

纳滤膜技术在水处理方面的应用

徐镇¹ 刘天昕^{2*} 王岩青¹ 刘金元¹

1、华能山东发电有限公司滨州公司; 2、国家能源集团天津滨海电力有限公司

DOI: 10.12238/ems.v6i12.10857

[摘要] 纳滤膜(Nanofiltration membranes)作为一种新型的分离膜,其拥有高效、节能和环保等一系列优势,近年来引起了很多学者的关注,出现了很多新研究。目前在水处理领域应用广泛,被认为是新型的高效水处理技术。本文就纳滤膜目前在脱硫脱硝废水处理、垃圾渗滤液处理、印染废水处理、锂镁分离等方向的研究进展分别进行了分类讨论,分析其在对应领域的优势所在,展望未来的发展方向。

[关键词] 纳滤膜; 废水处理; 锂镁分离

[中图分类号] TH3 [文献标识码] A

Application of Nanofiltration Membrane Technology in Water Treatment

Xu Zhen¹ Liu Tianxin^{2*} Wang Yanqing¹ Liu Jinyuan¹

1. HUANENG Shandong Power Generation CO., LTD. Binzhou Branch

2. CHN ENERGY Tianjin Binhai Power CO., LTD.

[Abstract] Nanofiltration membranes, as a novel type of separation membrane, possess a series of advantages such as high efficiency, energy conservation, and environmental protection. They have attracted considerable attention from scholars in recent years, leading to numerous new studies. Currently, they are widely applied in the field of water treatment and are regarded as a new and efficient water treatment technology. This article categorically discusses the research progress of nanofiltration membranes in desulfurization and denitrification wastewater treatment, landfill leachate treatment, printing and dyeing wastewater treatment, lithium-magnesium separation, and other directions. It analyzes their advantages in the corresponding fields and anticipates future development directions.

[Keywords] Nanofiltration membranes; Wastewater treatment; Lithium-magnesium separation

一、引言

随着全球工业化进程的迅猛推进,各类工业废水排放量急剧增加,对自然环境和人类社会的可持续发展构成了前所

未有的挑战。目前国内主要废水排放包括工业污水、生活垃圾导致的污水、使用化肥后的土壤渗滤液等^[1],这些废水中不仅含有大量悬浮物、有机物、重金属等有害成分^[2],还可

能含有难以降解的复杂污染物,对水体生态系统造成了严重破坏,威胁到生物多样性及人类饮用水安全。此外,废水中的氮、磷等营养物质还可能导​​致水体富营养化^{[3][4]}。

纳滤膜技术作为一种介于超滤和反渗透之间的新型压力驱动膜分离技术,凭借其高效、节能、环保的独特优势^[5],逐渐成为废水处理领域的研究热点和实际应用的新宠。纳滤膜孔径适中,能够有效截留分子量在200-1000Da范围内的溶质,包括多价离子、部分有机物和部分小分子物质,同时允许水分子、单价离子及小分子溶质通过,实现了对废水的高效净化与资源回收^[6]。

纳滤膜的分离机制主要是尺寸筛分效应和道南效应^{[7][8]}。尺寸筛分效应指的是在外部压力的作用下,依靠纳滤膜本身孔径尺寸的大小进行物理筛分,较大的电中性物质将被截留,使小孔径的物质通过,而达到分离截留的目的;道南效应又称静电排斥效应,指的是膜表面的荷电情况会影响离子的通过,其具体表现为:与膜表面带有相同电荷的离子会被膜排斥,反之则会吸引。道南效应是膜分离技术中较为重要的筛分机理,根据实际情况的不同,可以选择对膜进行改性,使其表面荷相对应的电荷,从而达到筛分截留的目的^[9]。

二、纳滤膜技术在废水处理中的应用

2.1 处理电厂废水

电厂废水具有硬度高、pH值低、含盐量高和污染物种类多的特点^[10]。其危害则主要表现在破坏生态平衡、影响动植物生长繁殖,污染土壤和水源、影响水生生物生存繁衍,以及排放有毒有害物质危害人类健康等方面^[11]。

目前,纳滤膜技术已经广泛应用于电厂废水处理领域,目前主流的纳滤膜由脂肪族胺单体和均苯三甲酰氯(TMC)通过界面聚合得到,因此会在膜表面呈现出负电性,从而影​​响对正价离子的去除效率^[12]。

Gao等^[13]在通过使用MXene纳米片、羧化多壁碳纳米管(MWCNT)和十二烷基硫酸钠(SDS)的共沉积,在商用NF-90

膜表面设计了一个MXene-MWCNTs-SDS(MMS-COOH)杂化层,MWCNTs和SDS的掺入有效地增加了MXene纳米片的层间距并增强了膜的静电排斥力,通过增强道南效应和尺寸筛分实现了高盐排斥率。此外,MXene具有丰富的表面-OH基团和卓越的氧化还原性能,可以在纳米片表面快速捕获带相反电荷的重金属离子。合成的膜在WFGD废水处理方向展现出了优异的性能,其对 NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} 和 Hg^{2+} 离子的去除率分别为84.4%, 89.0%, 99.8%和99.7%,同时多次循环后仍保持良好的截留性能。

Ding等^[14]提出可以将纳滤装置与电解装置联合用以处理电厂中的脱硫废水,通过微滤装置之后,用水泵将水抽到纳滤膜组件中,经过处理后的出水中,大部分二价金属离子和重金属离子浓度均低于国家第一类污染物的一级排放标准,相较于被替换掉的有机硫,可以更好的处理水中的高价离子。

Zhang等^[15]对低镁脱硫废水采用“超滤+纳滤+反渗透”组合工艺处理,在经过超滤处理之后,进入纳滤单元,在纳滤单元中控制回收率75%~82%,纳滤单元截留可以95%以上的二价离子,部分截留水中的钠、氯等一价离子,可将原水的TDS从36000 mg/L降至28400 mg/L,截留率为17%~22%。

总之,纳滤膜可以用于分离和纯化废水中的有用物质,以及去除有毒有害物质。电厂废水中常含有重金属离子、有机溶剂等有价值的物质,通过纳滤膜的分离作用,这些有用物质可以被有效地从废水中分离出来,进行回收和再利用。这不仅有助于资源的节约和循环利用,还降低了处理成本。还可以优化电厂废水处理工艺。通过选择合适的纳滤膜和操作条件,可以实现对废水处理过程的精确控制,提高处理效率和净化效果。纳滤膜的高分离效率和强适应性使其能够适应各种不同类型和性质的电厂废水,从而简化了处理工艺流程。

2.2 处理垃圾渗滤液

近年来,为了满足日益增长的城市固体废物处理需求,垃圾发电厂的数量一直在增加。在垃圾发电厂中,不可避免的产生大量的二次污染物,渗滤液正是其中之一^[16]。在处理渗滤液方面,膜技术成为了新的研究方向。

Wang 等^[17]研究了 A/O-MBR-NF 工艺对于渗滤液的净化效率,在溶解性有机物中,具有 40-50 个碳原子和 15-20 个双键当量的高分子量化合物被生物降解为具有 10-20 个碳原子和约 10 个双键当量的中分子量化合物。在溶解性有机物中,脂质和不饱和烃化合物的占比分别转变为 42.1%和 2.5%,相较于不适用纳滤工艺的装置效果更好。

纳滤膜的引入对传统的渗滤液处理工艺起到了很好的改善作用,传统的垃圾渗滤液处理系统中存在处理不完全、成本过高等弊端,纳滤膜技术和传统技术组合起到了 1+1>2 的效果。

2.3 处理电镀废水

我国的电镀行业存在数量多、规模小等特点,同时由于电镀工艺相对落后等原因,我国的电镀废水处理并不理想^[18]。电镀废水中存在大量的重金属和有机物,其中重金属主要以配位化合物形态存在^[19],以镍离子为主治理难度较大。

Fu 等^[20]测试了纳滤膜系统运行的各个参数对纳滤性能的影响,得到的结果是:纳滤膜系统分离含镍电镀废水的最佳参数条件为:操作压力 0.7 MPa,运行时间大于 30 h,浓淡比 2.0,废水的 pH 值调为 8.0 左右,在此条件下, Ni²⁺截留率约为 76%,比传统的物理化学方法效果更佳。

Xing 等^[21]合成具有特定功能 SiO₂-PIL 纳米颗粒,颗粒在界面聚合过程中以化学键形式负载到聚酰胺功能皮层中,提高了纳米颗粒在聚合物中的分散性及稳定性,同时可提高无机材料的使用率和有效性,且成本更低。该研究制备的复合杂化纳滤膜对 Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 离子的去除效果最高可以达到 98.0%, 99.4%, 98.5%, 99.3%, 性能得到进一步提升,在几乎所有重金属截留实验中,效果优于空白纳滤膜。

纳滤膜技术在电镀废水处理中展现出了显著的优势和广阔的应用前景。在目前的研究现状下,仍然需要优化纳滤膜处理工艺,降低处理成本,提高资源回收利用率。同时,加强纳滤膜技术的推广应用,提高其在电镀废水处理中的市场占有率,为环保事业做出更大的贡献。

2.4 处理印染废水

纺织印染行业是产生工业废水的主要行业之一,印染废水占全球废水排放的 20%^[22]。印染废水来源于印染生产的各个环节,每个环节产生的废水成分和性质都有所不同,如退浆废水含有各种浆料及其分解物、纤维屑、酸碱和酶类污染物等;煮炼废水则含有纤维素、果酸、蜡质、油脂、碱、表面活性剂、含氮化合物等。因此其废水具有组分混杂、含盐量高、有机物浓度高、色度高等特点。

Zhang 等^[23]使用原位刻蚀的方法制备了 Ti₃C₂T_x-MXene,采用碳纳米管(CNT)作为导电基底,通过真空抽滤和聚乙烯亚胺(PEI)热交联制备了 CNT/MXene-PEI 纳滤膜。表现出的最佳分离性能,其纯水通量为 156.11L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹,在 0 V 和 -2V 电压的作用下对亚甲基蓝(MLB)的截留率分别为 26.28%和 97.92%,同时对无机盐的截留率在 10%以下,可以很好的实现染盐分离。

Wang 等^[24]通过共沉积 Ti₃C₂T_x 纳米片与海藻酸钠,并依靠 Ca²⁺ 实现双交联制得了 Ti₃C₂T_x/CaAlg 水凝胶疏松纳滤膜。充分混合 Ti₃C₂T_x 纳米片分散液与海藻酸钠溶液,并通过共沉积制备 Ti₃C₂T_x/CaAlg 水凝胶膜。经过试验测得,其纯水通量为 160LMH/bar,盐截留率较低(对于 NaCl 的截留率<5%,对于 NaSO₄ 的截留率<20%),同时对刚果红和孔雀石绿染料的截留率稳定在 99%左右。

可以看出,纳滤膜技术在印染废水处理领域的应用前景光明且充满潜力。针对目前有的一些缺陷,应该持续开发具有更高分离效率、更强耐污染性、更长使用寿命的新型纳滤膜,以应对印染废水处理中的复杂挑战。同时,膜组件的设

计与制造也将更加精细化,以提高系统的整体性能和稳定性。

三、纳滤膜技术在提锂方面的应用

锂作为一种关键资源,目前的使用日益增加^[25],广泛用于电池、替代燃料汽车和航空航天工业^{[26][27]}。锂很多存在于盐湖中,在中国发现的450万吨锂资源中,超过80%处于盐湖盐水中^{[28][29]},开采液态锂矿相较于开采固态锂矿成本更低、工艺简单且对环境的影响小。纳滤膜技术在锂镁分离方向表现出良好的分离性能,可以看出,纳滤膜技术在提锂行业中具有很大的潜力^[30]。

Zhang等^[31]以PES三通道超滤毛细管膜为基材,PEI和TMC分别为水性前驱体和有机单体,通过界面聚合合法制备了带正电荷的NF膜。为了提高所制备的NF膜的渗透性,通过PIP接枝对MWCNTs进行改性,然后将改性的MWCNTs-OH添加到水溶液中,将它们掺入选择性层中,制得复合纳滤膜。所制得的膜对盐的截留率从94.2%增加到96.9%,同时对镁盐的截留率均在97%以上,同时对一价正离子的截留率低于70%,展现出了对于锂镁分离的巨大潜力。

Zhao等^[32]使用单壁碳纳米管(SWCNT)涂层的聚醚砜(PES)微滤载体,通过PIP和TMC之间的界面聚合制造聚酰胺膜,然后将聚乙烯亚胺接枝到膜表面。PEI分子带有正电荷,可以增强道南效应,加强对锂镁离子的分离这种双层纳滤膜对MgCl表现出98.5%的高截留率,对LiCl的截留率相对较低,为46.2%,展现出了除镁浓缩锂的优秀性能。

Wang等^[33]基于卤代烃取代反应,首先将1-(2-吡啶基)哌嗪(PDP)混合于界面聚合反应物中,制得富含吡啶基团的聚酰胺复合纳滤膜,然后,通过卤代烃取代反应在吡啶基团上接枝溴乙胺(BEA),使吡啶基团转化为季铵盐基团,制备了荷正电纳滤膜。经过实验测得,改性后的膜对MgCl₂的截留率高达90.21%,该改性方法较为简单,可以很好的实现锂镁分离。

Zhao等^[34]将氨基化SiO₂纳米粒子添加到PEI胺单体中成

为共混单体,制备了高荷正电的氨基化SiO₂/PEI/PSf NF膜。随着氨基化SiO₂添加量提高,改性后的纳滤膜荷正电性略有增强,增强了道南效应,加强了锂镁分离效果。试验发现在氨基化SiO₂添加比例达到2.50wt%时,膜性能达到最优,此时纯水通量和锂镁分离因子分别提高了34.33%和25.07%,分别达到49.58L/(m²·h)和8.78。

Jia等^[35]开发了一种高效锂镁离子分离纳滤膜。用十二烷基硫酸钠(SDS)限制了界面聚合反应区域,并调节了胺单体在界面上的扩散行为。用亲水且带负电荷的透明质酸夹层对基底进行了改性,提高了膜的通透性。经过优化的膜具有均匀的孔径分布,对锂镁离子的选择性高达42.15%,渗透率也极为出色。

纳滤膜技术在锂镁分离领域的应用正步入一个创新与变革的新纪元。随着材料科学的进步和膜技术的革新,纳滤膜的性能将得到显著提升,其在锂镁分离上的潜力和优势将进一步放大。同时,目前也出现了将纳滤膜技术和电渗析等技术耦合的研究方向,可能是未来研究的主流方向。

四、结语

纳滤膜技术作为一种介于超滤和反渗透之间的新型压力驱动膜分离技术,近年来在水处理领域得到了广泛关注和深入研究。梳理上述研究可以清晰地看到纳滤膜技术在多个方面的应用潜力。

纳滤膜技术在水处理中的优势主要体现在其高效的分离性能。纳滤膜能够依据分子大小和电荷性质选择性地去除水中的污染物,目前已经在多个水污染处理领域有着卓越的贡献。但是,由于存在膜污染等问题,膜领域的发展还需进一步研究来推动。

综上所述,纳滤膜技术以其高效的分离性能、资源回收能力、较低的环境影响以及操作灵活性等优点,在水处理领域展现出了巨大的应用潜力和发展前景。未来,随着技术的不断进步和创新,纳滤膜技术将在更多领域发挥重要作用,

为水资源的高效利用和环境保护做出更大贡献。

[参考文献]

- [1]刘兆娜. 水污染与生态环境保护现状及防治对策[J]. 清洗世界, 2024, 40 (10): 160-162.
- [2]王梁燕, 戴商, 金妙仁, 等. 重金属污染水环境的微生物修复技术[J]. 生物工程学报, 2024, 40 (10): 3427-3440.
- [3]石敬波. 保定市主要水库水体富营养化状况研究[J]. 地下水, 2024, 46 (03): 93-95.
- [4]LI T, WANG L, HUANG D, et al. Eutrophication assessment and bloom control strategy of water body based on fuzzy rough set algorithm under the development of urban landscape lakes and reservoirs [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023, 313: 252-65.
- [5]SENGUPTA B, DONG Q, KHADKA R, et al. Carbon-doped metal oxide interfacial nanofilms for ultrafast and precise separation of molecules [J]. *Science*, 2023, 381 (6662): 1098-104.
- [6]鲍金铭, 王文亮, 胡云霞. 面向新兴污染物去除的纳滤膜研究进展[J/OL]. 膜科学与技术, 1-12[2024-10-31].
- [7]ZHENG J, ZHANG X, LI G, et al. Selective removal of heavy metals from saline water by nanofiltration [J]. *Desalination*, 2022, 525: 115380.
- [8]SCHAEP J, VAN DER BRUGGEN B, VANDECASTEELE C, et al. Influence of ion size and charge in nanofiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 1998, 14 (1): 155-62.
- [9]潘向萍, 周薇薇, 平兆艳, 等. 用于盐湖中镁锂分离的荷电纳滤膜的研究进展[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2024, 51 (03): 272-281.
- [10]刘芹. 电厂废水回用的方式及技术特点分析[J]. 科技创新与应用, 2012, (13): 112-113.
- [11]范爱红, 高亮. 化工厂废水危害的防治研究[J]. 山西化工, 2024, 44 (08): 282-284.
- [12]GU K, WANG S, LI Y, et al. A facile preparation of positively charged composite nanofiltration membrane with high selectivity and permeability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 581: 214-23.
- [13]HAO R, GAO J, CHEN X, et al. Highly efficient and selective nitrate and Hg(II) removal from wet oxidation flue gas purification wastewater using bifunctional MXene nanofiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 707: 122981.
- [14]丁韶南. 火电厂脱硫废水的处理及其效果[J]. 山西化工, 2024, 44 (05): 254-257.
- [15]张泉, 杨亚新, 李志军. 膜组合工艺浓缩净化电厂湿法脱硫废水研究[J]. 给水排水, 2017, 43 (9): 52-56.
- [16]CHEN W, GU Z, RAN G, et al. Application of membrane separation technology in the treatment of leachate in China: A review [J]. *Waste Management*, 2021, 121: 127-40.
- [17]WANG H, CHENG Z, SUN Z, et al. Molecular insight into variations of dissolved organic matters in leachates along China's largest A/O-MBR-NF process to improve the removal efficiency [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125354.
- [18]郭一令, 崔丽娜, 齐海青. 电镀重金属废水处理技术研究进展[J]. 黑龙江科学, 2020, 11 (6): 22-23.
- [19]刘冰. 电镀废水处理技术与工艺的研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2016.
- [20]付明. 纳滤膜处理含镍电镀废水的研究[J]. 材料保护, 2022, 55 (08): 183-185.

- [21]邢丁予, 基于离子液体改性的新型纳滤膜制备及其在电镀废水处理中的应用[D]. 哈尔滨工业大学(深圳), 2021.
- [22]Maryam Hasanpour, Mohammad Hatami. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020 (prepublish).
- [23]张梓沂. MXene 基导电纳滤膜的制备及电辅助增强含盐印染废水分离效能[D]. 东华大学, 2023.
- [24]王莹. Ca²⁺双交联 MXene-海藻酸钠水凝胶膜构建及印染废水处理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2022.
- [25]XU S, SONG J, BI Q, et al. Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119441.
- [26]MARTIN G, RENTSCH L, HÖCK M, et al. Lithium market research -global supply, future demand and price development [J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 6: 171-9.
- [27]SUN Y, WANG Q, WANG Y, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117807.
- [28]HE M-Y, LUO C-G, YANG H-J, et al. Sources and a proposal for comprehensive exploitation of lithium brine deposits in the Qaidam Basin on the northern Tibetan Plateau, China: Evidence from Li isotopes [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117: 103277.
- [29]YU J, GAO C, CHENG A, et al. Geomorphic, hydroclimatic and hydrothermal controls on the formation of lithium brine deposits in the Qaidam Basin, northern Tibetan Plateau, China [J]. *Ore Geology Review*, 2013, 50: 171-83.
- [30]WANG H, ZENG G, YANG Z, et al. Nanofiltration membrane based on a dual-reinforcement strategy of support and selective layers for efficient Mg²⁺/Li⁺ separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125254.
- [31]ZHANG H-Z, XU Z-L, DING H, et al. Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg²⁺ and Ca²⁺ and good separation for Mg²⁺ and Li⁺ [J]. *Desalination*, 2017, 420: 158-66.
- [32]YANG Z, FANG W, WANG Z, et al. Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective Li⁺/Mg²⁺ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118862.
- [33]王雨, 付红燕, 陈莹莹, 等. 季铵化改性制备荷正电纳滤膜用于锂镁分离[J/OL]. *水处理技术*, 1-7[2024-11-01].
- [34]赵皓月. 高荷正电 PEI/PSf 纳米复合纳滤膜的研制及锂镁分离研究[D]. 北京交通大学, 2022.
- [35]JIA R, JIN X-G, XU Z-L, et al. Surfactant-interlayer assisted interfacial polymerization for constructing Janus nanofiltration membranes: Enhanced Li⁺/Mg²⁺ separation efficiency [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 712: 123235.
- 作者简介: 徐镇, 男, 1979年2月生, 汉族, 山东淄博, 大学本科, 工程师, 从事汽机、化学等专业相关工作。
- 通讯作者: 刘天昕, 男, 硕士研究生, 从事化学专业相关工作。
- 其他作者: 王岩青, 女, 工程师, 从事新能源、环保等专业相关工作。
- 其他作者: 刘金元, 男, 高级工程师, 从事热控、技术监督等专业相关工作。