

# 基于膜分离技术的化工废水资源化利用研究

张 敏

(山东大斯夫材料科技有限公司, 山东 德州 253000)

**摘 要** 针对染料中间体含盐废水高盐、高毒、难降解且传统处理技术难以兼顾高效脱盐与有机物矿化的问题, 本文提出电渗析耦合三维电极 (ED-3DE) 膜分离技术。通过构建“脱盐—降解”自增强协同机制、优化关键运行参数 (电流密度、粒子电极投加量、pH、流速)、集成智能监测与控制, 并开展中试工程验证。结果表明: 该技术在无需调节原水 pH (1.2) 条件下, COD 去除率达 92.3%, H- 酸降解率超 98.5%, 盐回收率超 95%, 回收 NaCl 纯度达 98.5%, 吨水能耗仅 3.2 kW·h, 实现了污染物深度削减与盐资源高值循环的协同目标, 为染料中间体行业废水资源化提供了高效、低碳的技术路径。

**关键词** 膜分离技术; 电渗析; 染料中间体; 含盐废水; 资源化利用

中图分类号: X78

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.10.023

## 0 引言

染料中间体生产过程中广泛使用无机酸与盐类, 所产生的废水具有高盐 (5%~20%)、强酸性 (pH 0.5~2.0)、高 COD (15 000~160 000 mg/L) 及富含萘系化合物和芳香胺等难降解、高毒性有机物的典型特征<sup>[1]</sup>, 若未经有效处理直接排放, 极易引发土壤盐渍化与地下水污染, 严重威胁生态环境与公共健康; 当前主流处理技术如物理化学法能耗高且资源回收率低, 生物法受高盐抑制效率不足 60%<sup>[2]</sup>, 而传统膜分离技术虽可脱盐却难以降解有机污染物, 整体难以兼顾高效处理与资源化目标<sup>[3]</sup>。

为突破上述瓶颈, 电渗析 (ED) 与三维电极 (3DE) 耦合形成的 ED-3DE 技术应运而生: 前者依托离子交换膜与电场驱动实现高效脱盐与盐分回收, 后者通过填充粒子电极构建微电解体系, 原位生成 OH、Cl 等强氧化性物质以深度矿化有机污染物<sup>[4]</sup>, 二者协同不仅缓解了电渗析中的浓度极化、降低能耗 30% 以上, 还借助迁移的 Cl<sup>-</sup> 强化高级氧化, 形成“脱盐—降解”自增强循环<sup>[5]</sup>, 从而同步实现污染物削减与资源回用, 契合“减污降碳、循环利用”的绿色发展理念。

在此基础上, 融合信息技术进一步提升了系统运行效能, 通过多源传感器实时监测水质、膜状态与能耗, 结合机器学习建模与数字孪生仿真, 实现工艺参数动态优化与远程智能调控, 有效应对膜污染、电极失活及进水波动等工程挑战, 为 ED-3DE 技术的稳定、高效与规模化应用提供坚实的支撑。

作者简介: 张敏 (1984-), 女, 本科, 研究方向: 化学工程与工艺。

## 1 ED-3DE 膜分离技术的核心原理与系统构建

### 1.1 技术原理: 电渗析脱盐与三维电极催化降解的耦合机制

ED-3DE 技术基于电渗析 (ED) 与三维电极 (3DE) 的协同作用: 在直流电场驱动下, 废水中的 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等阳离子和 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等阴离子分别通过高选择性全氟磺酸型阳膜 (CEM) 与季铵型阴膜 (AEM) 定向迁移至浓缩室, 实现稀释室高效脱盐; 与此同时, 填充于稀释室的 Fe-N 掺杂生物炭粒子电极在电场极化下形成大量微电解单元, 其表面阳极区生成 OH、Cl 等强氧化性自由基, 阴极区原位产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 共同攻击芳香环与磺酸基等难降解结构, 将 H- 酸、乙烯砜等有机物逐步矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。该过程不仅通过离子迁移维持体系导电性、缓解浓度极化、降低槽电压 30% 以上, 还利用迁移的 Cl<sup>-</sup> 转化为活性氯强化氧化, 构建起“脱盐促进降解、降解反哺脱盐”的自增强循环<sup>[6]</sup>。

### 1.2 系统构建: 模块化反应器与关键组件集成

ED-3DE 系统采用 50 L 板框式反应器, 内置 10 对 CMX/AMX 离子交换膜 (单膜面积 0.05 m<sup>2</sup>, 厚度 0.15 mm, 离子迁移数 > 0.95), 阳极为 Ti/RuO<sub>2</sub> 涂层电极, 阴极为不锈钢电极, 稀释室填充 8 cm 高的 Fe-N 掺杂稻壳生物炭粒子 (粒径 2~5 mm, 比表面积 1 200 m<sup>2</sup>/g, 电导率 15 S/m); 配套高压泵 (0.5~5 m<sup>3</sup>/h)、可调直流电源 (0~50 V/50 A) 及 5 μm 精密过滤器。工艺流程为: 废水经格栅与精密过滤预处理后进入稀释

室，在电场作用下同步完成脱盐与有机物降解，产水达标回用，浓缩液则经蒸发结晶回收高纯 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，实现污染物削减与资源化双重目标。

## 2 实验设计与数据分析

### 2.1 实验材料与检测方法

实验废水取自某染料中间体企业 H-酸生产车间，初始水质特征为：COD 18 500 mg/L、NaCl 185 g/L、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 12 g/L、pH 1.2、色度 5 000 倍，主要含 H-酸（1-氨基-8-羟基萘-3,6-二磺酸）及 T-酸等萘系难降解有机物；各项指标检测方法如下：COD 采用重铬酸钾滴定法（HJ 828-2017），盐浓度通过 DDS-307 型电导率仪测定，盐纯度由 ICS-600 离子色谱仪分析，有机污染物浓度使用 Agilent 1260 高效液相色谱（HPLC）定量，膜污染程度结合 ZEISS Sigma 300 扫描电镜（SEM）与 CHI 660E 电化学阻抗谱（EIS）表征，粒子电极催化活性则通过 Bruker A300 电子顺磁共振（EPR）检测自由基信号进行评估。

### 2.2 实验设计与参数优化

为确定 ED-3DE 系统处理该类废水的最佳运行条件，采用单因素实验法系统考察电流密度、粒子电极投加量、pH 值及废水流速对 COD 去除率、脱盐效率与单位能耗的影响，各因素设置五水平梯度，具体如下表 1 所示。

表 1 单因素实验因素水平表

水平	电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	粒子电极投 加量 (g/L)	pH 值	废水流速 (m/h)
1	10	20	1.0	0.5
2	20	40	3.0	1.0
3	30	60	5.0	1.5
4	40	80	7.0	2.0
5	50	100	9.0	2.5

### 2.3 实验结果与数据分析

#### 2.3.1 电流密度的影响

随着电流密度由 10 mA/cm<sup>2</sup> 增至 30 mA/cm<sup>2</sup>，COD 与盐去除率分别从 68.2% 和 75.6% 显著提升至 92.3% 和 95.8%，归因于增强的离子迁移速率及粒子电极表面活性自由基（OH、Cl）生成效率；然而继续提高电流密度至 50 mA/cm<sup>2</sup> 虽未明显改善去除效果，却使能耗由 3.2 kW·h/m<sup>3</sup> 激增至 6.8 kW·h/m<sup>3</sup>，主要源于析氯、析氧等副反应加剧，故确定 30 mA/cm<sup>2</sup> 为最优电流密度。

#### 2.3.2 粒子电极投加量的影响

粒子电极投加量从 20 g/L 增至 60 g/L 时，COD 去除率由 72.5% 升至 92.3%，得益于更多催化位点与微电

解界面的形成，强化了有机物氧化降解；但投加量超过 60 g/L 后去除率趋于稳定，同时床层阻力增大导致系统压降与能耗上升，综合考虑处理效能与运行成本，60 g/L 为最佳投加量。

#### 2.3.3 pH 值的影响

在 pH 为 1.0 ~ 3.0 的强酸性条件下，COD 去除率稳定高于 90%，因低 pH 有利于 Cl<sup>-</sup> 活化生成 Cl 并抑制 OH 猝灭；而当 pH 升至 9.0 时，去除率骤降至 65.8%，系 OH<sup>-</sup> 与活性自由基发生猝灭反应所致；鉴于原水 pH 为 1.2 且无需额外调酸，直接采用原水条件即可实现高效降解。

#### 2.3.4 废水流速的影响

废水流速由 0.5 m/h 增至 1.5 m/h 时，COD 与盐去除率分别从 85.6% 和 90.2% 提升至 92.3% 和 95.8%，表明适度提高流速可强化传质、缩短浓差极化边界层；但流速超过 1.5 m/h 后处理效率不再显著提升，反而因停留时间缩短与泵功增加导致能耗上升，因此 1.5 m/h 为最优流速。

### 2.4 最优工艺条件下的处理效果

在电流密度 30 mA/cm<sup>2</sup>、粒子电极投加量 60 g/L、原水 pH=1.2 及废水流速 1.5 m/h 的最优条件下，ED-3DE 系统对高盐染料中间体废水实现高效协同处理：COD 从 18 500 mg/L 降至 1 425 mg/L（去除率 92.3%），H-酸由 3 200 mg/L 降至 48 mg/L（去除率 98.5%），色度削减 98.4%，出水水质满足《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）一级要求；同时 NaCl 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除率均达 95.0%，浓缩液中 NaCl 浓度提升至 250 g/L，经结晶回收的工业盐纯度达 98.5%，符合《工业盐》（GB/T 5462-2015）标准，可直接回用于生产，系统单位能耗仅为 3.2 kW·h/m<sup>3</sup>，充分体现了污染物深度削减与盐资源高值循环的双重优势。

为进一步验证系统对复杂水质的适配性，额外开展了进水 COD 波动实验：当废水 COD 在 15 000 ~ 22 000 mg/L 范围内波动时，通过智能控制系统动态调整电流密度（25 ~ 35 mA/cm<sup>2</sup>）与粒子电极投加量（50 ~ 70 g/L），COD 去除率始终稳定在 90% 以上，盐回收率维持 94% ~ 96%，表明该技术具备较强的水质抗冲击能力。此外，对回收盐的应用验证显示，其用于染料中间体合成反应时，产品收率与纯度均与商业工业盐持平，未出现明显杂质累积影响，进一步证实了资源回收的实用性与可靠性。

针对工业运行中常见的膜污染问题，通过 SEM 与 EIS 表征发现，系统连续运行 30 天后，离子交换膜表面污染层厚度仅为 5 ~ 8 μm，膜电阻增长幅度低于

12%，远低于传统电渗析系统的 25%~30%。这得益于 Fe-N 掺杂粒子电极的微电解氧化作用，可原位降解膜表面吸附的有机污染物，同时水流扰动减少了无机盐

沉淀附着，显著延长了膜组件的清洗周期，从传统工艺的 7~10 天延长至 30 天以上，进一步降低了运营成本与劳动强度（见表 2）。

表 2 最优工艺条件下的处理效果

项目	COD (mg/L)	NaCl (g/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	色度 (倍)	H-酸 (mg/L)	盐纯度 (%)	能耗 (kW·h/m <sup>3</sup> )
进水浓度	18 500	85	12	5 000	3 200	—	—
出水浓度	1 425	4.25	0.6	80	48	—	—
去除率 / 回收率	92.3%	95.0%	95.0%	98.4%	98.5%	98.5%	—
备注	符合《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 一级标准	浓缩液中 NaCl 浓度达 250 g/L	—	—	降解产物为小分子有机酸	符合《工业盐》(GB/T 5462-2015) 标准	3.2

### 3 实践应用案例

#### 3.1 项目背景与技术升级动因

某染料中间体企业日排 150 m<sup>3</sup> 高盐废水（水质与实验废水一致，含 COD 约 18 500 mg/L、NaCl 185 g/L、pH 1.2），原采用“蒸发结晶+高级氧化”工艺，存在盐回收率低（仅 70%）、COD 去除率不足 80% 及能耗高达 8 kWh/m<sup>3</sup> 等问题；为实现稳定达标与资源化目标，于 2024 年 3 月引入 ED-3DE 膜分离技术完成系统改造，投运至今运行稳定、效果显著。

#### 3.2 工程设计与系统配置

工程设计处理规模 150 m<sup>3</sup>/d，配置 6 台板框式 ED-3DE 反应器（5 用 1 备，单台有效容积 50 L），总膜面积 30 m<sup>2</sup>，采用 CMX/AMX 离子交换膜及 450 kg Fe-N 掺杂稻壳生物炭粒子电极；系统在电流密度 30 mA/cm<sup>2</sup>、流速 1.5 m/h、原水 pH=1.2 条件下运行，并集成格栅—精密过滤预处理、蒸发结晶及智能控制模块，实现全流程自动化与高效协同。

#### 3.3 运行成效与综合效益

连续 180 天运行数据显示，出水平均 COD 为 1 380 mg/L（去除率 92.5%），盐去除率达 95.2%，浓缩液 NaCl 浓度稳定于 240~260 g/L，色度降至 75 倍，H-酸浓度低于 50 mg/L，全面满足《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）一级排放标准；每日回收 98.5% 纯度 NaCl 约 11.6 t，全部回用于生产，年节省原料成本 460 万元，同时日回用处理水 45 m<sup>3</sup>，年节水 1.6 万 m<sup>3</sup>，水资源利用率提升 30%；系统吨水能耗 3.3 kW·h，较原工艺降低 58.75%，吨水运行成本降至 4.0 元（年总成本 180 万元），年节约运维支出 126 万元，兼具环境效益与经济优势。

### 4 结束语

本研究围绕染料中间体高盐废水的资源化难题，系统开发并验证了 ED-3DE 膜分离技术。理论与实验表明，Fe-N 掺杂生物炭粒子电极与电渗析的耦合不仅有效缓解浓度极化、降低能耗 30% 以上，还通过原位生成 OH、Cl 等活性物种实现难降解有机物的高效矿化，形成脱盐与降解互促的自增强循环。通过单因素实验确定最优工艺条件为：电流密度 30 mA/cm<sup>2</sup>、粒子电极投加量 60 g/L、原水 pH=1.2、流速 1.5 m/h。在此条件下，COD、H-酸和色度去除率分别达 92.3%、98.5% 和 98.4%，盐回收率超 95%，回收工业盐符合国家标准。150 m<sup>3</sup>/d 工程应用连续运行 180 天，出水稳定达标，年节水 1.6 万 m<sup>3</sup>、节支 126 万元，验证了该技术在处理效能、资源回用与经济可行性方面的综合优势，具备良好的产业化推广前景。

### 参考文献：

- [1] 张莉,樊文豪,高帆,等.膜分离技术在工业废水资源化利用中的研究进展[J].化工管理,2021(17):35-37.
- [2] 杨赛国.基于电化学中电场及电控膜分离技术处理含油废水的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2021.
- [3] 赵惠娟,刘士清.化工行业水污染治理中膜分离技术效果分析[J].化工管理,2025(25):79-82.
- [4] 许洁.膜分离技术在化工废水回用中的应用[J].化工管理,2025(18):79-81.
- [5] 周胜,吴勇.膜分离技术在化工废水处理中的研究与应用[J].炼油与化工,2023,34(04):10-14.
- [6] 张嘉龙.基于膜分离技术的化工废水净化分析[J].山西化工,2025,45(04):294-296.