水的分离效果.

不同的溶液, 或多或少都会对离子膜产生一定的污染, 污染程度越严重, 就会使离子膜的使用寿命越短, 影响离子膜性能的发挥. 因此, 离子膜的性能好坏, 除了体现在其功能性上, 还体现在其抗污染能力上.

经过多次实验, 双极膜电渗析实验后膜堆中

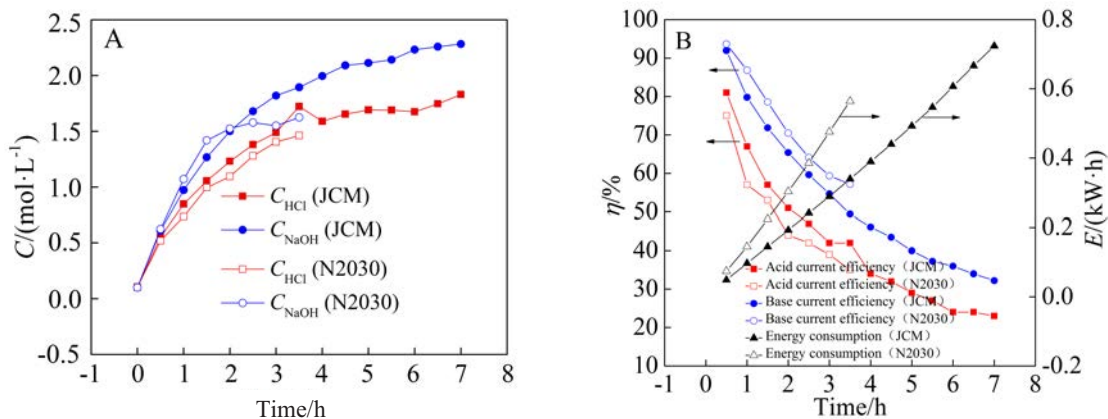


图 7 不同离子交换膜下产物浓度(A)和电流效率及电耗(B)随时间变化

Fig. 7 Changes of product concentration (A), and current efficiency and energy consumption (B) with time for different cation exchange membranes.

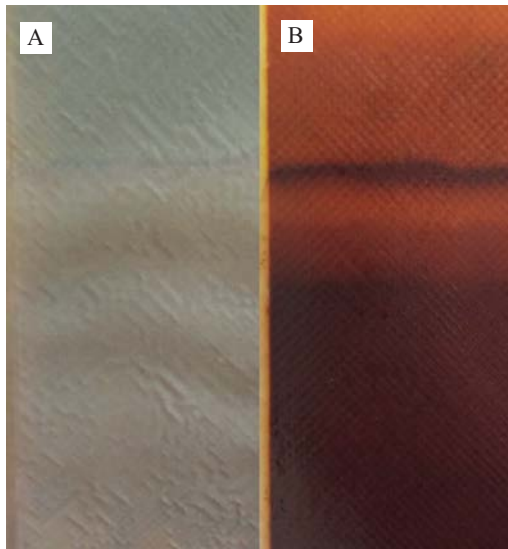


图 8 JCM-II(A)和 JAM-II(B)膜污染情况

Fig. 8 Membrane fouling of JCM-II(A) and JAM-II(B)

JCM-II 比 JAM-II 膜表面污染程度小(图 8)。这是由于香料废水中含有大量的呋喃酮等有机物, 此类有机物基团带负电荷, 在电场力的作用下会迁移至阴膜(JAM-II)表面, 在其表面富集, 大量的色素附着在 JAM-II 上, 使 JAM-II 呈现出褐色。同时, JAM-II 的下半部分颜色深于上半部分, 这是由于有机物基团是大分子, 在重力的作用下, 其在隔室中的分布并不均匀, 下半部分由于重力沉降和使得有机物浓度更高, 因此造成颜色更深。

虽然 JAM-II 膜表面有色素附着, 但是通过多次实验发现, 实验结果的可重复性高, JAM-II 上的色素附着对其性能的发 挥影响不大。因此对于该废水的处理, 实验装置中的离子膜组合 JAM-II/BPM-I/JCM-II 是可行的。

3 结 论

本研究采用双极膜电渗析法对某企业高盐香料废水进行处理, 在不引入新的杂质情况下, 有效地降低了其中的盐含量, 并同时生成更有价值的酸和碱。当一次性处理 3 L 废水时, 保证了足够的处理时间, 可以将废液中的氯化钠浓度从 $158.42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $1.90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 脱盐率达到 99.4%, 同时盐酸的浓度能达到 $1.93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氢氧化钠的浓度能达到 $1.70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 生成盐酸和氢氧化钠的电流效率分别为 30.7% 和 36.0%, 电耗为 $2.58 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。分别通过向盐室中补加废水原料和氯化钠固体的方式, 均可抑制盐室中氯化钠浓度的减小, 将生成

的氢氧化钠的浓度显著地提高, 且后者提高的程度更为明显。从阻隔 Cl^- 渗漏效果来看, 阳离子交换膜有着 JCM-II > N2030 > TRJCM 的顺序, 阴离子交换膜 JAM-II 阻隔 Na^+ 的能力明显高于 TR-JAM, 且从电耗的角度分析, 阳离子交换膜 JCM-II 比 N2030 有着更低的膜电阻。综合考虑使用 JAM-II/BPM-I/JCM-II 组合时效果最好, 能耗最低。

参考文献(References):

- [1] He S Z(和树庄), Chen L J(陈吕军). Discussion about some problems in execution of 《Standard for Discharge of Wastewater GB8978-1996》[J]. Environmental Protection (环境保护), 2000, 1: 7-8.
- [2] Ebrahimi M, Kazemi H, Rockaway T, et al. Integrated approach to treatment of high-strength organic wastewater by using anaerobic rotating biological contactor[J]. Journal of Environmental Engineering, 2018, 144(2): 04017102.
- [3] Azuma T, Otomo K, Kunitou M, et al. Performance and efficiency of removal of pharmaceutical compounds from hospital wastewater by lab-scale biological treatment system[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2018, 25(15): 14647-14655.
- [4] Alvarino T, Suarez S, Lema J, et al. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 297-306.
- [5] L'Amour R J A, Azevedo E B, Leite S G F, et al. Removal of phenol in high salinity media by a hybrid process (activated sludge + photocatalysis)[J]. Separation & Purification Technology, 2008, 60(2): 142-146.
- [6] Ali M A B, Rakib M, Laborie S, et al. Coupling of bipolar membrane electro dialysis and ammonia stripping for direct treatment of wastewaters containing ammonium nitrate[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 244(1/2): 89-96.
- [7] Ravikumar K, Ramalingam S, Krishnan S, et al. Application of response surface methodology to optimize the process variables for Reactive Red and Acid Brown dye removal using a novel adsorbent[J]. Dyes & Pigments, 2006, 70(1): 18-26.
- [8] Huang C H, Xu T W, Zhang Y P, et al. Application of electro dialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 288(1): 1-12.
- [9] Kai Z, Meng W, Wang D, et al. The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electro dialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 341(1/2): 246-251.
- [10] Ferrer J S J, Laborie S, Durand G, et al. Formic acid regen-

- eration by electromembraneprocesses[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1/2): 509-516.
- [11] Jaime-Ferrer J S, Couallier E, Viers P, et al. Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 328(1/2): 75-80.
- [12] Zhu X, Hatzell M C, Cusick R D, et al. Microbial reverse-electrodialysis chemical-production cell for acid and alkali production[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 31(6): 52-55.
- [13] Shen J N, Yu J, Huang J, et al. Preparation of highly pure tetrapropyl ammonium hydroxide using continuous bipolar membrane electrodialysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220(11): 311-319.
- [14] Wang X L, Wang Y M, Zhang X, et al. *In situ* combination of fermentation and electrodialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: operational compatibility and uniformity[J]. Bioresource Technology, 2012, 125: 165-171.
- [15] Novalic S, Okwor J, Kulbe K D. The characteristics of citric acid separation using electrodialysis with bipolar membranes[J]. Desalination, 1996, 105(3): 277-282.
- [16] Lameloise M L, Lewandowski R. Recovering l-malic acid from a beverage industry waste water: Experimental study of the conversion stage using bipolar membrane electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 403(3): 196-202.
- [17] Xue S, Wu C M, Wu Y H, et al. Bipolar membrane electrodialysis for treatment of sodium acetate waste residue [J]. Separation & Purification Technology, 2015, 154: 193-203.
- [18] Jiang C X, Wang Q Y, Zhang Y L, et al. Separation of methionine from the mixture with sodium carbonate using bipolar membrane electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 498: 48-56.
- [19] Gao Y(高艳荣), Wang J(王建友), Liu H(刘红斌). Clean preparation of acid and base by NaCl splitting using bipolar membrane electrodialysis[J]. Membrane Science & Technology(膜科学与技术), 2014, 34(3): 96-103.
- [20] Wei Y X(卫艳新). Treatment of typically chemical wastewater by bipolar membrane electrodialysis (BMED) [D]. University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2012.
- [21] Robbins B J, Field R W, Kolaczowski S T, et al. Rationalisation of the relationship between proton leakage and water flux through anion exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 118(1): 101-110.
- [22] Huang L(黄磊). Production of sulfuric acid and sodium hydroxide from sodium sulfate of simulated wastewater by BMED[D]. East China University of Science and Technology(华东理工大学), 2015.
- [23] Boudet-Dumy M, Lindheimer A, Gavach C. Transport properties of anion exchange membranes in contact with hydrochloric acid solutions. Membranes for acid recovery by electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 57(57): 57-68.
- [24] Zhao J(赵婧). The purification of γ -aminobutyric acid by ultrafiltration and electrodialysis techniques[D]. Jiangnan University, 2006.
- [25] Raucq D, Pourcelly G, Gavach C. Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electro-electrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane[J]. Desalination, 1993, 91(2): 163-175.
- [26] Pourcelly G, Tugan I, Gavach C. Electrotransport of HCl in anion exchange membranes for the recovery of acids. Part II. Kinetics of ion transfer at the membrane-solution interface[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 85(2): 195-204.

Bipolar-Membrane Electrodialysis Method to Treat Industrial High Saline Perfume Wastewater

ZHANG Jian, NIU Dong-fang, HU Shuo-zhen, ZHANG Xin-sheng*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Large amount of organic saline wastewater is generated from various chemical industries. The contents of organic saline wastewater are more and more complicated as they are created from different types of industries. Directly discharging the organic saline wastewater without pre-treatment can generate severe environmental problem and waste useful resources. It is necessary to use an economical method to treat the organic saline wastewater and recover the salt into useful materials to achieve resource reuse. Bipolar-membrane electrodialysis (BMED) is one of the methods that can remove salt from the wastewater and convert it into certain acid and base with higher value than salt. After BMED process, the organics left in the treated wastewater can be further removed by normal methods. This research focuses on treating an industrial saline perfume wastewater, which contains high contents of NaCl and organic compounds, with BMED method. The purpose is to reduce the NaCl concentration and convert it into high valued acid and base with high concentrations. When 3 liters of wastewater were treated, the processing time is guaranteed. The concentrations of recovered acid and base were $1.93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The desalination rate reached 99.4%, and current efficient and electricity consumption were 30.7% and $2.58 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. By adding waste water raw material and NaCl solid in the salt compartment, the reduction of NaCl concentration in salt compartment could be inhibited, and the concentration of NaOH was increased significantly, and the degree of the latter became more obvious. For cathodic exchange membranes, their ability to prevent Cl^- penetration decreased as following order: JCM-II > N2030 > TRJCM. For anodic exchange membranes, JAM-II had better Na^+ penetration preventing ability than TRJAM. JCM-II had lower membrane resistance, so that it consumed less electrical energy than N2030. Overall, a combination of JAM-II/BPM-I/JAM-II membranes showed the best performance and least electricity consumption.

Key words: bipolar-membrane electrodialysis; high saline content perfume wastewater; desalination rate; salt concentration