

纳滤膜分离技术及其在盐湖卤水 资源开发中的应用

宋卫得,王海增,邢 坤,郭鲁钢,李冬梅
(中国海洋大学化学化工学院,山东 青岛 266003)

摘 要: 介绍了纳滤膜分离技术原理及其主要应用领域,结合我国盐湖卤水资源的特点与开发利用现状,提出了将纳滤膜分离技术应用于卤水资源综合利用的设想。
关键词: 纳滤; 膜分离; 盐湖; 卤水; 综合利用
中图分类号: TS396 文献标识码: A 文章编号: 1008- 858X(2006) 04- 0056- 05

0 引 言

在我国青海、新疆、西藏和内蒙古等省区分布着众多盐湖,盐湖卤水中含有丰富的钾、镁、锂、溴、硼等重要化学资源。其中青海盐湖以储量丰富、矿种齐全、分布集中、开采便利四大优点成为开发条件最为优越的盐湖^[1]。现已基本探明仅青海柴达木盆地的32个盐湖中,无机盐总储量就达3 832亿吨。其中钾资源含量约占我国总储量的97%;盐湖锂资源储量约占我国总储量的80%以上,占世界盐湖总储量的1/3;盐湖中镁盐的储量也很高^[2]。

自20世纪80年代,我国就开始了大规模的盐湖卤水资源开发。20多年来,随着科学技术的不断进步,盐湖卤水资源开发以多元水盐体系相图为依据,确定了多种先进的物理化学工艺手段,建立了众多大型的无机盐化工产品生产基地,为我国国民经济的发展提供了物质保证。但是,在盐湖卤水资源开发,特别是在钾、镁、锂等化学资源的开发过程中,还存在着一些问题和不足,主要包括以下几个方面:

①传统钾肥工业生产品种单一,资源综合利用程度低,这既造成了镁、锂等资源的浪费,又使钾肥综合生产成本高,降低了产品市场竞争力;

②单一的镁、锂生产工艺流程复杂,能耗大,使产品成本增加^[2];

③多数钾盐工业就地排放老卤液,使矿床氯化镁浓度增加,从而造成了所谓的“镁害”,浪费了资源,对生态环境造成较大影响^[3~6]。

因此,为了解决传统单一开发模式所造成的资源浪费和环境污染问题,使盐湖卤水开发由单一资源利用型向高效益综合开发型转变,中国科学院青海盐湖研究所等国内众多科研单位,已经做了大量探索性开发工作,并取得了突出的成就。在卤水资源综合利用过程中,关键是二价离子(如, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 等)和一价离子(如, Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 和 Cl^- 等)的分离。而先进的纳滤(NF)膜分离技术的主要性能就是对二价离子和一价离子的有效分离,因此,结合纳滤膜分离技术特点及其应用结果,提出将这种先进膜分离技术应用于卤水资源综合利用的设想。

1 纳滤膜分离技术

纳滤是介于超滤与反渗透之间的新型膜分离技术, 它的出现弥补了反渗透与超滤间的空白^[7]。纳滤膜的研究始于 20 世纪 70 年代 J. E. Cadotte 对 NS-300 膜的研究。20 世纪 80 年代中期, 纳滤膜实现了工业化, 并应用于众多领域, 取得了良好的效果。直到 20 世纪 90 年代, 才由美国的 Film-Tech 公司根据膜的截留相对分子量和膜孔尺寸在纳米尺度范围内的特征, 称其为纳滤膜。

1.1 纳滤膜分离技术的特点

- 1) 具有纳米级孔径。纳滤膜的相对截留分子量介于超滤膜和反渗透膜之间, 约为 200 ~ 1 000 道尔顿。
- 2) 具有荷电性。多数纳滤膜表面带有一定的电荷, 对不同的价态的离子具有不同的截留能力。对二价和多价离子具有很高的截留率, 一般在 90% 以上; 对单价离子截留率相对较低, 一般在 10% ~ 80% 之间。因此, 可以实现水溶液中二价离子和一价离子的相对分离, 这是将纳滤膜分离技术应用于卤水资源综合利用的基础。
- 3) 操作压力低。纳滤膜的操作压力一般低于 1.5 MPa, 故有“低压反渗透”之称^[8]。操作压力低, 大大降低了设备的投资和运行费用, 有利于在许多分离领域中的应用。

1.2 纳滤膜的分离机理

纳滤膜类似于超滤膜和反渗透膜, 均属于压力驱动膜。目前, 大部分学者认为, 纳滤膜分离作用主要是粒径排斥和静电排斥^[9]。对于非电荷分子, 分离机理主要是筛滤或粒径的排斥; 离子的分离机理是筛滤和静电排斥。大部分纳滤膜属于荷电型, 科研人员提出了很多种纳滤膜分离机理和模型。

Donnan 平衡模型是最具有说服力的平衡模型。该理论认为将荷电基团的膜置于盐溶液时, 溶液中的反离子即与膜所带电荷相反的离子, 在膜内的浓度大于其在主体溶液中的浓度; 而同名离子即与膜所带电荷相同的离子, 在膜

内的浓度低于其在主体溶液中的浓度, 由此形成了 Donnan 位差, 阻止了同名离子从主体溶液中向膜内的扩散。为了保持电中性, 反离子同时被膜截留。该模型是将截留率看作是膜的电荷容量、进料液中溶质的浓度以及离子的荷电数的函数来进行预测的, 但没有考虑扩散和对流的影响, 而这些作用在真实的荷电膜中的影响不容忽视。

2 纳滤膜分离技术在水处理中的应用

水处理领域是纳滤膜最重要的应用领域。目前纳滤技术已经成功应用于饮用水软化、海水淡化和废水处理等方面。未来几年中, 纳滤膜技术必将在水处理领域中发挥更大的作用。

2.1 水软化

水软化是生活和工业用水大规模处理手段。传统的软化方法是以离子交换为主, 成本高, 产生固体废弃物。

纳滤膜能有效地截留水中的二价离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-}), 较完全地去除病原体、水中加氯消毒副产物三卤甲烷中间体、痕量杀虫剂、重金属、有机物等^[7]。在发达国家新上水软化装置几乎全部采用纳滤膜分离技术。如, 法国巴黎市郊的 Mery-Sur-Oise 水厂, 采用 NF 法处理 Oise 河水以生产饮用水, 生产能力为 14 000 m^3/d , 两年多的实践已证明产水水质良好, 达到了预期的效果^[11~12]。

我国首套工业化纳滤软化工程, 是由国家海洋局杭州水处理中心设计的, 于 1997 年在山东省长岛南隍城建成。该工程日产 144 吨淡水, 改变了岛上居民饮水长期饮用苦咸水的历史。纳滤软化工程实际运行后, 所得产品水的总硬度为 49 mg/L , 脱除率达 98%; TDS 降为 646 mg/L , 脱除率为 89% 以上, 达到了国家规定的饮用水标准。具体处理数据如表 1 所示。

2.2 含金属离子废水处理

在金属加工和合金生产过程中, 经常用大量水冲洗, 清洗水中含有一定浓度的金属离子,

如镍、铬、铁和铜等盐类。这些废水的排放,既污染了环境,又造成了资源的浪费。采用纳滤膜装置处理,不仅可以回收90%以上的废水,而且可以使金属离子浓缩 10 倍,加以回收。如控制适当的条件,纳滤膜还可以将溶液中不同的金属离子分离。

表 1 长岛县南隍城地下水水质及纳滤产水水质

Table 1 Comparison of quality of the raw water and product water of nanofiltration in Changdao County

测定项目	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻	TDS	总硬度
原水/mg·L ⁻¹	572.5	22.0	464.4	281.3	19.1	5939	2325
产水/mg·L ⁻¹	17.7	4.18	7.9	78.8	1.36	646	49
脱除率/%	97.8	98.1	98.3	72.0	92.9	89.1	98.0

国家海洋局杭州水处理中心楼永通和陈益棠等人^[19]进行了纳滤结合反渗透技术回收电镀镍漂洗水中金属镍的实验,结果表明纳滤膜对镍离子截留率大于97%,可将电镀镍漂洗水浓缩 100 倍以上,其中一级纳滤浓缩工艺流程如图 1 所示:

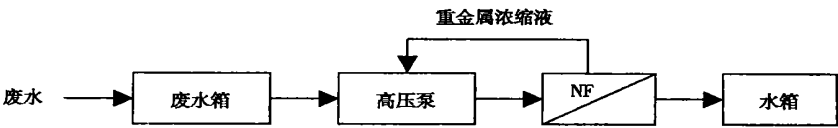


图 1 一级纳滤浓缩工艺流程

Fig. 1 Flowchart for the one-stage nanofiltration concentration

2.3 海水淡化预处理

海水淡化是一项复杂的脱盐过程。海水含盐量高、硬度大、浊度变动大,为了防止其对反渗透膜的污染,海水淡化必须进行预处理^[13]。与传统的海水预处理方法相比,超滤、纳滤膜预处理工艺具有操作步骤简化、占用场地小、能量消耗低、处理效果好等优势。纳滤膜预处理的主要特点:

- ①能够截留小分子有机物,预防反渗透膜污染;
- ②高效截留二价的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 离子,降低了海水硬度,有效预防淡化过程中发生

结垢现象;实验证明 NF 膜对海水中 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 的脱除率分别大于89%、95%、98%;

③除去50%以上的总溶解固体 TDS,降低了海水渗透压,从而可以提高反渗过程的淡水回收率。

国外已经设计试验了将纳滤、反渗透(RO)与多级闪急蒸馏(MSF)集成的海水淡化技术^[14]。海水经 NP 预处理后,去除了80%以上的硬度,TDS 下降了50%左右,且去除了所有有机污染物,从而提高了反渗透的回收率。图 2 是沙特 SWCC (Saline Water Conversion Corporation) 膜集成海水淡化工艺流程图^[14]。

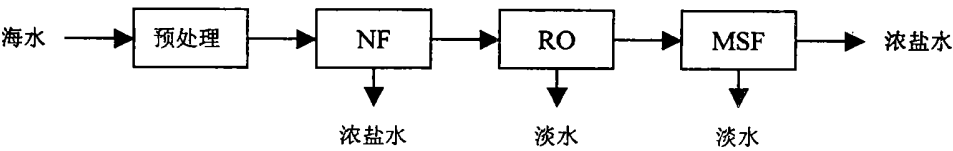


图 2 SWCC 集成膜法海水淡化工艺流程图

Fig. 2 Flowchart for the SWCC integrated membrane processes for seawater desalination

3 将纳滤膜分离技术应用于卤水资源开发的建议

目前, 盐湖卤水资源开发主要根据多元水盐体系相图原理, 采用蒸发结晶的方法使主要组分得到分离提取。由于卤水中成分复杂, 含有多种离子, 要通过逐一结晶分离进行资源综合利用, 非常困难, 而且经济上也不合算。实际上, 单纯靠传统的结晶分离方法难以提高卤水资源开发利用的效益。

纳滤膜分离技术已经成功地大规模应用于水软化, 在含重金属离子废水处理和海水淡化预处理方面也显示出良好的应用前景。这一切主要是利用了纳滤膜对二价离子的截留性能。纳滤膜还具有继续修饰完善, 提高分离一价与二价离子的巨大潜力。因此, 在上述工作的基础上, 有可能将其应用于卤水资源综合利用中一价与二价离子的分离, 从而简化传统的蒸发结晶分离过程。

①研制合适的纳滤膜, 处理钾肥生产中排放的老卤液, 回收镁锂资源。通过改变纳滤膜孔径、荷电性、膜的电荷容量等因素, 实现纳滤膜装置对老卤液中 Mg^{2+} 和 Li^{+} 的最大程度分离, 即在镁离子截留率较高的情况下, 最大限度地提高锂离子的透过量; 然后分别提取镁锂, 从而可以使钾盐生产的效益提高数倍。既实现了卤水中钾、镁、锂资源的综合利用, 又避免了老卤液对环境的污染。

②采用纳滤(NF)与反渗透(RO)膜集成分离技术处理盐湖苦咸水、低浓度卤水, 达到资源回收利用和淡水生产的双重目的。卤水资源综合利用程度低和淡水缺乏是当前西部地区最亟待解决的两个基本问题。在认真总结了国内外众多纳滤技术软化苦咸水工程和集成膜法海水淡化工程的经验后, 我们认为可以将纳滤膜技术(高效截留二价离子)与反渗透膜(高效截留单价离子)技术集成, 对盐湖卤水、苦咸水进行淡化, 同时回收截留液中更高浓度的钾、镁、锂、硼等矿物资源。分离实验路线如图 3 所示:

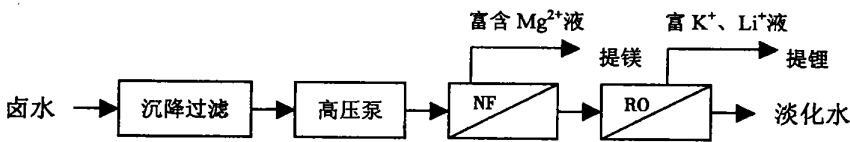


图 3 集成膜处理卤水的分离路线

Fig. 3 Schematic for the separation of components in brines by integrated membrane processes

③研制高性能的荷正电纳滤膜和新型的双极膜^[19~20], 应用于卤水资源开发。纳滤膜按荷电性可分为荷正电纳滤膜和荷负电纳滤膜。当前, 所使用的纳滤膜多数是荷负电纳滤膜, 对荷正电纳滤膜的研究应用较少。然而荷正电纳滤膜能更有效地截留卤水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 将一价 K^{+} 、 Li^{+} 与二价 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相对分离。另外, 将荷正电纳滤膜和荷负电纳滤膜结合起来即可组成双极膜, 它可将一、二价阳离子和一、二价阴离子分离, 如将卤水中的 K^{+} 、 Li^{+} 与 Mg^{2+} 和 Cl^{-} 与 SO_4^{2-} 分离, 为进一步提取镁、锂和钾等资源创造条件。研制高性能荷正电纳滤膜和新型的双极膜, 对卤水资源开发和氯碱工业发展

均具有重要意义。

4 结语与展望

膜技术是 21 世纪最具有发展潜力的分离技术, 国家组织实施的膜技术及应用产业化专项把加快纳滤膜的研究和开发作为重点工作之一。随着纳滤膜技术的不断进步, 其应用领域也将不断扩大。将纳滤膜分离技术, 特别是荷电纳滤膜技术应用于卤水资源综合利用领域中, 具有明显的技术优势和广阔的研究空间。但令人遗憾的是, 到现在为止国内外在这方面的研究还几乎是一片空白。希望国内其他相关

科研单位能够引起重视,并参与到这方面的研究工作中来,争取早日形成适合我国卤水资源开发的纳滤膜分离技术,推动我国盐湖卤水资源综合利用的稳步发展。

参考文献:

[1] 严军, 黄小良. 青海省盐湖钾、镁、锂盐资源开发利用探讨[J]. 盐湖研究, 2002, 10(4): 63-68.

[2] 黄西平. 国内外盐湖(地下)卤水资源综合利用综述[J]. 海洋技术, 2002, 21(4): 66-72.

[3] 金山, 韩金泽, 景燕, 等. 青海省铝、镁、锂金属资源开发利用现状[J]. 盐湖研究, 2005, 13(1): 61-68.

[4] 庞全世, 李权. 柴达木盐湖镁资源综合利用与发展我国镁业的对策[J]. 盐湖研究, 2002, 10(4): 56-60.

[5] 付建龙, 于升松, 等. 柴达木盆地西部第三系油田卤水资源可利用性分析[J]. 盐湖研究, 2005, 13(3): 17-21.

[6] 王海增, 郭鲁钢, 于红. 絮凝吸附法脱除盐湖卤水中的有色物质[J]. 盐湖盐与化工, 2003, 32(1): 22-24.

[7] 吴淑琰, 应桃开. 纳滤(NF)膜法——一种新型的水处理技术[J]. 知识介绍, 2005, 07-08: 69-70.

[8] 张杰. 纳滤膜分离技术的发展与工业应用[J]. 化学工程师, 2005, 113(2): 40-42.

[9] Raman L P, Cheryan M, Rajagopalan N. Consider nanofiltration for membrane separations[J]. Chem Eng Prog, 1994, 90(1): 68-74.

[10] 杨幼坤, 徐军, 等. 青海盐湖资源开发与利用[J]. 矿冶,

2003, 12(1): 67-70.

[11] Ventresque C, Giscón V, et al. An outstanding feat of modern technology: the Mery — Sur — Oise NF treatment plant (340 000m³ /d)[J]. Desalination, 2000, 131: 1.

[12] Cyra B, Chagneau G, et al. Two years of nanofiltration at the . Mery— sur— Oise plant[J]. Desalination, 2002, 147(1-3): 69-75.

[13] 王世昌. 海水淡化工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[14] Hassan A M, Al— Sofi M A K, Al— Amoudi. A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes[J]. Desalination, 1998, 118(103): 35-51.

[15] 俞三传, 高从 . 膜技术在海水淡化和综合利用中的新进展[J]. 海洋通报, 2001, 20(1): 83-87.

[16] 楼永通, 陈益棠, 等. 膜分离技术在电镀镍漂洗水回收中的应用[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 43-47.

[17] 王薇, 杜启云. 纳滤膜分离技术及其进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(3): 5-8.

[18] 高从 , 陈益棠. 纳滤膜及其应用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 310-316.

[19] 徐铜文, 杨伟华, 等. 荷电膜技术在海洋化工过程中的应用及展望[J]. 技术进展, 2001, (6): 20-24.

[20] 张浩勤, 万亚珍, 刘金盾, 等. 荷电纳滤膜[J]. 化学通报, 2005, 68(8): 1-6.

[21] 马振兴, 周燕芳, 等. 一种东台吉乃尔盐湖老卤综合利用新工艺[J]. 盐湖研究, 2005, 13(2): 16-19.

Nanofiltration Technology and Its Application in the Comprehensive Utilization of Bittern Resources

SONG Wei-de, WANG Hai-zeng, XING Kun, GUO Lu-gang, LI Dong-mei
(College of Chemistry & Chemical Engineering , Ocean University of China , Qingdao 266003, China)

Abstract: The separation principles and major applications of nanofiltration membranes are summarized. According to the characteristics of China’s salt lake bittern resources and the status of their exploitations, a new process has been proposed for the utilization of nanofiltration membrane technology for the comprehensive utilization of salt lake bitterns.

Key words: Nanofiltration; Membrane separation; Salt lake; Bittern; Comprehensive utilization