



文章栏目：“工业废水处理及资源化”暨环境水质学国家重点实验室30周年纪念专辑（二）

DOI 10.12030/j.cjee.202007067 中图分类号 X703 文献标识码 A

田秉晖, 刘芷源, 李昱含. 基于“趋零排放”的高盐废水电渗析浓缩技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2394-2405.
TIAN Binghui, LIU Zhiyuan, LI Yuhuan. Research progress on near-zero discharge of high-salt wastewater using electro dialysis concentration technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2394-2405.

基于“趋零排放”的高盐废水电渗析浓缩技术研究进展

田秉晖^{1,*}, 刘芷源¹, 李昱含^{1,2}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070

第一作者: 田秉晖(1970—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 水处理技术。E-mail: tbh_8@163.com

*通信作者

摘要 工业废水“趋零排放”已成为相关水处理技术领域的目标策略。高盐废水是一种典型的工业难降废水, 处理过程中存在浓缩成本较高、杂盐及有机物污染等问题。电渗析技术可以选择性分离溶解性离子, 近年来已成为高盐废水实现“趋零排放”目标的热门研究技术。系统梳理了电渗析技术在高盐废水浓缩、杂盐纯化、有机物分离等方面的研究进展, 并介绍了以溶解性离子选择性分离为核心的新型电渗析技术, 总结了单价选择性离子交换膜、新型选择性电渗析膜堆和膜污染控制等热点研究方向的最新进展。上述综述内容可为利用电渗析技术实现高盐废水“趋零排放”提供参考, 也可为相关工业废水的处理及达标排放提供技术借鉴。

关键词 电渗析; 高盐废水; 趋零排放; 选择性分离; 离子膜污染

2016—2018年, 我国平均工业用水量为3 005.5亿m³, 占总用水量的20%以上, 且用水效率偏低。其中, 食品加工、制革、纺织印染、石油化工、煤化工和制药等行业均产生大量高盐废水, 约占总废水量的5%, 且产生量还在持续增加^[1]。高盐废水中盐类物质主要为Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等, 且含有机物和至少1%的总含盐量(通常以NaCl含量计)^[1]。高盐废水若未经处理直接排放, 会污染环境、破坏生态系统, 还会造成资源的浪费^[2]。2015年, 国务院印发《水污染防治行动计划》(水十条), 对十大重点行业提出了专项整治要求(造纸、焦化、氮肥、有色金属、印染、农副食品加工、原料药制造、制革、农药、电镀), 要求制定行业专项治理方案并实施清洁化改造, 实现“趋零排放”以最大限度地降低环境污染、减少危险废物, 并回收可再生资源^[3]。同时, 愈发严格的环境监管政策、不断增加的淡水价值和持续上升的废水处理成本, 促使“趋零排放”成为可持续废水管理的必要策略^[4]。

目前, 高盐废水“趋零排放”是指采用封闭水循环系统, 废水经过适当处理后实现重复使用, 系统中无任何废水排放。这种体系可消除废水排放造成的污染, 并极大地提高用水效率^[5]。实现“趋零排放”的处理流程中, 核心技术为高盐废水盐浓缩与连续结晶技术。高盐废水的浓缩常采用

收稿日期: 2020-07-09; 录用日期: 2020-07-30

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07107-002)

热法蒸发进行。浓缩产生的蒸馏水被收集起来重新利用，而产生的母液则通过后续蒸发结晶成固体，而作为有价值的盐副产品进行回收^[6]。然而，热法脱盐为能源密集型产业，投资运行成本高，不适合处理大流量废水，是限制其广泛工业应用的最主要障碍之一^[7]。因此，在蒸发结晶前，通常会利用其他技术预先浓缩废水，以提高废水含盐量并减少废水体积，进而降低工艺能耗及成本^[8]。

在膜分离技术中，利用压力驱动脱盐的反渗透 (reverse osmosis, RO) 技术不需要进行相变实现盐分离，消除了与蒸发和冷凝相关的不可逆损失，其模块化特性也为其应用于废水处理提供了通用性。因此，RO 技术被广泛应用于“趋零排放”系统中。然而，RO 浓缩液的盐度一般为 5%~7%，若要达到更高浓度还需使用超高压反渗透或碟管式反渗透，技术的稳定性较差，且无法大规模的工程应用。近年来，新型膜浓缩技术，如正向渗透 (forward osmosis, FO)、膜蒸馏 (membrane distillation, MD) 和电渗析 (electrodialysis, ED) 等，已成为研究热点。这些膜技术可将 RO 浓缩液的盐度从 5%~7% 提高至 15%~20%，大幅降低投资与运行成本^[9-13]。其中，ED 技术可实现海水制盐，将海水含盐量浓缩至 20%，再利用热法蒸发结晶。该技术已成为日本海水制盐的主流工艺。但高盐废水的浓缩不同于海水制盐，废水中的杂盐及有机污染是制约废盐资源化的核心问题。目前，常用纳滤和冷冻结晶等技术进行分质结晶，以提高“趋零排放”系统中结晶盐的纯度。但其中的膜污染、无机盐溶解度对温度不敏感等导致分盐效率降低的问题仍不可忽视^[14]。这些有机污染问题常用高级氧化、热解、絮凝和电解等技术处理，但相关技术的成本较高，且会引入新的化学药剂^[15-17]。ED 技术因其选择性分离溶解性离子的优势，可在电场力作用下低成本、高效率地实现分质浓缩，将杂盐纯化并与有机物分离。

ED 技术是指在膜两侧电势差的推动下，带正、负电荷的电解质离子分别通过阳膜和阴膜进行从淡室向浓室的定向迁移，从而对料液进行浓缩、脱盐和提纯等过程^[18]。在“趋零排放”系统中，ED 因具有良好的料液浓缩性能和较低的能量消耗，常用于浓缩蒸发结晶前的高盐废水。提高废水的含盐量并对水中有机物的迁移进行调控，最终提高整个废水处理系统与稳定性，同时降低投资运行的成本投入^[19]。已有研究表明，ED 技术可低成本地将高盐废水含盐量浓缩至 20% 左右。处理相同浓度的高盐废水，热法浓缩能耗为 20~25 kWh·m⁻³，而 ED 技术仅需 7~15 kWh·m⁻³^[6]。此外，ED 技术对进料液的水质要求较低，预处理程序较少，结垢程度较轻，也减少了对化学药剂的使用和依赖^[20]。传统 ED 技术主要应用于脱盐。近年来，因高盐废水“趋零排放”的技术需求，以溶解性离子选择性分离为核心的新型选择性 ED 技术成为研究热点。本文综述该技术在高盐废水处理中的应用现状，从高盐废水浓缩、杂盐纯化、有机物分离 3 方面总结研究进展，并梳理出新型 ED 技术的发展方向，以期利用 ED 技术实现高盐废水“趋零排放”提供参考，亦为相关工业废水的处理及达标排放提供技术借鉴。

1 基于高盐废水“趋零排放”的 ED 技术应用现状

在浓缩高盐废水处理中，ED 具有明显技术优势：水回收率高、操作简单、膜寿命长、成本较低、浓缩上限较高等。同时，由于离子交换膜的性能和有机物分子的电迁移惰性，ED 在一二价离子分离、离子与有机物分离，以及有机物的去除等方面也有不可替代的优势，在以“趋零排放”为目标的高盐废水处理系统中广泛应用。

在该系统中，ED 技术常用于进一步浓缩 RO 出水以提高废水含盐量。ZHANG 等^[21]在污水处理厂采用了实验性 ED 工艺处理的 RO 浓缩液，综合处理系统可使污水处理厂的总水回收率达到 95%。在实际应用中，ZHANG 等^[22]利用 ED 技术处理 RO 浓缩液，废水电导率从 3.9 mS·cm⁻¹ 提升至 25.0 mS·cm⁻¹，且系统运行成本低至 0.19 欧元·m⁻³；通过调节 ED 浓室溶液的 pH 至 6.0，进行酸化脱碳处理以防止膜结垢。

同时,利用膜中离子迁移速度和膜对不同价态离子亲和性的差异,一、二价选择性离子交换膜可有效分离不同价态的离子,为杂盐纯化提供技术支持。SELVARAJ等^[23]通过在ED膜堆中耦合单价选择性阴离子交换膜和2种不同类型的阳离子交换膜构建了四室单价离子选择性电渗析系统,从工业废水中回收甲酸钠和硫代硫酸钠。低电流密度可以增加甲酸盐离子在单价选择性阴离子交换膜中的扩散,并避免了膜表面边界层的形成和过程中的能量损失。在最佳电流密度 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下,甲酸钠纯度为87%,电流效率约为70%,整个过程的能耗约为 $96\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

此外,针对高盐废水中的有机物污染问题,利用有机物分子在电渗析中的迁移惰性可实现盐与有机物的分离。如LI等^[24]对ED进料液采用酸化预处理(将溶液pH从9.8调节至2),可将浓水有机物截留率从85%提升至93%。

2 应用于高盐废水“趋零排放”中的ED技术研究进展

2.1 高盐废水浓缩

在ED技术的反应过程中,除离子因电势差进行迁移这一基本过程之外,还会有其他伴随过程发生,可分为主要过程(反离子迁移)、次要过程(同名离子迁移、渗析、渗透)和非正常过程(电渗失水、渗漏、电解、极化)^[25](图1)。

离子在ED过程中的迁移主要为电场力作用下的电迁移和浓差驱动下的扩散。水在ED过程中的迁移主要包括:以结合水形式随离子迁移而发生的电渗透,浓差驱动下的渗透。对ED过程中离子、水迁移进行分析的总传质方程^[26]见式(1)和式(2)。

$$J = \lambda i - \mu \Delta C \quad (1)$$

$$q = \varphi i + \rho \Delta C \quad (2)$$

式中: J 为离子通量, $\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$; λ 为离子电迁移系数, $\text{mol}\cdot(\text{A}\cdot\text{s})^{-1}$; i 为电流密度, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$; μ 为离子浓差扩散系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; q 为水通量, $\text{m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$; φ 为水的电渗透系数, $\text{m}^3\cdot(\text{A}\cdot\text{s})^{-1}$; ΔC 为浓、淡室浓度差, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; ρ 为水的浓差渗透系数, $\text{m}^4\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 。

根据总传质方程,提高离子通量可以从增大离子电迁移系数 λ 和降低离子浓差扩散系数 μ 两方面入手。为提高离子电迁移系数 λ ,需要尽量使溶液在膜表面以湍流状态运动以减小边界层的厚度,从而提高离子迁移速率。同时,为减少ED过程中离子在膜内部的停留时间,以及膜对同名离子的泄漏,应通过提高膜的自身性能来提高离子通量^[27]。反离子从浓室向淡室的反向扩散也会降低离子通量。为降低离子浓差扩散系数 μ 以减少反离子反向扩散和同名离子迁移,应尽量减小浓缩液和淡化液的浓差。

ED技术低成本浓缩的核心控制因素为电流效率。在ED过程中,电解质离子的迁移是装置用电量的主要消耗途径,且在过程中不发生相变,使得ED技术能耗较低^[28]。高盐废水浓缩过程中,电流效率主要由膜电阻及淡水侧的盐浓度决定,ED技术可通过调节运行参数来控制浓缩倍数及电流效率,并在 $50\,000\sim 200\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高盐度范围内高电流效率浓缩。该技术可适应不同类型的高盐废水处理工程的要求,经济效益显著。然而,在高盐废水盐度较低的情况下,ED技术的脱盐成本较高。因此,一个独立的、单级的ED系统在大多数情况下都不适合用于实现“趋零排放”^[29]。在“趋零排放”系统中,RO浓缩液常用ED进一步浓缩,以提高废水含盐量并减小体积,从而降低系

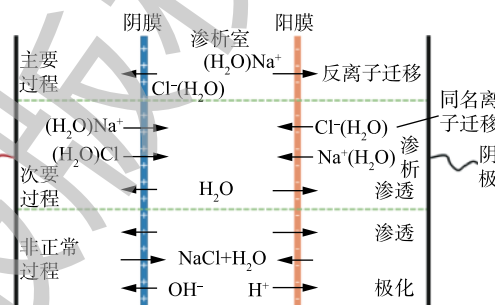


图1 ED过程(以NaCl为例)

Fig. 1 Electrodialysis process (NaCl as an example)

统能耗、提高水回收率。MCGOVERN等^[30]对ED和RO-ED集成技术的成本进行了研究和比较发现：当RO处理水的成本为ED装置处理水成本的60%~70%时，独立ED和RO-ED集成技术处理水的成本几乎一致；当RO装置处理水的成本较低时，可利用RO将废水浓缩至较高含盐量，解决了ED处理低盐度废水时高成本的问题；当RO装置处理水的成本过高时，则使用单独ED技术更具经济效益。因此，在实际应用中应综合考虑进水水质、装置能耗和产水要求，选择ED和RO-ED集成中的最优技术，充分发挥ED与RO各自的优势。

水的迁移是ED浓缩过程中不可忽略的因素，主要受水的电迁移和浓、淡室浓差的影响。水的电渗透与浓度梯度无关，但与电流密度成正比，而浓差渗透只取决于浓度梯度。当浓、淡室的浓度梯度低于 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，水的浓差渗透通量至少是电渗透通量的8倍^[31]。然而，随着ED装置中盐浓缩过程的进行，浓、淡室的浓度梯度势必越来越大，这时水的浓差渗透逐渐占据主导地位。JIANG等^[28]研究了ED过程中水的迁移速率与离子种类之间的关系。对于单价离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ ， Li^+ 水化半径大、原子半径小、迁移率高，所以流速最高。对于不同价态的离子而言，一方面，水的电渗透会随离子价态的升高而减弱；另一方面，低价态的阳离子在ED浓缩过程中浓、淡室浓差较高，即水的浓差扩散较强。这两个相反的因素相互作用，导致水迁移速率的顺序为 $V^{\text{e}}(\text{Cu}^{2+}) > V^{\text{e}}(\text{K}^+) > V^{\text{e}}(\text{Al}^{3+})$ 。对于相同的离子种类，水的迁移速度随着膜的离子交换容量和基质材料的亲水性而增加。为了减弱这种影响，应对膜基质材料进行改性，选择合适的离子交换容量、官能团或引入配体，以减少水在ED中从淡室向浓室的迁移，以获得高脱盐能力和低水迁移速率的双赢耦合。另外，在高盐废水浓缩过程中，ED的浓缩极限很大程度上受浓淡室浓差的影响。因此，在实际应用中，多采用多级ED，降低浓淡室浓差，最大程度减少浓差渗透水，并提高ED浓缩的极限。多级ED会进一步降低能耗。这是由于每个阶段都可以在其各自的最佳状态下运行，而不需要根据整个系统的最佳状态来选择应用条件^[32]。YAN等^[33]利用模拟高盐水进行了二级ED和三级ED实验，其浓缩液的含盐量分别从3.5%提升至17.9%和20.6%，总能耗分别为 $0.31\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.45\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2 杂盐纯化

高盐废水经浓缩后产生的高盐度废水通常经过热法蒸发、分质结晶后形成固体盐，可作为工业盐出售或者其他方式资源化利用。由于高盐废水中离子种类繁多，产生的工业盐纯度较低，故在市场上难以找到销售出路。因此，提升这些工业盐的纯度，进而提升其价值，成为近年来研究的热点。

反离子(与选择透过性离子交换膜固定集团所带电荷相反的离子)在电位梯度推动下逆离子浓度梯度方向发生迁移，是电渗析的主要传质过程，具有两大特性：1)方向性，即阴离子向阳极迁移而阳离子向阴极迁移；2)可调控性，即选择性分离溶解性离子的特性可使浓缩过程实现杂盐纯化。在ED过程中，因为阴离子和阳离子所带电荷的电性不同，可通过离子交换膜进行分离。除此以外，由于不同离子的淌度存在差异，导致其迁移速率不同，从而实现阴离子或阳离子中不同价态离子的分离，如Nernst-Planck^[34]方程(式(3))所示。

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - D_i \frac{z_i C_i F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + C_i v_x \quad (3)$$

式中： J_i 为离子 i 的传质速率， $\text{mol}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}$ ； D_i 为离子 i 的扩散系数， $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ； C_i 为溶液中离子 i 的浓度， $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ； x 为 x 方向(垂直于膜方向)上的距离， cm ； z_i 为离子 i 的核电荷数，个； F 为法拉第常数，取 $F=96485\text{ C}$ ； R 为气体常数，取 $R=8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{C})^{-1}$ ； T 为溶液的热力学温度， K ； ψ 为电位， V ； v_x 为流体在 x 方向上的平均流速(取流体重心的运动速率)， $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

ED技术中离子通量主要包含上述3项。其中第1项、第3项的意义为由扩散、对流造成的离

子通量,离子交换膜结构致密,在研究离子的竞争性时通常可忽略,即离子通量主要由电迁移造成^[25]。除此之外,ED技术中离子的选择透过性还受其他因素影响。奚凤翔^[35]认为,离子的选择透过性主要由膜的性质决定,即膜对离子的选择透过性主要由树脂决定,受膜孔径影响甚微;通常阳膜的选择透过性顺序为 $\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}>\text{K}^{+}>\text{Na}^{+}$,阴膜的选择透过性顺序是 $\text{SO}_4^{2-}>\text{Cl}^{-}>\text{F}^{-}>\text{HCO}_3^{-}$ 。SATA^[36]则认为阴离子吉布斯水合能的差异决定了其在ED技术中的选择透过性,即电渗析中阴离子相对于氯离子的转运数不是由阴离子的水合离子尺寸的差异决定,而是由阴离子的吉布斯水合能的差异决定。各阴离子的水合能大小为 $\text{SO}_4^{2-}>\text{F}^{-}>\text{Cl}^{-}>\text{Br}^{-}>\text{NO}_3^{-}>\text{I}^{-}$ 。

双极膜ED(bipolar membrane electrodialysis, BMED)中使用的离子交换膜是由阴离子交换层、阳离子交换层和界面亲水层复合而成的双极膜。BMED在电场作用下可将水解离,在膜两侧分别得到 H^{+} 和 OH^{-} ,将溶液中的盐转化为对应的酸和碱,在无机盐资源化利用方面具有较好的应用前景^[37]。YE等^[38]采用BMED从草甘膦溶液中回收NaOH,并将NaOH作为 CO_2 的捕集剂进一步反应,同时回收废水中的草甘膦。通过BMED可以获得浓度为 $1.45\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、纯度为96.5%的NaOH溶液,且草甘膦的回收率可达98.2%。JIANG等^[39]采用BMED从蛋氨酸盐中同时捕获二氧化碳和提取蛋氨酸。首先,用蛋氨酸盐捕集 CO_2 ;然后通过BMED工艺将混合物转化为蛋氨酸和 CO_2 ,蛋氨酸提取率可达99.57%,捕获 CO_2 的能耗则低至 $7.0\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。该技术既避免了大量使用酸和碱,又充分利用了燃料气体中的 CO_2 。TRAN等^[40]利用BMED工艺再生重金属废水制得 H_2SO_4 和NaOH,当电流密度为 $60\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,制酸和制碱的能耗分别为 $5.5\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4.8\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$,产物可应用于工业生产中。在长期实验中可产生高浓度的酸和碱,分别达到 $1.76\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.41\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,此时的阳膜表面仅有轻微结垢。

在混盐分离方面,CHEN等^[41]提出利用选择性BMED对RO浓缩液进行处理,即将一价选择性离子交换膜和双极膜集成在选择性BMED中,实现了NaCl与 Na_2SO_4 的选择性分离并同时NaCl转化为HCl与NaOH,产品纯度均可达99%。由此可见,双极膜ED在无机盐资源化和混盐分离方面均有良好的应用价值和潜力,适用于以“趋零排放”为目标的高盐废水处理系统。

2.3 有机物分离

经生化处理后,高盐废水COD通常为 $0\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在“趋零排放”系统中经UF、RO等工艺浓缩之后,COD可达到 $300\sim 1200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3]。浓缩液在“趋零排放”系统中作为后续热法蒸发的进料液,会导致结晶盐被有机物污染^[4]。因此,有机物的分离与去除是废盐资源化利用的核心技术。ED技术以电场力为驱动力,离子交换膜仅允许溶解性离子通过。在理想状态下,ED中仅有极少部分有机物分子会因为对流传质而进行迁移。但是,弱电解质有机物会在水中发生微弱电离。以苯酚为例,在标准条件下,苯酚在水溶液中的电离平衡曲线如图2所示。通过调节溶液pH,苯酚在溶液中的形态可分为分子态、混合态(分子态和离子态的混合物)和离子态^[42]。分子态苯酚会因对流传质进行少量迁移。处于离子状态的苯酚迁移遵循电渗析中电解质迁移的规律。混合态时,由于离子态有机物会电迁移到浓室中,导致淡室中离子态有机物不断减少,电离平衡不断向右(离子态)偏移产生更多的离子态有机物,会导致弱电解质有机物的迁移增加,从而有机物总迁移率增大^[42]。

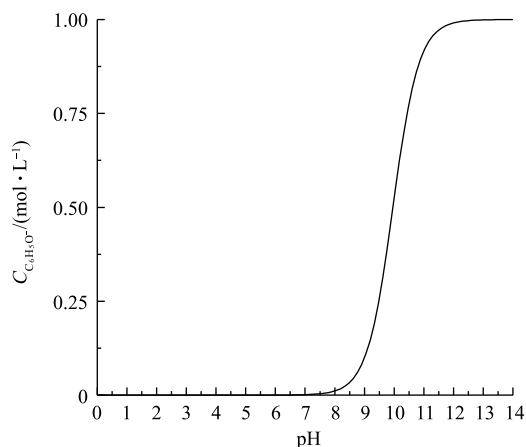


图2 苯酚电离平衡

Fig. 2 Phenol ionization equilibrium

对于弱电解质有机物，可通过酸化处理抑制其电离，使电离平衡向左偏移保持其在分子态。HAN等^[43]通过调节pH，使 CH_3CO^- 转化为 CH_3COOH （中性形式）从而减少了迁移，并增强了系统中离子（ SO_4^{2-} ）的迁移。在实际高盐废水的处理中，LUIZ等^[44]采用ED对生物精炼厂的高盐废水进行了处理。其中，木质纤维素废水（电导率 $23.4\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，COD $38\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的浓缩率高达96%，有机物迁移率仅为0.3%；糖蜜废水(A)（电导率为 $48.5\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，COD为 $380\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的浓缩率为61%，有机物迁移率为6.3%；糖蜜废水(B)（电导率为 $72.4\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，COD为 $200\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的浓缩率为61%，有机物迁移率为2.5%。有机物的迁移率均随进料液中COD增加而增加。这可能是由于浓度梯度增加所引起的扩散通量增加，导致有机物迁移率增强，但与离子迁移量相比仍较少。

此外，无机盐离子与有机物离子或分子间存在竞争效应，也会使得盐与有机物分离。离子半径越小、极化率越大的离子在溶液中更容易受到溶剂分子的阻碍，故而迁移速率更小，即离子的淌度越小。ZHANG等^[45]研究了小型有机离子通过离子交换膜的传输机制。结果表明，有机溶质的摩尔质量越高，分离效果越好。相较于尺寸较小的离子，尺寸较大的离子能更多地保留在淡水室中，与尺寸排斥效应一致。而总电荷为0的两性离子则几乎全部留在淡水侧。此外，使用ED对高盐废水的RO浓缩液进行处理，其中85%以上的有机组分都保持在淡水侧，说明利用ED从盐中分离有机物是可行的。之后，ZHANG等^[46]还研究了ED技术中小型有机离子迁移的影响因素。根据离子迁移模型，可以观察到膜的选择性取决于有机离子的大小、电荷和官能团。同时，通过比较甲酸盐离子、乙酸盐离子、丙酸盐离子、丁酸盐离子、天冬氨酸盐离子和酒石酸盐离子在阴膜中的迁移速度可以发现，酒石酸盐离子的迁移速度最快，渗透性接近无机阴离子，说明亲水性较高的有机离子更容易通过离子交换膜进行迁移。

除分离盐和有机物之外，ED还可以将目标有机污染物从有机杂质中分离出来。生物发酵液中苯乙酸（phenylacetic acid, PAA）的浓度较低，所以当ED分离时，会有相当数量的PAA停留在阴离子交换膜中。FEHÉR等^[47]对含有磷酸缓冲液、PAA和有机杂质的模拟发酵液进行了ED处理。处理工艺采用两级ED：在第1阶段，因为以苯基乙胺为代表的中性有机杂质不能通过ED装置中的离子交换膜进行迁移，故可以将PAA从有机杂质中分离出来；在第2阶段，结合在阴离子交换膜的活性位点上的PAA被无机阴离子取代进而回收，最高回收率可达95%。

3 新型ED技术的研究方向

虽然ED技术已在盐浓缩、物质分离和盐资源化等方面得到了广泛的应用，但传统ED技术研究以脱盐为主，无法满足更高的技术需求，急需开展以溶解性离子选择性分离为核心的新型ED机制与过程以及应用研究。热点研究方向包括：单价选择性离子交换膜、新型选择性ED膜堆和膜污染控制等。

3.1 单价选择性离子交换膜

ED技术中使用的离子交换膜为分离膜的一种，即膜内固定基团带有特定电荷，从而使膜具有选择透过性，是ED选择性分离溶解性离子的基础。但在实际应用过程中，离子交换膜仍存在低渗透选择性和一价离子选择性相对较低等缺陷。因此，通过有效的膜改性，以提高其综合性能是当今研究的重要方向之一。其中，单价选择性离子交换膜因其选择性分离单价离子性能，在高盐废水杂盐纯化领域受到广泛关注^[48]。离子交换膜的表面改性主要有：有机溶液涂覆改性、等离子体表面改性、电沉积表面改性、射线辐射表面改性、化学结合表面改性、无机纳米粒子掺杂改性和石墨烯掺杂改性等方法。改性技术简单易操作，可明显提高膜的单价选择性^[49]。

IRFAN等^[50]将烷基垫片直接接枝于与亲水羧基和磺酸基相连的以氮为中心的阳离子，设计并制备了具有可调侧链疏水性和亲水季铵盐、磺酸和羧基团单价选择性阳离子交换膜。悬链调节

膜的疏水性以促进微相分离,可以获得更高的阳离子通量、更高的膜选择性和更好的空间稳定性,其中疏水链最长的单价选择性阳离子交换膜选择性最高可达 25.26。

PAN 等^[51]采用季铵化法制备了溴化聚(2,6-二甲基-1,4-苯基氧化物)阴离子膜,然后通过电沉积对该膜进行改性,将聚乙烯亚胺共价固定在阴离子交换膜表面,从而制备了单价选择性阴离子交换膜。与未改性的离子交换膜相比,渗透选择性从 0.79 提高到 4.27, SO_4^{2-} 泄漏率从 39.6% 降低到 19.4%。

3.2 选择性 ED 膜堆

ED 装置中,阴、阳膜通常交替排列形成浓缩室和淡化室,达到浓缩或淡化的目的。然而,通过改变膜堆中离子交换膜的类型、数量和排列方式等,可以形成不同功能的隔室以满足处理不同废水的需求。

YE 等^[52]将一价选择性阴离子交换膜和一价选择性阳离子交换膜集成到传统的 ED 装置中,开发了一种新型的 ED 工艺。该工艺可同时从饲料废水中分离出阴离子产物流(PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-})、阳离子产物流(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和盐水流(K^+ 、 NH_4^+),用于废水的脱盐和养分回收。回收的产物流可以搭配在一起生产高价值产品。在恒压模式下,各离子迁移的能耗分别为 $28.380 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{PO}_4^{3-})$ 、 $17.995 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $6.103 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{Mg}^{2+})$ 、 $6.638 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{Ca}^{2+})$ 、 $5.220 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{K}^+)$ 和 $0.783 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{NH}_4^+)$ 。

CHEN 等^[53]针对 N-甲基二乙醇胺(methyldiethanolamine, MDEA)吸附液中热稳定盐(heat stable salt, HSS)含量过高的问题,设计了三室电渗析耦合离子交换树脂(RTED)装置。即在双室电渗析装置中增加 NaOH 室构建三室电渗析(TED)装置,并进一步在淡化室中填充阴离子交换树脂。对 3 种装置在 HSS 去除率、MDEA 损耗率以及经济成本做了对比分析。结果表明,双室电渗析中 HSS 去除率为 50.48%, MDEA 损耗率为 18.23%, 装置去除 1 kg HSS 的成本为 1.04 美元; TED 装置中 HSS 去除率为 82.66%, MDEA 损耗率为 5.78%, 1 kg HSS 处理成本为 0.92 美元; RTED 装置中 HSS 去除率为 89.61%, MDEA 损耗率为 5.78%, 处理成本最低, 1 kg HSS 处理成本为 0.88 美元。TED 与 TEDR 装置中均增加了 NaOH 室,利用 NaOH 溶液中 OH^- 再生 MDEA 以降低其损耗。研究表明, NaOH 溶液不超过 3% 时,既有利于提高 HSS 的去除率,又有利于降低 MDEA 在 TED 和 RTED 中的损失。

3.3 膜污染控制

膜污染是各种膜分离过程中普遍存在的现象,也是限制膜分离技术大规模工业应用的瓶颈问题之一。由于高盐废水中的大多数有机化合物都带负电荷,故当施加电场时,有机物会迁移到阴离子交换膜(anion exchange membrane, AEM)的表面,然后在膜表面沉积并形成污垢层。AEM 的有机污染主要由带负电荷的有机质引起,如腐殖酸、牛血清白蛋白、表面活性剂等,其膜污染程度主要受有机物与 AEM 之间的静电相互作用与亲和作用的影响^[54]。表面改性是抑制 AEM 有机污染的有效方法,可以提高 AEM 的负电荷密度、亲水性和表面粗糙度等理化性质,进而提高其防污性能。PAL 等^[55]采用低温直流氨等离子体处理聚丙烯腈共聚合物膜,通过氧和氮官能团的结合,改善了膜的表面亲水性,进而显著改善膜的防污性能。膜经过等离子体改性(450 V 脉冲电压、70% 占空比和 8 min 暴露时间)后,处理含油量为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的废水时,膜通量提高了 32%。ZHAO 等^[56]通过聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)叠层修饰膜表面对 AEM 进行了改性。顶层的 PSS 使得膜表面呈负电性,并提高了其亲水性,有助于提高 AEM 对溶液中有有机物的排斥能力。同时,膜表面负电荷密度和膜表面亲水性均随 PSS/PDADMAC 双分子层数的增加而增加。LI 等^[57]分别采用氧化石墨烯(graphene oxide, GO)电沉积、聚多巴胺(polydopamine, PDA)涂层以及 GO-PDA 集成 3 种技术对 AEM 进行了改性处理。GO-PDA 技术即首先用 GO 电沉积法对 AEM 进行修饰,然后将其浸入 PDA 溶液中形成一层薄薄的 PDA 涂层。改性

后其脱盐率较原始膜提高了 39.3%，且 GO 与 PDA 组成的复合修饰层更加光滑致密，从而降低了膜表面的粗糙度。这些特性使得改性后的 AEM 在长时间运行中具有良好的防污性能。

此外，高盐废水中通常含有大量 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。当料液中的 CO_3^{2-} 或 OH^- 达到一定浓度，极易与其反应生成不溶性的碳酸盐或氢氧化物，并堆积在膜表面或堵塞膜孔，造成可逆或不可逆的膜污染。膜污染使得膜电阻增加，电流效率降低，能耗升高。目前，对于可逆膜污染常采用化学试剂清洗或倒极清洗等方式处理。但是，长期清洗会对离子交换膜造成损伤，如破坏膜表面形成凹状孔等^[58]。然而，对于由污染物渗透入膜内部引起膜结构破坏而造成的不可逆膜污染，运用上述方式难以清洗彻底，而需从源头解决。因此，可以通过加强预处理来降低进料液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 等离子的浓度，从而对这类污染进行预防和控制。常用朗格利尔饱和指数 (Langelier saturation index, LSI) 来评估废水结垢的潜力，当 LSI 大于 2 时，废水中碳酸钙的结垢潜力非常高^[59]。ZHANG 等^[60] 对典型 ED 进料液 (RO 浓缩液) 的各离子含量进行了研究发现，当 ED 进料液的 LSI 为 2.21 时，引起结垢电位的离子是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 。因此，可对 ED 浓、淡室进料液或仅对浓室进料液进行酸化脱碳处理，即将料液的 pH 调整至 5.5~6.5，以确保大部分无机碳以重碳酸盐 (HCO_3^-) 的形式存在，以预防 ED 结垢。同时，该研究者建立了临界结垢浓度因子 (critical scaling concentration, CSC) 来预测 ED 结垢情况。在特定条件下，溶液达到临界标度点 (LSI=1.00) 的碳酸氢盐浓度即 CSC。当溶液中碳酸氢盐浓度低于 CSC 时，不会引起结垢。实验表明，通过对 ED 进料液或浓缩液进行酸化脱碳处理，可使得 ED 装置在稳定状态下进行长时间的工作 (42 h)，并且 RO-ED 的综合处理系统可使废水处理厂系统的总水回收率达到 95%。

4 结语

为实现高盐废水“趋零排放”，ED 技术已在高盐废水浓缩、杂盐纯化、有机物分离等方面取得了一定的进展，进行了一定规模的工程应用。此外，ED 在传统脱盐模型的基础上，根据各类型高盐废水的处理需求，发展出了一些新的研究方向，如单价选择性离子交换膜、新型选择性 ED 膜堆和膜污染控制等。这些研究进一步提高了 ED 技术在高盐废水处理中的应用潜力。尽管 ED 技术在高盐废水浓缩方面已取得一定进展，但是其浓缩性能和水迁移控制性能等仍需进一步提升。膜污染是 ED 浓缩高盐废水时中不可忽视的问题，提高离子交换膜的耐污性是亟需解决的问题。在许多情况下，独立或单级系统并不适合于“趋零排放”系统，故常用多级 ED 工艺来处理高盐废水。但这样会增加投资成本，亟需开发新的产品及工艺来降低 ED 的投资成本。

参考文献

- [1] CUI Y, PENG C, PENG Y, et al. Effects of salt on microbial populations and treatment performance in purifying saline sewage using the MUCT Process[J]. *Clean*, 2009, 37(8): 649-656.
- [2] LEFEBVRE O, MOLETTA R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review[J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3671-3682.
- [3] 颜海洋, 汪耀明, 蒋晨啸, 等. 离子膜电渗析在高盐废水“零排放”中的应用、机遇与挑战[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 672-681.
- [4] MUHAMMAD Y, LEE W. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 681: 551-563.

- [5] BYERS B. Zero discharge: A systematic approach to water reuse[J]. *Chemical Engineering*, 1995, 102(7): 96-100.
- [6] TONG T, ELIMELECH M. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: Drivers, technologies, and future directions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 6846-6855.
- [7] DAHMARDEH H, AKHLAGHI AMIRI H A, NOWEE S M. Evaluation of mechanical vapor recompression crystallization process for treatment of high salinity wastewater[J]. *Chemical Engineering and Processing- Process Intensification*, 2019, 145: 107682.
- [8] SUBRAMANI A, JACANGELO J G. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122: 472-489.
- [9] XU W, CHEN Q, GE Q. Recent advances in forward osmosis (FO) membrane: Chemical modifications on membranes for FO processes[J]. *Desalination*, 2017, 419: 101-116.
- [10] ISMAIL A F, MATSUURA T. Progress in transport theory and characterization method of reverse osmosis (RO) membrane in past fifty years[J]. *Desalination*, 2018, 434: 2-11.
- [11] 姚吉, 张稳妥, 滕良方, 等. “双膜工艺”在工业区污水处理厂再生水工程中的应用[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(20): 37-41.
- [12] SONG Y, HU Q, SUN Y, et al. The feasibility of UF-RO integrated membrane system combined with coagulation/flocculation for hairwork dyeing effluent reclamation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691: 45-54.
- [13] AL-AMSHAWEE S, YUNUS M Y B M, AZODDEIN A A M, et al. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122231.
- [14] 卞晓彤, 黄永明, 郭如涛, 等. 高盐废水单质分盐与资源化利用的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(8): 7-12.
- [15] 王兵, 施斌, 来进和, 等. 高盐有机废水处理研究现状及应用[J]. *水处理技术*, 2020, 46(3): 5-10.
- [16] CAI L, SUN J, CUI L, et al. Stabilization of heavy metals in piggery wastewater sludge through coagulation-hydrothermal reaction-pyrolysis process and sludge biochar for tylosin removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 260(1): 121165.
- [17] CUI Z, TIAN W, FAN C, et al. Novel design and dynamic control of coal pyrolysis wastewater treatment process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241(15): 116725.
- [18] BEREZINA N, GNUSIN N, DYOMINA O, et al. Water electrotransport in membrane systems. Experiment and model description[J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 86(3): 207-229.
- [19] SCARAZZATO T, PANOSSIAN Z, TENÓRIO J A S, et al. A review of cleaner production in electroplating industries using electrodialysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 168: 1590-1602.
- [20] STRATHMANN H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications[J]. *Desalination*, 2010, 264(3): 268-288.
- [21] ZHANG Y, GHYSELBRECHT K, MEESCHAERT B, et al. Electrodialysis on high scaling potential RO concentrate to improve water recovery in wastewater treatment[J]. *Tissue Antigens*, 2010, 54(6): 585-591.
- [22] ZHANG Y, GHYSELBRECHT K, VANHERPE R, et al. RO concentrate minimization by electrodialysis: Techno-economic

- analysis and environmental concerns[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 107: 28-36.
- [23] SELVARAJ H, ARAVIND P, SUNDARAM M. Four compartment mono selective electrodialysis for separation of sodium formate from industry wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 162-169.
- [24] LI Z, LI R, ZHONG Z, et al. Acid precipitation coupled electrodialysis to improve separation of chloride and organics in pulping crystallization mother liquor[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(12): 2917-2924.
- [25] 张维润. 电渗析工程学[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [26] TANAKA Y. Regularity in ion-exchange membrane characteristics and concentration of sea water[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 163(2): 277-287.
- [27] 蒋晨啸. 以电渗析为基础的传质新理论和新工艺研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [28] JIANG C, WANG Q, LI Y, et al. Water electro-transport with hydrated cations in electrodialysis[J]. *Desalination*, 2015, 365: 204-212.
- [29] MCGOVERN R K, WEINER A M, SUN L, et al. On the cost of electrodialysis for the desalination of high salinity feeds[J]. *Applied Energy*, 2014, 136: 649-661.
- [30] MCGOVERN R K, ZUBAIR S M, LIENHARD V J H. The benefits of hybridising electrodialysis with reverse osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 326-335.
- [31] ROTTIERS T, GHYSELBRECHT K, MEESCHAERT B, et al. Influence of the type of anion membrane on solvent flux and back diffusion in electrodialysis of concentrated NaCl solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 113: 95-100.
- [32] XU T, HUANG C. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review[J]. *AIChE Journal*, 2008, 54(12): 3147-3159.
- [33] YAN H, WANG Y, WU L, et al. Multistage-batch electrodialysis to concentrate high-salinity solutions: Process optimisation, water transport, and energy consumption[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019: 245-257.
- [34] REN M J, NING P, XU J, et al. Concentration and treatment of ceric ammonium nitrate wastewater by integrated electrodialysis-vacuum membrane distillation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 721-731.
- [35] 奚凤翔. 各种离子在电渗析过程中的迁移行为[J]. *工业水处理*, 1993, 13(5): 27-28.
- [36] SATA T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis: Effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 167(1): 1-31.
- [37] NAGASUBRAMANIAN K, CHLANDA F P, LIU K J. Use of bipolar membranes for generation of acid and base: An engineering and economic analysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 1977, 2(2): 109-124.
- [38] YE W, HUANG J, LIN J, et al. Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO₂ absorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 144: 206-214.

- [39] JIANG C, ZHANG Y, FENG H, et al. Simultaneous CO₂ capture and amino acid production using bipolar membrane electro dialysis(BMED)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542: 264-271.
- [40] TRAN A T K, MONDAL P, LIN J, et al. Simultaneous regeneration of inorganic acid and base from a metal washing step wastewater by bipolar membrane electro dialysis after pretreatment by crystallization in a fluidized pellet reactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473: 118-127.
- [41] CHEN B, JIANG C, WANG Y, et al. Selectrodialysis with bipolar membrane for the reclamation of concentrated brine from RO plant[J]. *Desalination*, 2018, 442: 8-15.
- [42] 冯雅萌, 田秉晖, 夏佰钦, 等. 水溶液中苯酚电离形态表征及电渗析过程迁移特征[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2466-2474.
- [43] HAN L, GALIER S, ROUX-DE BALMANN H. A phenomenological model to evaluate the performances of electro dialysis for the desalination of saline water containing organic solutes[J]. *Desalination*, 2017, 422: 17-24.
- [44] LUIZ A, MCCLURE D D, LIM K, et al. Potential upgrading of bio-refinery streams by electro dialysis[J]. *Desalination*, 2017, 415: 20-28.
- [45] ZHANG Y, VAN DER BRUGGEN B, PINOY L, et al. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electro dialysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 332(1/2): 104-112.
- [46] ZHANG Y, PINOY L, MEESCHAERT B, et al. Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electro dialysis[J]. *AIChE Journal*, 2011, 57(8): 2070-2078.
- [47] FEHÉR J, ČERVEŇANSKÝ I, VÁCLAVÍK L, et al. Electro dialysis applied for phenylacetic acid separation from organic impurities: Increasing the recovery[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116222.
- [48] 侯林道. 单多价阳离子选择性分离膜的制备和性能表征[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [49] 杨金涛, 王章忠, 卜小海, 等. 离子交换膜的改性研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3): 150-156.
- [50] IRFAN M, WANG Y, XU T. Novel electro dialysis membranes with hydrophobic alkyl spacers and zwitterion structure enable high monovalent/divalent cation selectivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123171.
- [51] PAN J, DING J, TAN R, et al. Preparation of a monovalent selective anion exchange membrane through constructing a covalently crosslinked interface by electro-deposition of polyethyleneimine[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 539: 263-272.
- [52] YE Z L, GHYSELBRECHT K, MONBALLIU A, et al. Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine wastewater using simultaneous anionic and cationic selective-electro dialysis[J]. *Water Research*, 2019, 160: 424-434.
- [53] CHEN F, CHI Y, ZHANG M, et al. Removal of heat stable salts from N-methyldiethanolamine wastewater by anion exchange resin coupled three-compartment electro dialysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116777.

- [54] BERKESSA Y W, LANG Q, YAN B, et al. Anion exchange membrane organic fouling and mitigation in salt valorization process from high salinity textile wastewater by bipolar membrane electrodialysis[J]. *Desalination*, 2019, 465: 94-103.
- [55] PAL D, NEOGI S, DE S. Improved antifouling characteristics of acrylonitrile co-polymer membrane by low temperature pulsed ammonia plasma in the treatment of oil-water emulsion[J]. *Vacuum*, 2016, 131: 293-304.
- [56] ZHAO Z, SHI S, CAO H, et al. Layer-by-layer assembly of anion exchange membrane by electrodeposition of polyelectrolytes for improved antifouling performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 558: 1-8.
- [57] LI Y, SHI S, CAO H, et al. Improvement of the antifouling performance and stability of an anion exchange membrane by surface modification with graphene oxide (GO) and polydopamine (PDA)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 566: 44-53.
- [58] HAN J H, JEONG N, KIM C S, et al. Reverse electrodialysis (RED) using a bipolar membrane to suppress inorganic fouling around the cathode[J]. *Water Research*, 2019, 166: 115078.
- [59] GREENLEE L F, TESTA F, LAWLER D F, et al. Effect of antiscalant degradation on salt precipitation and solid/liquid separation of RO concentrate[J]. *Journal of Membrane Science*, 366(1/2): 48-61.
- [60] ZHANG Y, GHYSELBRECHT K, MEESCHAERT B, et al. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 378(1): 101-110.

(本文编辑：靳炜，郑晓梅)

Research progress on near-zero discharge of high-salt wastewater using electrodialysis concentration technology

TIAN Binghui^{1,*}, LIU Zhiyuan¹, LI Yuhan^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

*Corresponding author, E-mail: tbh_8@163.com

Abstract There has been a focus in the water treatment field to achieving near-zero liquid discharge of industrial wastewater. High-salt wastewater is a typical industrial waste stream with high concentration cost, impurity salt and organic pollution, which is difficult to reduce. Electrodialysis has the characteristics of selective separation of dissolved ions, and becoming one potential solution to satisfying near-zero discharge of high-salt wastewater. In this paper, the research progress of electrodialysis in the fields of concentration of high-salt wastewater, purification of hybrid salts and separation of organic compounds was systematically reviewed, accompanying with comprehensive summaries in relation to emerging electrodialysis technologies with the aim of selective separation of dissolved ions. The hot research directions including monovalent selective ion exchange membrane, new selective electrodialysis membrane reactor and membrane pollution control are then summarized. This review can provide a reference for promotion in realization of near-zero discharge of high salt wastewater by electrodialysis, and also offer technical implications for the appropriate treatment and safe discharge of relevant industrial wastewater.

Keywords electrodialysis; high salt wastewater; near-zero liquid discharge; selective separation; ion exchange membrane fouling