

# 基于纳滤的火电厂循环冷却水分质浓缩研究

宋肖磊<sup>1</sup>, 梁 帅<sup>1\*</sup>, 辛宇晨<sup>1</sup>, 余智勇<sup>2</sup>, 丁昊杰<sup>3</sup>, 李 业<sup>4</sup>,  
周建文<sup>5</sup>, 黄 霞<sup>3</sup>

(1. 北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 苏州青骊骥科技(集团)有限公司, 苏州 215200; 3. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 4. 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 5. 中国华能锡林郭勒热电有限责任公司, 锡林浩特 026000)

**摘要:** 推进分质梯级用水和废水近零排放是当前火力发电行业绿色转型阶段的重要发展方向. 火电厂循环冷却水因水量大但循环利用不足而成为当前发展面临的瓶颈问题. 本研究针对循环冷却水水质特点, 提出基于纳滤技术进行冷却水分质浓缩的处理方案. 对一、二价离子进行选择分离, 将富含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的浓水用于辅助烟气脱硫; 将净水回用于循环冷却工段, 旨在控制冷却塔结垢等问题的同时, 提升火电厂整体水资源利用率. 系统对比了 5 种商业纳滤膜 (NF245、NF270、DF30、DF90、XCN) 的分质浓缩特性. 优选并使用 XCN 膜对实际循环冷却水进行纳滤分质浓缩, 在 10% 水回收率时可实现对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  大于 97% 的高截留, 而对  $\text{Na}^{+}$  的截留率稳定在 20%, 离子选择性  $S_{\text{Na}/\text{Mg}}$  和  $S_{\text{Na}/\text{Ca}}$  分别可达 36.7 和 30.5, 展现出良好的应用潜力.

**关键词:** 火电厂; 循环冷却水; 纳滤; 选择性分离; 水回用

**中图分类号:** TQ028.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0078-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.010

2021 年 12 月工信部发布的《“十四五”工业绿色发展规划》强调, 工业废水的高效再生利用和近零排放是我国应对水资源危机、达成“双碳”目标的重要战略. 推进分质梯级用水、废水再生利用和近零排放成为当下火力发电行业绿色转型阶段的重要发展方向. 循环冷却与烟气脱硫是火力发电厂的两个主要用水单元, 而冷却水循环利用不足和脱硫高盐废水难处理是火电厂当前绿色发展面临的两大瓶颈问题<sup>[1-3]</sup>. 循环冷却水用量大, 水质相对较好, 对其进行适度处理并分质回用, 可显著降低电厂整体用水

需求, 是当前火电厂绿色转型发展的重要内容<sup>[4-5]</sup>.

循环冷却水在运行中会累积  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等硬度离子和少量有机污染物等<sup>[6-8]</sup>, 影响冷却装置的正常运行, 但其中的硬度离子组分也具有辅助烟气脱硫的价值. 从电厂废水综合治理和高效再生利用的全局出发, 针对冷却废水水质, 对其进行选择性分离处理, 将净水回用于循环冷却工段, 将富含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的浓水用于辅助烟气脱硫, 可在有效控制冷却塔结垢问题的同时减少火电厂用水量, 降低综合运行成本. 然而, 针对循环冷却水处理, 尚未见

收稿日期: 2024-05-22; 修改稿收到日期: 2024-10-13

基金项目: 华能集团总部科技项目“基础能源科技研究专项(三)(HNKJ22-H105)”资助

第一作者简介: 宋肖磊(1999-), 男, 北京人, 硕士研究生, 研究方向为膜法水处理技术. \* 通讯作者, E-mail: shuai\_liang@bjfu.edu.cn

引用本文: 宋肖磊, 梁 帅, 辛宇晨, 等. 基于纳滤的火电厂循环冷却水分质浓缩研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 78-87.

Citation: Song X L, Liang S, Xin Y C, *et al.* Selective concentration treatment of circulating cooling water in thermal power plants based on nanofiltration technology[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 78-87.

上述分质浓缩回用工艺思路的报道,而传统的冷却水处理技术如电化学除垢等,也难以实现对循环冷却废水的选择性分离处理。

膜分离技术因其处理效率高、出水水质稳定等优点,近年来在水处理领域取得飞速发展。其中,纳滤因其适宜的孔隙和荷电特征而具有对水中一、二价离子选择性分离的能力<sup>[12-13]</sup>,已被广泛应用于给水处理、污水深度处理、工业水处理和分离工艺等<sup>[14-15]</sup>。例如,典型商业纳滤膜 DF90 和 NF270 对  $\text{MgSO}_4$  的截留率在 99% 以上,而对  $\text{NaCl}$  的截留率低于 20%,在一、二价离子分离上具有较明显的效果。Zhang 等<sup>[16]</sup>评估了几种聚酰胺材质纳滤膜用于盐湖提锂的效果,并指出 NF270 在  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  分离中的可行性。Donnan 效应是主导纳滤膜分离高价和低价盐离子的主要作用<sup>[17-18]</sup>,因此,调控膜表面荷电属性,以实现特定离子的选择性分离,是目前领域内研究的主流途径<sup>[19]</sup>。聚哌嗪酰胺膜因其哌嗪结构,膜表面荷正电,在盐离子选择性分离研究中(尤其是在盐湖提锂、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  分离等方向<sup>[20]</sup>)展现出一定优势。

针对当前火电厂废水的综合整治需求,纳滤技术具有实现冷却废水选择性分离处理和分质回用的潜力。但是,不同材料种类、相同种类不同型号的商业纳滤膜对不同盐离子的截留性能均有一定差异。针对冷却废水水质特征,系统研究典型纳滤膜的分质浓缩性能,以构建适用于循环冷却水处理的纳滤处理工艺,具有重要的意义<sup>[21]</sup>。为此,本研究系统对比了 5 种商业纳滤膜(NF270、NF245、DF30、DF90、XCN)的分质浓缩特性,并基于优选的 XCN 膜构建了纳滤分质浓缩系统,可实现对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  大于 97% 的高截留,而对  $\text{Na}^+$  的截留率稳定在 20%;浓水富含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,可用作烟气脱硫时的脱硫浆液原水,展现出良好的应用潜力。

1 实验部分

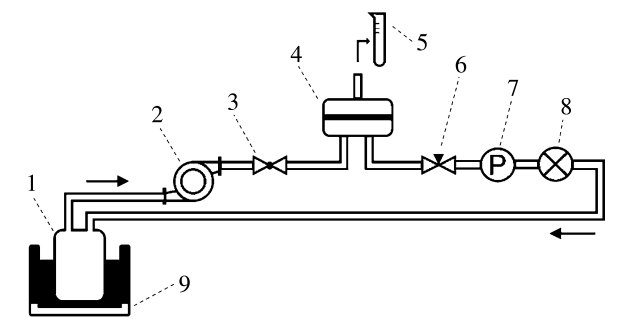
1.1 实验材料

实验选用的 NF245、NF270、DF30、DF90 和 XCN 纳滤膜均为市售商业膜。所用实验药品包括氯化钙、六水合氯化镁、氯化钠、无水硫酸钠,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。实验时,未对实验膜材料与药品进行额外处理。

1.2 研究方法

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM;

S4800,Hitachi,Japan)对膜表面形貌进行表征;采用 X 射线能谱仪(EDS,FEI Scios2 HiVac)对膜表面元素组成进行测定;采用接触角测定仪(OCA20 型)评估膜表面亲疏水性;使用傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)对膜表面官能团进行定性分析。通过系统的过滤实验考察不同纳滤膜的分盐性能,所搭建的纳滤装置构成如图 1 所示。



1. 原水箱;2. 水泵;3. 球阀;4. 膜池;5. 取样口;6. 针阀;7. 压力表;8. 浓水流量计;9. 恒温水浴槽

图 1 纳滤膜性能测试装置示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the nanofiltration system for performance tests

采用恒压模式对商用纳滤膜的膜通量进行测试;首先,在 0.4 MPa 下将膜预压 20 min,待流量稳定后通过公式(1)计算单位时间通过膜的流量即膜的纯水通量为  $J_1$ ;然后,使用循环冷却水模拟溶液(表 1)进行过滤,计算得到稳定的通量为  $J_2$ 。模拟污染液的离子浓度如表 1 所示,在完成污染液过滤后,继续使用去离子水清洗 2 h,计算得到稳定的纯水通量为  $J_3$ 。整体纳滤装置压力不超过 0.6 MPa,有效膜面积为  $1.02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ,采用的过滤方式为错流过滤。膜通量的计算如公式(1)所示:

$$J = \frac{V}{A \cdot t}$$
 (1)

式中: $J$  为膜通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $V$  为滤出液体积,  $\text{L}$ ;  $t$  为过滤时间,  $\text{s}$ ;  $A$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ 。

表 1 膜分离性能测试溶液离子浓度

Table 1 Synthetic solution for membrane separation performance test	
离子	质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$	1 000
$\text{Mg}^{2+}$	400
$\text{Ca}^{2+}$	600
$\text{Cl}^-$	2 667

在 25 ℃ 下,对 NF245、NF270、DF30、DF90 以

及 XCN 5 种纳滤膜在 0.3~0.5 MPa 压力下进行过滤性能测试. 使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定纳滤处理前后水中的元素含量变化, 并计算不同水回收率时的盐截留率  $R(\%)$ 、离子选择性  $S$ 、浓水中离子纯度  $\eta(\%)$  和浓水中的离子回收率  $R_{Mg}(\%)$  4 项指标, 计算公式如式(2)~式(5)(二价离子以  $Mg^{2+}$  为例):

截留率:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (2)$$

离子选择性:

$$S_{Na/Mg} = \frac{P_{Na}}{P_{Mg}} = \frac{1 - R_{Na}}{1 - R_{Mg}} \quad (3)$$

浓水中离子纯度:

$$\eta_{Mg} = \frac{C_{Mg}}{C_{总}} \quad (4)$$

浓水中的离子回收率:

$$R_{Mg} = 100\% - W_R(100\% - R_{Mg}) \quad (5)$$

式中:  $C_p$  为渗透出水的离子质量浓度, mg/L;  $C_0$  为原水中离子质量浓度, mg/L;  $C_{Mg}$  为镁离子质量浓度, mg/L;  $C_{总}$  为溶液中所有阳离子的质量浓度, mg/L;  $W_R$  为水回收率, %;  $P$  为离子渗透率, %.

## 2 结果与讨论

### 2.1 5 种商业纳滤膜的理化性质

实验所选用的纳滤膜中 NF245、NF270、DF30、DF90 膜均为聚酰胺复合膜, XCN 膜为聚哌嗪酰胺复合膜. SEM 观测(图 2)显示, 5 种膜表面均为致密的选择性皮层, 呈现典型的褶皱与突起型结构. 相对而言, NF245、NF270、DF30、DF90 这 4 种膜的表面相对致密平坦; 而 XCN 膜的表面则较为粗糙, 凹凸不平, 展现出聚酰胺和聚哌嗪酰胺材料的较大差异性. 哌嗪为含有脂肪链的二胺, 分子链具有较好的链柔性. 哌嗪在聚合后易于形成疏松、自由体积大的活性层<sup>[22]</sup>. 5 种商业纳滤膜的 FTIR 分析如图 3 所示, 其中 NF245、NF270、DF30、DF90 这 4 种聚酰胺纳滤膜的吸收峰种类基本一致:  $1717\text{ cm}^{-1}$  处为酰胺基团中  $C=O$  的伸缩振动吸收峰,  $1481\text{ cm}^{-1}$  处为  $C-C$  键及羧基基团的吸收峰,  $1577\text{ cm}^{-1}$  处为苯环  $C-H$  键的吸收峰<sup>[23]</sup>. XCN 膜在波数为  $3000$  和  $3421\text{ cm}^{-1}$  处有分子间氢键  $O-H$ 、氨基官能团的吸收峰, 这使得 XCN 膜在溶液中电离产生  $-NH_3^+$  而荷正电<sup>[24-25]</sup>.

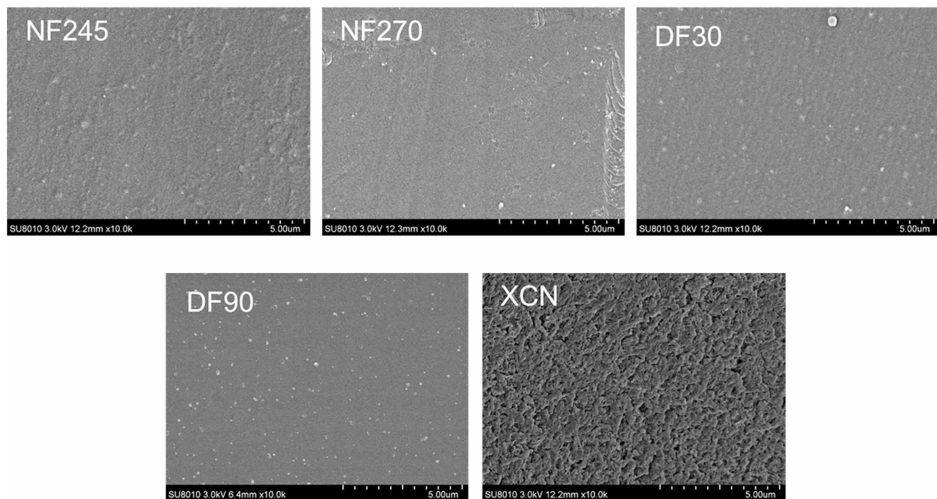


图 2 5 种商业纳滤膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the five commercial nanofiltration membranes

研究基于膜表面水接触角测试评估了 5 种膜的表面亲疏水性, 结果如图 4 所示. 5 种膜的表面水接触角均低于  $90^\circ$ , 处于亲水性范围. DF90 膜的接触角达到最高的  $64.9^\circ$ , 膜的亲水性最低; 而 XCN 膜的接触角最低, 为  $25.1^\circ$ , 亲水性最高. 大多数商业纳滤膜均通过胺单体和酰氯的界面聚合过程制备而

成, 可基于对不同单体的选择而制备或改性得到性质不同的纳滤膜<sup>[26]</sup>. 酰氯基团有很强的去质子化能力, 可形成荷负电的膜表面, 从而导致膜的亲水性下降<sup>[27]</sup>. 哌嗪带有易质子化的氨基官能团, 与酰氯发生聚合反应后得到荷正电的聚哌嗪酰胺表面, 具有较高的亲水性.

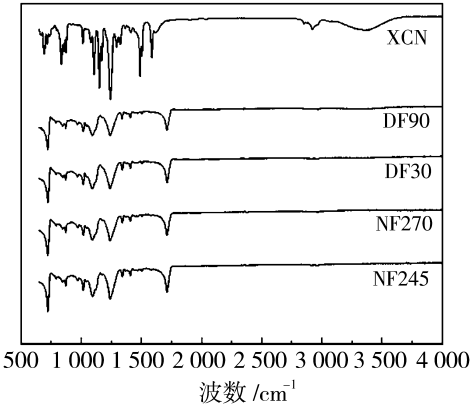


图 3 5 种商业纳滤膜的 FTIR 谱图  
Fig. 3 FTIR spectra of the five commercial nanofiltration membranes

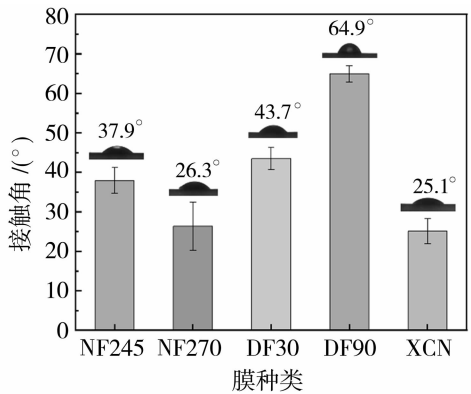


图 4 5 种商业纳滤膜表面的水接触角  
Fig. 4 Measured water contact angles of the five commercial nanofiltration membranes

2.2 5 种纳滤膜的基础过滤性能

在 0.4 MPa 的工作压力下,5 种纳滤膜的膜通量测试结果如图 5 所示. DF90 的纯水通量最小,为 2.20 L/(m<sup>2</sup> · h);NF245 最大,为 3.21 L/(m<sup>2</sup> · h). DF30 的纯水通量为 2.71 L/(m<sup>2</sup> · h),NF270 的纯水通量为 2.73 L/(m<sup>2</sup> · h). XCN 膜的纯水通量为 3.01 L/(m<sup>2</sup> · h),仅低于 NF245. 在使用污染物溶液过滤 24 h 后,5 种膜的纯水通量均有小幅度下降,其中 NF245 和 XCN 通量均下降了约 0.1 L/(m<sup>2</sup> · h). 在经过污染液过滤 24h 后,使用去离子水清洗 2 h 的 5 种纳滤膜,XCN 膜的通量恢复量最大,与初始通量接近,相差仅 0.05 L/(m<sup>2</sup> · h). 这与 XCN 膜具有较强的亲水性有关,在膜污染控制方面具有一定的优势<sup>[28]</sup>.

5 种纳滤膜的性能测试参数如表 2 所示. 均使用质量浓度为 2 000 mg/L MgSO<sub>4</sub> 溶液对卷式纳滤膜进行测试.

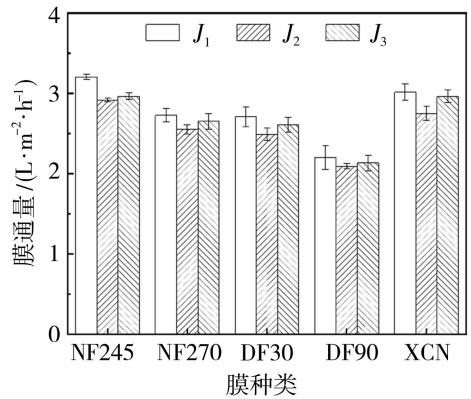


图 5 5 种商业纳滤膜不同过滤阶段的膜通量对比  
Fig. 5 Comparison of membrane fluxes measured at different filtration stages among the five commercial membranes

表 2 5 种膜的性能测试参数  
Table 2 Performance parameters of the five commercial membranes

膜种类	盐截留率/%
NF245	>99
NF270	>97
DF30	>97
DF90	>97
XCN	>99

2.3 5 种纳滤膜的循环冷却水分质浓缩性能

基于冷却水模拟溶液(表 1)开展过滤实验,考察了不同工况下 5 种纳滤膜的盐截留性能. 如图 6 所示,以不同水回收率情况下的 Na<sup>+</sup> 截留率和 Mg<sup>2+</sup> 截留率作图,对比 5 种纳滤膜发现:NF245 对 Mg<sup>2+</sup> 的截留率最低,在 0.4 MPa 时达到 58%. NF270 和 DF30 对 Mg<sup>2+</sup> 最高截留率时的压力分别为 0.4 MPa 和 0.3 MPa,均能达到 70%,但 DF30 对 Na<sup>+</sup> 的截留率更高. XCN 与 DF90 对 Mg<sup>2+</sup> 的截留率均能达到 80%,DF90 对 Na<sup>+</sup> 的截留率变化幅度较大,而 XCN 膜对 Na<sup>+</sup> 的截留率更稳定.

在压力条件为 0.4 MPa 时,对 5 种纳滤膜在不同水回收率下的 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 的截留率进行对比. 如图 7 所示,5 种纳滤膜的盐截留效率均随着水回收率上升而下降. 在相同水回收率时,5 种纳滤膜对 Mg<sup>2+</sup> 的截留率均要高于 Ca<sup>2+</sup> 的截留率,这可能是由于 Mg<sup>2+</sup> 的电荷密度更高的原因. XCN 膜在对 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 的截留率相对更高的情况下,对 Na<sup>+</sup> 的截留率较低,分离效果更好.

在传统盐分离实验中,选择性 S 为溶液中 2 种

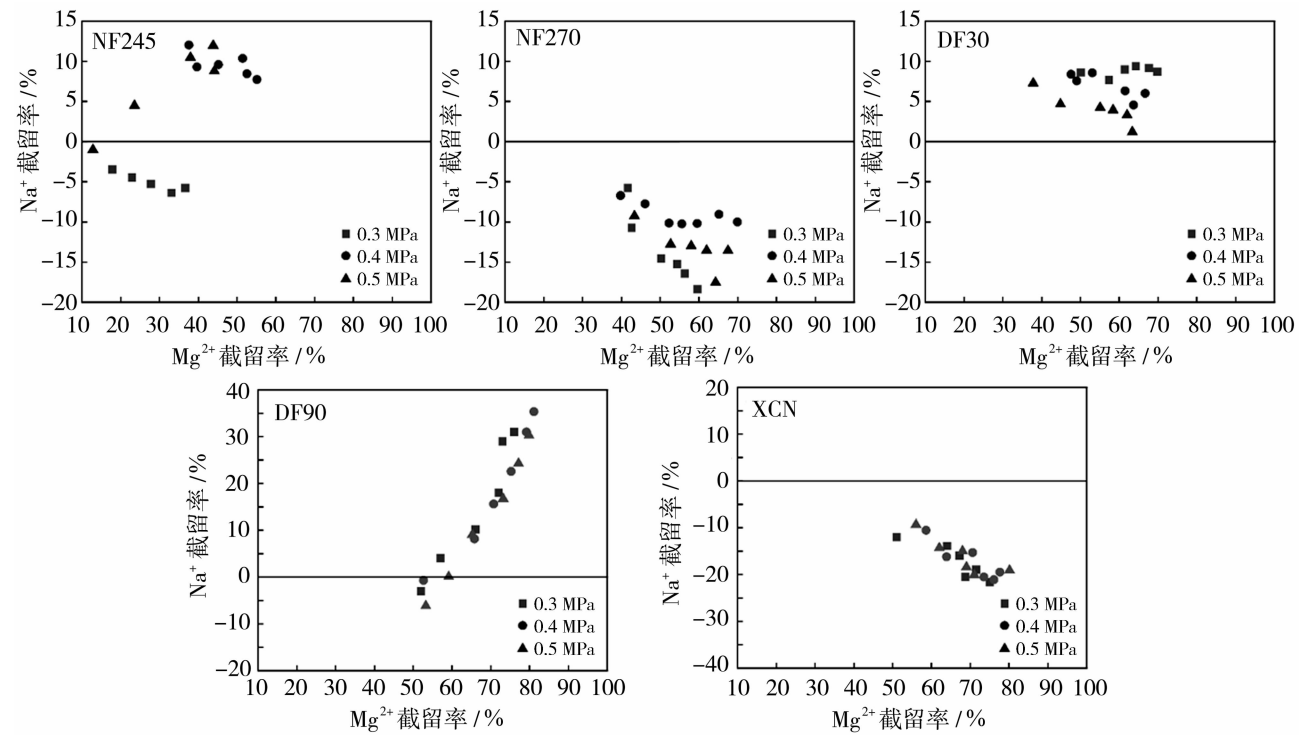
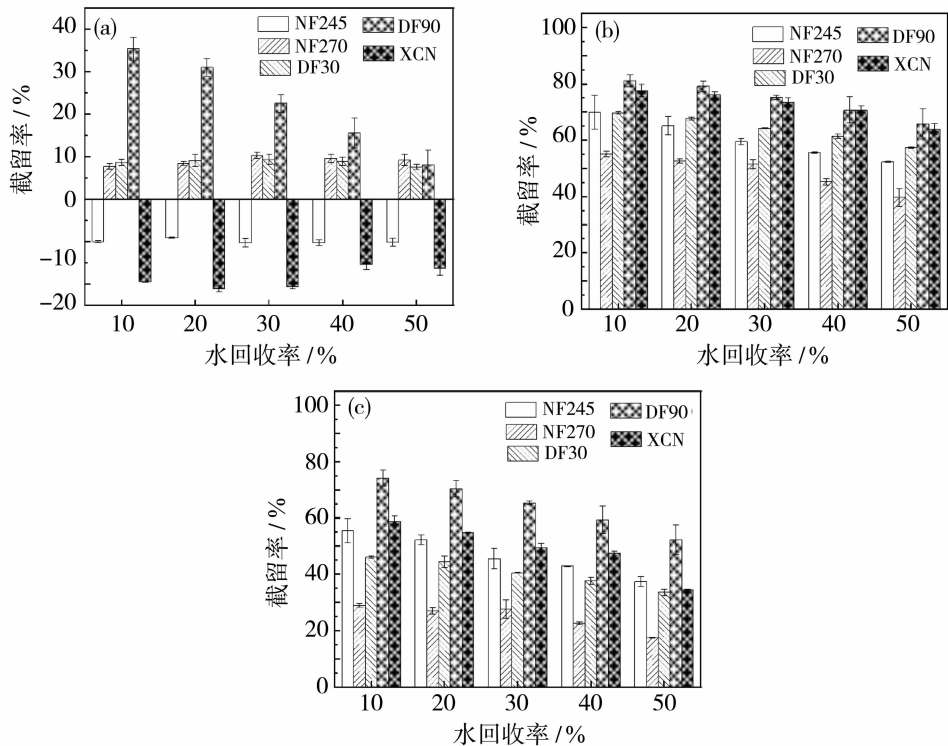


图 6 不同工况下 5 种商业纳滤膜对一价、二价离子的截留率关系(以  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  为例)

Fig. 6 Relationship between the rejection rates of monovalent and divalent ions by the five commercial membranes under different operating conditions (taking  $Na^+$  and  $Mg^{2+}$  as examples)



(a)  $Na^+$  截留率; (b)  $Mg^{2+}$  截留率; (c)  $Ca^{2+}$  截留率

图 7 不同水回收率时 5 种纳滤膜的盐截留率对比

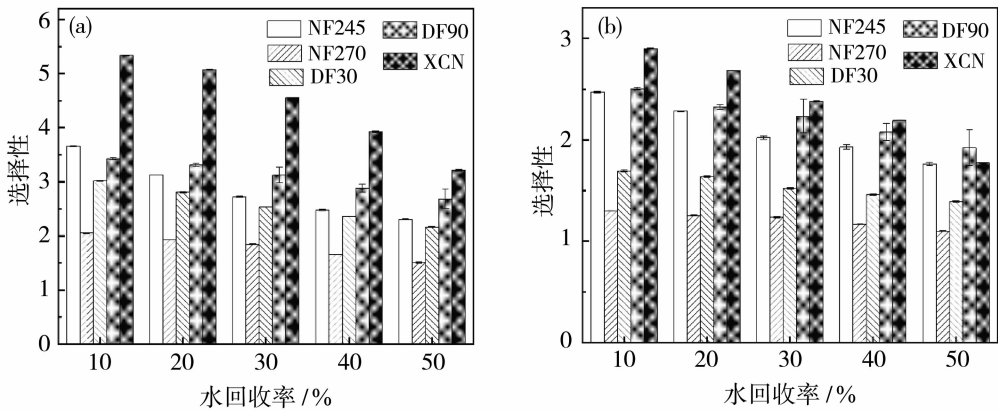
Fig. 7 Comparison in terms of salt rejections of the five commercial membranes at different water recovery rates

离子通过膜的渗透率之比,体现 2 种离子经由膜而产生的分离效率,是评价一价、二价盐离子分离效果的关键参数.如图 8 所示,在 10% 水回收率时 5 种纳滤膜对  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  的分离选择性( $S_{\text{Na}/\text{Mg}}$ 、 $S_{\text{Na}/\text{Ca}}$ )最高.在水回收率提升的过程中,由于二价离子的截留率下降,致使这两项参数逐渐降低.其中,XCN 在 5 种纳滤膜中表现出最显著的分离效果,其  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  分离选择性呈现出最高值,在 10% 水回收率时分别达到 5.33 和 2.90.

离子选择性与膜的种类相关,也与进水中一价、二价离子的浓度比有关.有研究表明,使用纯度和离子回收率辅助评价纳滤膜的选择分离性能是必要的<sup>[29]</sup>.如图 9 所示,在水回收率提升的过程中,各项离子回收率逐渐下降,表明盐离子在浓缩水中的富集效果变差.如图 10 所示,在 50% 水回收率时的浓

缩水中, $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  纯度经过纳滤膜的分质浓缩后均有一定比例的上升,其中 DF30 的  $\text{Mg}^{2+}$  纯度提升最大,为 11%,但  $\text{Ca}^{2+}$  浓度仅提升 2%.综合考虑镁与钙离子的纯度,XCN 对  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的纯度提升均在 10% 左右,体现出其对二价离子浓缩的优势.

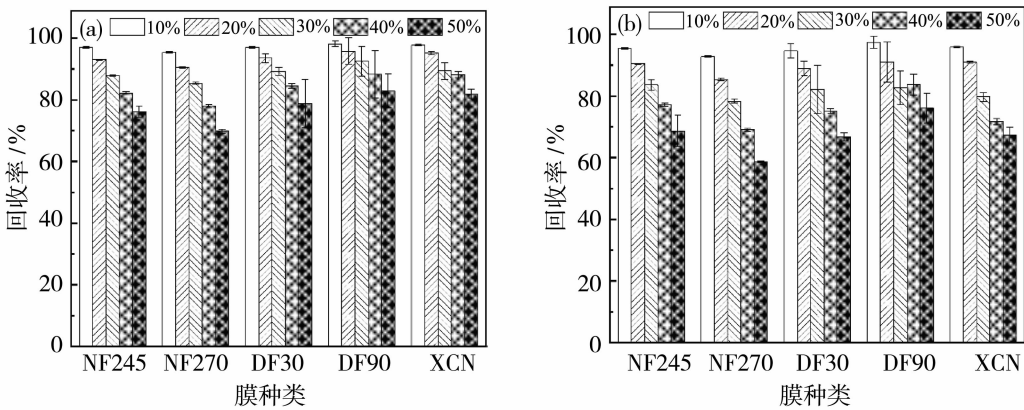
有研究指出,聚酰胺膜中带有较多羧基,导致膜表面带有大量负电荷,负电荷越多,阳离子的截留率越低,阳离子的选择性越差<sup>[30]</sup>.而在聚哌嗪酰胺膜的制备过程中,哌嗪结构所带大量的氨基替代了羧基,使得纳滤膜表面所带正电荷大量增加.作为商业聚哌嗪酰胺膜的代表,XCN 膜与聚酰胺膜相比,亲水性更好,对阳离子的排斥作用更强,具有较高的阳离子选择性,是 5 种膜中各项参数相对最优的纳滤膜.因此,选择 XCN 膜对火电厂循环冷却水进行分质浓缩性能测试.



(a)  $\text{Na}^+$  与  $\text{Mg}^{2+}$  的选择性; (b)  $\text{Na}^+$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的选择性

图 8 不同水回收率时 5 种纳滤膜的离子选择性

Fig. 8 Ion selectivity of five types of nanofiltration membranes at different water recovery rates



(a)  $\text{Mg}^{2+}$  在浓水中的回收率; (b)  $\text{Ca}^{2+}$  在浓水中的回收率

图 9 不同水回收率时 5 种纳滤膜对离子的回收率

Fig. 9 Recovery of ions by five types of nanofiltration membranes at different water recovery rates

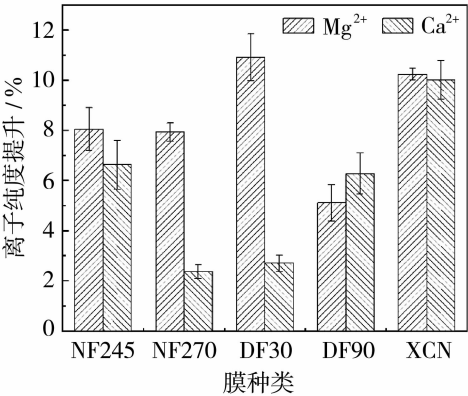


图 10 50%水回收率时浓水中离子纯度的提升比例  
Fig. 10 Percentage improvement of ion purity in concentrated water at 50% water recovery rate

2.4 基于火电厂实际循环冷却水的分质浓缩效果评价

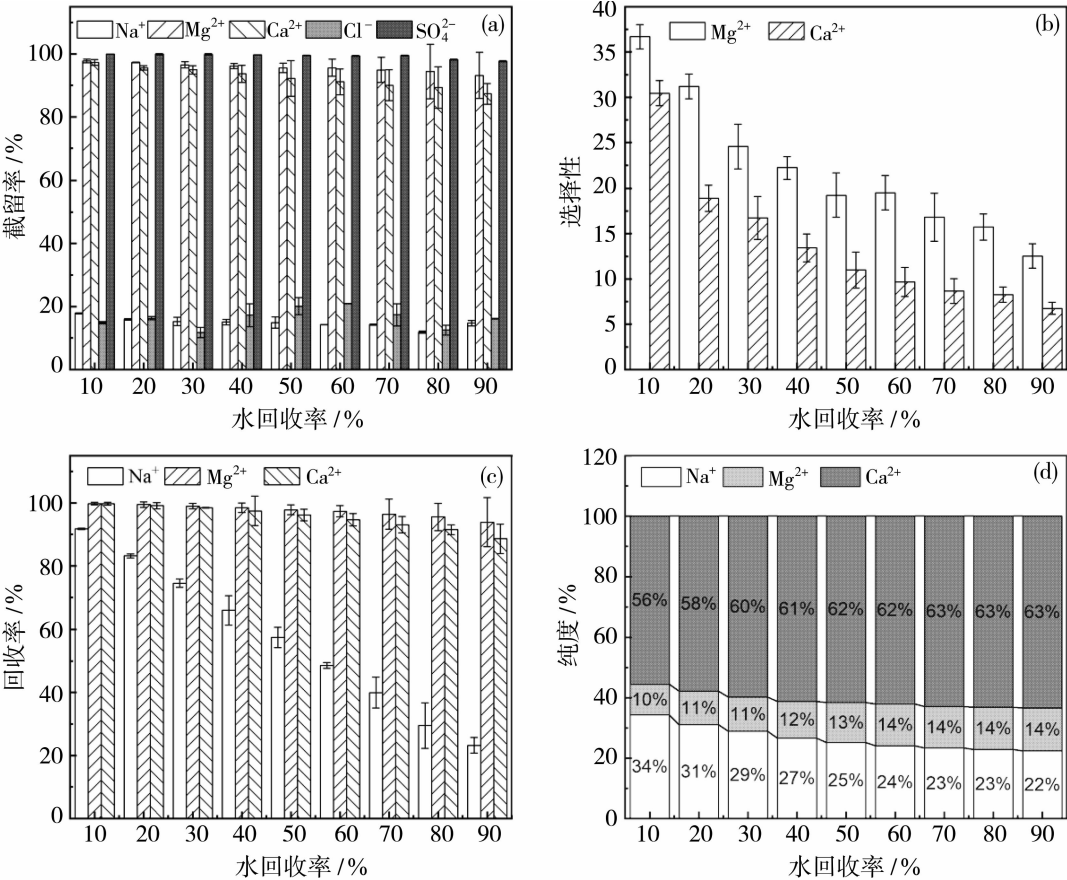
山东某火力发电厂的循环冷却水的水质分析结果如表 3 所示,而后在 25 ℃、0.4 MPa 下进行 XCN 膜的分质浓缩测试.

表 3 山东某电厂循环冷却水水质指标

Table 3 Circulating cooling water quality index of a power plant in Shandong province

离子种类	进水离子质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	90%水回收率时的离子的质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )
Na <sup>+</sup>	72.17±0.62	94.48±1.04
Mg <sup>2+</sup>	21.20±0.25	60.04±0.85
Ca <sup>2+</sup>	116.84±1.29	267.35±1.72
Cl <sup>-</sup>	136.73±1.78	142.43±1.56
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	34.46±0.55	106.18±1.29

在实际循环冷却水中,存在 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup> 的双组分条件下,XCN 膜的分质浓缩效果评价如图 11 所示.图 11(a)表明,XCN 膜对 Mg<sup>2+</sup> 的截留率稳定在 93%以上,而对 Ca<sup>2+</sup> 的截留率相对较低,基本维持在 87%以上.在 10%的水回收率时,Mg<sup>2+</sup> 的去除率能够达到 97.7%,Ca<sup>2+</sup> 的去除率达到 97.5%.XCN 膜对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的截留效率稳定在 97%以上.在加入 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 后的双阴离子组分的冷却水中,Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 的截留率获得了显著的提高.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是二价离子,能与



(a) 截留率; (b) 选择性; (c) 回收率; (d) 纯度  
图 11 XCN 膜对山东某电厂循环冷却水的分质浓缩效果评价

Fig. 11 Evaluation of XCN membrane for separation and concentration of circulating cooling water in a thermal power plant in Shandong

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  结合,产生微溶的  $\text{CaSO}_4$ ,在膜表面产生微量沉淀,降低膜通量的同时提升  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  截留率。 $\text{SO}_4^{2-}$  基本不影响 XCN 膜对  $\text{Na}^+$  的截留效果。一价离子中, $\text{Na}^+$  的截留率稳定在 20% 左右,因 Donnan 效应,为维持电荷平衡, $\text{Cl}^-$  截留率低于 20%。

从图 11(b)中观察到,在 10% 的水回收率时, $S_{\text{Na/Mg}}$  和  $S_{\text{Na/Ca}}$  最高,分别为 36.7 和 30.5。图 11(c)表明,在水回收率不断提升的过程中,二价离子在浓水中的回收率稳定在 90% 以上,被富集在浓水中。而  $\text{Na}^+$  渗透过膜,在浓缩水中的浓度逐渐降低,回收率降低,而在渗透出水端被收集,足以体现一价与二价离子的分离效果。离子纯度变化如图 11(d)所示,二价离子总体纯度提升 12%,纯度的变化与初始循环冷却水的一价/二价离子浓度之比相关。 $\text{Ca}^{2+}$  由 116.8 mg/L 浓缩至 267.4 mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度由 21.2 mg/L 浓缩至 60.0 mg/L,分别浓缩了 2.3 倍和 2.8 倍。

在实际火电厂中,循环冷却水经分质浓缩后产生的浓水水量仍远大于烟气脱硫工段的需水量。可考虑设置反渗透系统对纳滤浓水进行浓缩减量处理,以实现水量的匹配。

### 3 结论

通过使用纳滤工艺对循环冷却水进行分质浓缩研究,优选出具有高二价离子截留特性和高离子选择性的纳滤膜。5 种纳滤膜(NF245、NF270、DF30、DF90、XCN)的接触角和红外分析结果表明,哌嗪结构所含有的胺基和羟基能够改变膜的亲疏水性。在通量和截留效率的测试中,发现在 5 种典型商业纳滤膜中,XCN 膜不仅具有较稳定的膜通量,也对一价、二价盐具有较高的选择分离性。在对实际水样进行测试时, $\text{SO}_4^{2-}$  能够通过与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  配对,提升二价离子的截留率。在 90% 水回收率时,XCN 膜对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的截留率能稳定在 87% 以上,而对一价离子的截留率低于 20%,能高效地在浓水中富集  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,在较低能耗条件下降低循环冷却水的硬度。这对火电厂循环冷却水的处理回用具有指导意义,为火电厂废水近零排放开辟了新的途径。

### 参考文献:

[1] Ahmad N N R, Ang W L, Leo C P, *et al.* Current advances in membrane technologies for saline wastewater

treatment: A comprehensive review[J]. Desalination, 2021, 517: 115170.

- [2] Huang L, Wang D, He C, *et al.* Industrial wastewater desalination under uncertainty in coal-chemical eco-industrial parks[J]. Resour Conserv Recy, 2019, 145: 370—378.
- [3] Xu Y, Chen K, Yan C, *et al.* Waste into treasure: New insight to inhibit scale generation in industrial circulating cooling water[J]. Results Eng, 2023, 19: 101326.
- [4] Zhu H, Zheng F, Lu S, *et al.* Effect of electrochemical pretreatment on the control of scaling and fouling caused by circulating cooling water on heat exchanger and side-stream reverse osmosis membrane[J]. J Water Process Eng, 2021, 43: 102261.
- [5] Liu Y, Gao G, Vecitis C D. Prospects of an electroactive carbon nanotube membrane toward environmental applications[J]. Acc Chem Res, 2020, 53(12): 2892—2902.
- [6] Liang J, Tian Y, Yang S, *et al.* Long-term operation optimization of circulating cooling water systems under fouling conditions[J]. Chinese J Chem Eng, 2024, 65: 255—267.
- [7] Jaouhari R, Benbachir A, Guenbour A, *et al.* Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(6): 2151.
- [8] 董恩斌,肖兰芳,唐支林,等. 高浓缩倍数条件下的循环冷却水处理分析与对策[J]. 冶金动力, 2024, 01: 40—43.
- [9] Awais M, Bhuiyan A A. Recent advancements in impedance of fouling resistance and particulate depositions in heat exchangers[J]. Int J Heat Mass Tran, 2019, 141: 580—603.
- [10] Shinde R, Shivansh, Shastri Y, *et al.* Quantification of climate change-driven water stress on thermal power plants in India[J]. Comput Chem Eng, 2023, 179: 108454.
- [11] 李国斌,牛征,谢强,等. 西北地区某大型调相机外冷系统结垢成因解析与防垢对策研究[J]. 热力发电, 2024, 53(3), 167—176.
- [12] Rahimpour A, Jahanshahi M, Mortazavian N, *et al.* Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone and thin-film composite polyamide nanofiltration membranes for water softening[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(6), 1657—1663.
- [13] Zheng J, Zhang X, Li G, *et al.* Selective removal of heavy metals from saline water by nanofiltration[J].



- Desalination, 2022, 525: 115380.
- [14] Abdel-Fatah M A. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article[J]. Ain Shams Eng J, 2018, 9(4): 3077–3092.
- [15] 李启辉. 煤化工废水处理及资源化利用研究现状[J]. 应用化工, 2023, 52(7): 2234–2238, 2243.
- [16] Zhang Y, Wang L, Sun W, *et al.* Membrane technologies for  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation from salt-lake brines and seawater: A comprehensive review[J]. J Ind Eng Chem, 2020, 81: 7–23.
- [17] Zhao W, Gong H, Song Y, *et al.* Hierarchically designed salt-resistant solar evaporator based on Donnan effect for stable and high-performance brine treatment [J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(23): 2100025.
- [18] Zheng J, Liu Y, Zhu J, *et al.* Sugar-based membranes for nanofiltration [J]. J Membr Sci, 2021, 619: 118786.
- [19] Zhang H, He Q, Luo J, *et al.* Sharpening nanofiltration: Strategies for enhanced membrane selectivity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(36): 39948–39966.
- [20] Zhang T, Zheng W, Wang Q, *et al.* Designed strategies of nanofiltration technology for  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  separation from salt-lake brine: A comprehensive review[J]. Desalination, 2023, 546: 116205.
- [21] Li Y, Ma Y, Dai J, *et al.* Nanofiltration membrane with surface nanostructure induced by interfacial modification for heavy metal ions removal, salt selection and antibacterial[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(2): 112439.
- [22] 汤清晨. 薄层复合聚哌嗪酰胺纳滤膜的构建及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- [23] 张云帆. 基于迈克尔加成的哌嗪基聚酰胺的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [24] Feng Y, Peng H, Zhao Q. Fabrication of high performance  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  nanofiltration membranes by surface grafting of quaternized bipyridine[J]. Sep Purif Technol, 2022, 280: 119848.
- [25] 王英伟, 张萌萌, 蒋 驰, 等. 聚哌嗪酰胺原生荷正电纳滤膜的制备与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(2): 41–48.
- [26] Wang M, Dong W, Guo Y, *et al.* Positively charged nanofiltration membranes mediated by a facile polyethyleneimine-Noria interlayer deposition strategy [J]. Desalination, 2021, 513: 114836.
- [27] Contreras A E, Steiner Z, Miao J, *et al.* Studying the role of common membrane surface functionalities on adsorption and cleaning of organic foulants using QCM-D[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(15): 6309–6315.
- [28] 鲁 丹, 向昕辰, 耿艺方, 等. 面向盐湖提锂的聚酰胺纳滤膜设计策略[J]. 盐湖研究, 2024.
- [29] Wang R, He R, He T, *et al.* Performance metrics for nanofiltration-based selective separation for resource extraction and recovery[J]. Nat Water, 2023, 1(3): 291–300.
- [30] Jiang C, Fei Z, Zhang M, *et al.* Poly(piperazine-amide) nanofiltration membrane with innate positive charge for enhanced bivalent cation rejection and mono/bivalent cation selectivity[J]. J Membr Sci, 2022, 664: 121060.

## Selective concentration treatment of circulating cooling water in thermal power plants based on nanofiltration technology

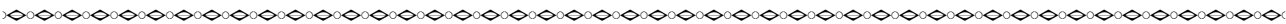
SONG Xiaolei<sup>1</sup>, LIANG Shuai<sup>1</sup>, XIN Yuchen<sup>1</sup>, YU Zhiyong<sup>2</sup>, DING Haojie<sup>3</sup>,  
LI Ye<sup>4</sup>, ZHOU Jianwen<sup>5</sup>, HUANG Xia<sup>3</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Suzhou Qingqiji Technology (Group) Co., Ltd, Suzhou 215200, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. China Huaneng Group Clean Energy Technology Research Institute Limited, Beijing 102209, China; 5. China Huaneng Xilingol Cogeneration Co., Ltd, Xilinhot 026000, China)

**Abstract:** Promoting quality-based and gradient water usage and near-zero wastewater discharge is an important development content in the current green transformation stage of the thermal power industry.

The circulating cooling water of thermal power plants has become a bottleneck due to its large volume but insufficient recycling and reuse. In this study, based on the characteristics of circulating cooling water quality, the concentration treatment of cooling water was proposed based on nanofiltration technology, the selective separation of mono-/di-valent ions was carried out, the concentrated water rich in  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  was used for auxiliary flue gas desulfurization, and the clean water was returned to the circulating cooling section, aiming at controlling the scaling problems of cooling towers and improving the overall utilization rate of water resources in thermal power plants. In this study, the mass concentration characteristics of five commercial nanofiltration membranes (NF245, NF270, DF30, DF90 and XCN) were compared. The XCN membrane was selected and used for nanofiltration separation treatment of practical circulating cooling water, which could achieve high rejection of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  greater than 97%, while the rejection rate of  $\text{Na}^{+}$  was stable at 20%. At 10% water recovery, the ion selectivity of  $S_{\text{Na/Mg}}$  and  $S_{\text{Na/Ca}}$  could reach up to 36.7 and 30.5, showing good application potential.

**Key words:** thermal power plant; circulating cooling water; nanofiltration membrane; selective separation; wastewater reclamation



(上接第 77 页)

**High flux separation membranes based on cellulose gel layer  
modification and their dye/salt separation properties**

*ZHANG Zixu, YANG Jing, LIN Ligang, TANG Fengling, MA Wensong,  
LIU Zitian, WANG Qiyang, SHANG Huiyang, WU Hao*

(State Key Laboratory of Membrane Separation and Membrane Process, School of Materials  
Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** The large amount of salt-containing dye wastewater generated by the textile industry has become one of the global environmental problems, so there is an urgent need for dye/salt selective separation membranes with high flux for wastewater treatment. In this study, poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-based membranes were prepared by non-solvent-initiated phase separation (NIPS), carboxymethylcellulose was introduced on the membrane surface through the co-deposition reaction of dopamine and carboxymethylcellulose, and then a carboxymethylcellulose gel layer with three-dimensional network structure was constructed on the surface of the membrane by using layer-by-layer cross-linking, and inorganic silver nanoparticles were introduced in situ in the process of the preparation of the gel layer, which could play a role of backbone support to avoid the collapse of the gel layer under pressure, and the construction of the functional gel layer synchronously enhanced the permeability and selectivity of the membrane. It was found that M-CMC-Ag membranes prepared at a carboxymethylcellulose concentration of 1 g/L were superior in all aspects of performance, and its water flux reached 275.11 L/(m<sup>2</sup> · h), and in the separation test of the binary system of dye/salt at different concentrations (Congo red/NaCl mixture solution), the rejection rate of the dye was more than 95%, and the rejection rate of the inorganic salts was less than 9.5%. The M-CMC-Ag membrane was well stabilised in the cycling test of the dye solution and maintained a permeate flux higher than 285 L/(m<sup>2</sup> · h) for the cycling test of the Congo red solution.

**Key words:** hydrophilic modification; dopamine; carboxymethylcellulose; gel layer; dye/salt separation