

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.123



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## 纳滤膜分离浓缩煤化工高盐废水

陈发源<sup>1</sup>, 田小军<sup>2</sup>, 范飞<sup>2</sup>, 蒋林煜<sup>3</sup>, 王舒东<sup>3</sup>, 王樟新<sup>1</sup>, 何頔<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学 环境生态工程研究院, 广州 510006; 2. 北京万邦达环保技术股份有限公司, 北京 100024;  
3. 厦门嘉戎技术股份有限公司, 福建 厦门 361000)

**摘要:**利用 NF-HF 和 NF-HS 纳滤膜对煤化工废水二级反渗透浓水进行处理, 重点考察其对  $\text{Cl}^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的分离效果、结垢离子的截留率以及膜抗污染性能, 并采用 STRO(卷式高压反渗透膜)对纳滤产水进行浓缩处理。实验结果表明, 与 NF-HS 相比, NF-HF 具有更优的  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  分离效果及钙、镁、硅离子截留效果和抗污染性能; NF-HF 对  $\text{Cl}^-$  截留率为 3.38%~6.03%, 对  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留率为 91.18%~97.16%; 对钙、镁、硅离子的最大截留率分别为 90%、80%和 40%; 连续运行 336 h, NF-HF 的运行压力从初始的 3.2 MPa 升高至 4.5 MPa, 膜通量降低 11%; 经碱洗后恢复初始膜通量; STRO 浓缩处理 NF-HF 透过液时表现出良好的浓缩效果和脱除 COD 效果, 但其耐污染性能较差。NF-HF+DTRO(碟式高压反渗透)组合工艺使煤化工废水膜浓缩液进一步分离浓缩具备良好的可行性。

**关键词:**煤化工高盐废水; 纳滤; 高压反渗透; 工业废水; 污水处理

**中图分类号:** X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2022)03-0126-07

## Separation of coal-chemical brine using nanofiltration membranes

CHEN Fayuan<sup>1</sup>, TIAN Xiaojun<sup>2</sup>, FAN Fei<sup>2</sup>, JIANG Linyu<sup>3</sup>, WANG Shudong<sup>3</sup>,  
WANG Zhangxin<sup>1</sup>, HE Di<sup>1</sup>

(1. Institute of Environmental and Ecological Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China; 2. Beijing Water Business Doctor Co., Ltd., Beijing 100029, P. R. China; 3. Xiamen Jiarong Technology Co., Ltd, Xiamen 361000, Fujian, P. R. China)

**Abstract:** NF-HF and NF-HS nanofiltration membranes were employed to separate  $\text{SO}_4^{2-}$  from  $\text{Cl}^-$  in secondary reverse osmosis concentrate discharged from coal-chemical wastewater treatment plant. The separation of  $\text{SO}_4^{2-}$  from  $\text{Cl}^-$ , rejection of scaling ions and anti-fouling performance of the two types membrane were investigated. Spiral Tube Reverse Osmosis (STRO) was used to concentrate permeate of NF-HF. The results showed that NF-HF membrane had better separation  $\text{Cl}^-$  from  $\text{SO}_4^{2-}$  and rejection of

**收稿日期:** 2021-01-17

**基金项目:** 中国博士后基金(2019M662816); 国家自然科学基金(42007314)

**作者简介:** 陈发源(1986-), 男, 高级工程师, 主要从事水污染控制与资源化研究, E-mail: fychen@gdut.edu.cn.  
何頔(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: di.he@gdut.edu.cn.

**Received:** 2021-01-17

**Foundation items:** China Postdoctoral Science Foundation (No. 2019M662816); National Natural Science Foundation of China (No. 42007314)

**Author brief:** CHEN Fayuan (1986-), senior engineer, main research interests: water pollution control and reclamation, E-mail: fychen@gdut.edu.cn.  
HE Di (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: di.he@gdut.edu.cn.

scaling ions than NF-HS membrane, whose rejection were 3.38%-16.03% for  $\text{Cl}^-$ , 91.18%-97.16% for  $\text{SO}_4^{2-}$ , 90% for  $\text{Ca}^{2+}$ , 80% for  $\text{Mg}^{2+}$  and 40% for  $\text{SiO}_2$ , respectively. Moreover, NF-HF showed excellent antifouling property. The operating pressure rose slowly from 3.2 MPa to 4.5 MPa after continuously running 336 h and the membrane flux reduced by 11%, which was recovered completely after alkaline washing. STRO could effectively concentrate the NF-HF permeate and reject organic matter, but the antifouling performance was poor. Therefore, separating and concentrating coal chemical wastewater with NF-DTRO (Disc Tube Reverse Osmosis) combination process is practicable.

**Keywords:** coal-chemical brine; nanofiltration; high-pressure reverse osmosis; industrial wastewater; swage treatment

中国煤化工行业主要分布在西北和华北地区,呈现出多煤少水的局部现状<sup>[1-2]</sup>。另外,随着环保标准的不断提高,迫使煤化工行业必须执行更严格的环保标准。2015年12月,环保部发布《现代煤化工建设项目环境准进条件(试行)》,提高了现代煤化工项目的准进门槛,在缺乏纳污水体和水环境容量严重不足的区域建设的现代煤化工项目必须做到废水零排放<sup>[3]</sup>。因此,煤化工行业率先进入“零排放/近零排放”时代,煤化工废水须经过深度处理后最大限度回用于生产,此过程会产生大量高盐废水<sup>[4]</sup>。高盐废水中除了含有大量有机污染物外,还含有大量无机盐,如氯、硫酸根、钠和钙等离子<sup>[5-7]</sup>。目前,高盐废水的排放问题日趋严重,是水环境污染的重要问题之一。高盐废水若不经处理,排进地表水会导致淡水生物死亡;若排进市政污水处理系统,会导致生物池内微生物大量死亡,水质恶化。

目前,煤化工高盐废水的处理工艺基本采用预处理+膜浓缩+蒸发结晶的资源化路线<sup>[8-9]</sup>,产生的结晶盐混合多种无机盐和有机物,遇水极易溶解,稳定性较差、难固化,容易造成二次污染。若从煤化工高盐废水中分离硫酸钠和氯化钠结晶盐,既避免发生二次污染的风险,又能实现盐的资源化<sup>[8]</sup>。纳滤膜(NF, Nanofiltration)孔径介于超滤(UF, ultrafiltration)膜和反渗透(RO, Reverse Osmosis)膜之间,在分离过程中具有筛分效应;同时,膜表面带有电荷,NF膜还具有Donnan效应<sup>[10]</sup>。因此,纳滤膜具有分离一价离子和二价离子的特殊性能。赛

世杰<sup>[11]</sup>采用世韩纳滤膜组件处理煤化工高盐废水,对 $\text{SO}_4^{2-}$ 的截留率为92.2%,对 $\text{Cl}^-$ 的截留率约为4.5%。王帅等<sup>[12]</sup>采用科氏选择性截留纳滤膜分离某煤化工二级反渗透浓水,对 $\text{SO}_4^{2-}$ 的平均截留率高达98.7%,对 $\text{Cl}^-$ 呈负截留。姚敏等<sup>[13]</sup>对比了通用、陶氏进口膜组件与时代沃顿、九章纳滤中国产膜组件对煤化工反渗透浓水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Cl}^-$ 的分离效率,中国产纳滤膜对 $\text{SO}_4^{2-}$ 的平均截留率也高于98%,对 $\text{Cl}^-$ 的截留率在-10%~10%之间。上述纳滤膜分离煤化工高盐水的研究主要围绕物质的截留与分离效率,缺乏对膜运行工况及污染的分析。

为此,笔者采用两种不同型号纳滤膜对某煤化工园区煤化工废水二级反渗透浓水进行分离浓缩处理,考察这两种纳滤膜对 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cl}^-$ 的分离效果及钙、镁、硅离子的截留效率和膜抗污染性能。另外,利用卷式高压反渗透膜对纳滤膜产水进行浓缩处理。在此基础上,提出煤化工高盐分离的可行工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 废水来源及水质

某煤化工园区煤化工废水运行处理工艺包含调节池、混凝反应池、斜管沉淀池、中和池、D型滤池、超滤、一级反渗透、二级反渗透、电渗析和蒸发器处理单元等,其工艺流程如图1所示。

实验用水取自某煤化工园区煤化工废水原处理工艺二级反渗透浓水,水质指标见表1。

表1 二级反渗透浓水水质指标

Table 1 Water quality of secondary reverse osmosis concentrate of coal-chemical wastewater

pH值	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	硬度/(mg·L <sup>-1</sup> )	碱度/(mg·L <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )
5.45~6.63	113~557	63.60~417.37	24.10~71.94	260.22~1257.12	11.53~403.96	6.50~158.45
Na <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/(μs·cm <sup>-1</sup> )	TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )	
6700~18300	5779.15~12051	44.2~108	5118.26~8209	21500~41200	12790~30276	

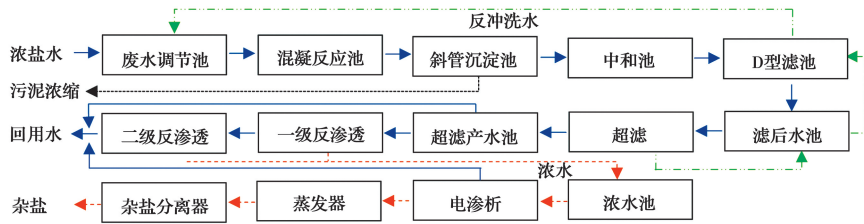


图 1 煤化工废水处理工艺路线图

Fig. 1 Treatment process of roadway coal-chemical wastewater

## 1.2 实验材料及药剂

实验装置:实验装置为半自动化控制撬装设备,具体外观如图 2 所示。



图 2 实验装置

Fig. 2 Experimental equipment

采用 NF-HF 及 NF-HS 两种纳滤膜分别进行实验,膜面积为  $1.77 \text{ m}^2$ ,其具体出厂设计参数如表 2 所示。NF-HF 的清水通量是 NF-HS 的两倍,氯离子截留率低于 NF-HS。

实验药剂:盐酸(31%,工业级);氢氧化钠( $\text{NaOH} \geq 98\% \sim 99\%$ ,工业级),上述药剂购自于山西艳阳升商贸有限公司;次氯酸钠(10%,工业级);柠檬酸(99%,工业级),上述药剂均购自于济南辰弗化工有限公司;硫代硫酸钠(99%,工业级)购自于天津金汇太亚化学试剂有限公司;阻垢剂购自于厦门嘉戎技术股份有限公司。

表 2 NF-HF 和 NF-HS 膜参数

Table 2 Parameters of NF-HF and NF-HS nanofiltration membranes

纳滤膜	$\text{MgSO}_4$ 截留率/%	$\text{NaCl}$ 截留率/%	pH 值	最高温度/ $^{\circ}\text{C}$
NF-HF	97	30	2~11	40
NF-HS	98	40	2~11	40
最高压力/MPa	膜材料	接触角/ $^{\circ}$	分子截留量/Da	纯水膜通量/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
7.5	聚酰胺	$21.7 \pm 1.4$	500	80~100
7.5	聚酰胺	$16.4 \pm 1.7$	200	40

## 1.3 实验步骤

### 1) 高盐废水处理流程

实验流程如图 3 所示,将某煤化工园区煤化工废水二级反渗透浓水加入到水质调节罐中,同时添加阻垢剂( $5.0 \text{ mg/L}$ ),料液经提升泵进入进料罐中,进料罐中料液通过离心泵进入保安过滤器进行预过滤,保安过滤器出料通过高压泵增压后进入膜组件。浓缩液管路调压阀调节膜柱内的压力,通过控制外排浓水流量和产水流量来调节回收率。纳滤或反渗透透过液外排或收集后进行进一步浓缩实验,部分浓缩液回流到进水罐中,剩余部分外排。

### 2) 化学清洗

酸洗采用盐酸稀溶液(pH 值为 2.5~3.0)清洗膜表面,浸泡 1 h,循环流动冲洗 1~2 h,清水冲洗至 pH 值为 7.0 左右;碱洗采用氢氧化钠溶液(pH 值

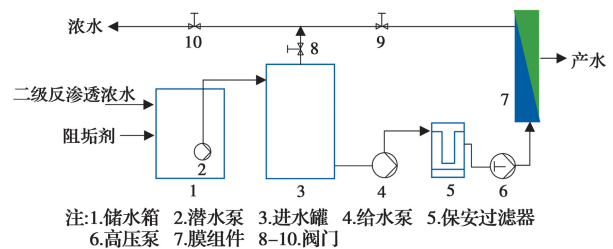


图 3 实验流程图

Fig. 3 Flow diagram of experiment

为 10.5~11.0)清洗膜表面,浸泡 1 h,然后循环流动冲洗 1~2 h,清水冲洗至 pH 值为 7.0 左右。

## 1.4 分析方法

电导率采用便携式电导分析仪测定;COD 采用《水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法》(HJ/T 399—2007)测定<sup>[14]</sup>;  $\text{Cl}^-$  采用硝酸银滴定法测定;  $\text{SO}_4^{2-}$  采用 EDTA 法测定;钙、镁离子和硬度采用 EDTA

络合滴定法;二氧化硅采用钼酸蓝分光光度法测定。

$\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留率计算公式如式(1)所示。

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_p$ 为透过液的离子浓度; $C_f$ 为进料液的离子浓度。

膜通量  $J$  的计算公式如式(2)所示。

$$J = V/AT \quad (2)$$

式中: $V$ 为透过液体积; $A$ 为有效膜面积; $T$ 为透过液需要的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NF-HF 和 NF-HS 的浓缩液和透过液水质

分别利用 NF-HF 和 NF-HS 膜组件处理煤化

工废水二级反渗透浓水,其进出水水质如表 3 所示。二级反渗透浓缩液中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度在 5 000~6 000 mg/L 范围内,两者之间的质量比基本为 1:1。实验结果表明,NF-HF 和 NF-HS 对  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、COD 均具有截留能力。NF-HF 与 NF-HS 膜组件的浓缩液电导率分别为 46 400~54 800、45 700~61 500  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,TDS 分别为 50 033~55 000、35 560~51 970 mg/L。NF-HF 处理煤化工废水二级反渗透浓水进出水色度对比如图 4 所示,从图中可明显看出,其浓缩液为深黄色,透过液基本无色。

表 3 NF-HF 和 NF-HS 浓缩液和透过液水质情况

Table 3 The water quality of concentrate and permeate of NF-HF and NF-HS

项目	$\text{Cl}^-/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Mg}^{2+}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{SiO}_2/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	电导率/ ( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	TDS/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
进水	4 729~5 641	5 072~6 295	39.7~85.9	52.9~72.6	23.1~56.2	380	16 600~18 972	14 680~20 400	
NF-HF	透过液	5 088~6 180	171~560	7.9~9.5	20.7~67.6	17.2~39.8	240	9 172~9 565	12 080~15 470
	浓缩液	3 258~5 530	37 713~41 174	179.2~238.4	337.5	34.7~66.3	1 529~2 094	46 400~54 800	50 033~55 000
NF-HS	透过液	5 382~7 865	173~289	11.4	20.1	27	225	9 370~10 935	13 870~15 820
	浓缩液	5 669~7 668	29 984~39 345	304.6	207	81.3	1 580~1 776	45 700~61 500	35 560~51 970

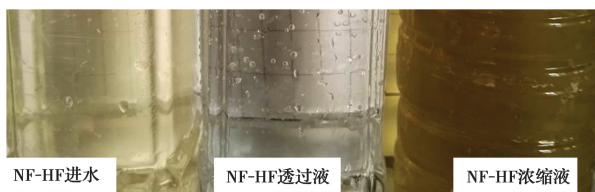


图 4 NF-HF 进水、透过液和浓缩液色度对比

Fig. 4 Chromaticity comparison of influent, permeate and concentrate of NF-HF

### 2.2 NF-HF 和 NF-HS 对 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的分离效果

分别利用 NF-HF 和 NF-HS 膜组件处理煤化工废水二级反渗透浓水,其对  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的分离效果如图 5 所示。由图 5 可知,NF-HF 对  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留率分别为 3.38%~16.03% 和 91.18%~95.16%。NF-HS 对  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留率分别为 15.18%~24.44% 和 92.54%~97.83%。综合可知,NF-HF 与 NF-HS 对  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留效果相当,但 NF-HS 对  $\text{Cl}^-$  的截留效果强于 NF-HF。纳滤膜对  $\text{SO}_4^{2-}$  的高截留率与  $\text{Cl}^-$  的低截留率使得其浓水中的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  与产水中的  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  更高,分离效果显著。

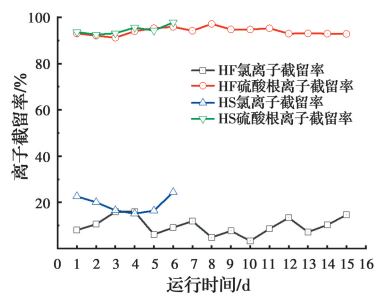


图 5 NF-HF 与 NF-HS 对  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留效率

Fig. 5 Rejection efficiency of NF-HF and NF-HS for  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$

纳滤浓水和产水  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度比变化情况如图 6 所示。煤化工二级反渗透浓水中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度相当, $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  平均值为 1.0,经纳滤膜分盐处理后,产水的  $\text{Cl}^-$  浓度远大于  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度, $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  平均值高于 10。在 100 °C 共饱和时, $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]=5.2$ ;在 50 °C 共饱和时, $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]=4.1^{[11]}$ ,二者有较大程度的偏离,产水蒸发结晶优先产出大量的 NaCl。浓水的  $\text{Cl}^-$  浓度远小于  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度, $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  平均值为 0.1,远小于 100 °C 共饱和时的  $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ,浓水蒸发结晶优

先产出大量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。如前所述,煤化工高盐水经纳滤膜分离处理后,结晶盐的产量和纯度都得到提升。

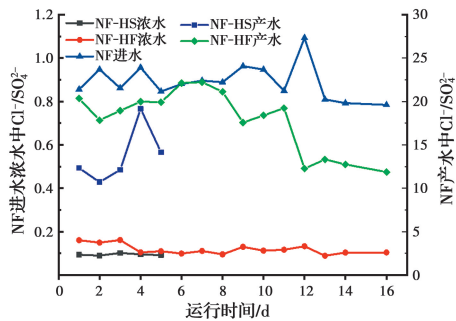


图 6 NF 处理后产水与浓水的  $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$

Fig. 6 Concentration ratio between  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in nanofiltration permeate and concentrate

### 2.3 NF-HF 和 NF-HS 对结垢离子的截留效果

NF-HF 和 NF-HS 对结垢离子的截留效果如表 4 所示。从表中可以看出,NF-HF 对结垢离子(钙、镁和硅)的截留效果均优于 NF-HS,最高分别达到 90%、80%和 40%。依据两只膜对二价离子的截留参数(见表 2),NF-HF 对钙、镁离子的截留效率应该低于 NF-HS 对其截留效率。出现相反的结果说明含盐水中多种污染物能够影响纳滤膜 Donnan 效应与筛分作用。上述两种纳滤膜对硅离子的截留率为 30%~40%。超滤膜与纳滤膜可以去除胶体硅,但对溶解性硅基本没有截留,所以,二级反渗透浓缩液中的硅 40%为胶体硅。

表 4 NF-HF 和 NF-HS 对结垢离子的截留效果

Table 4 Rejection efficiency of NF-HF and NF-HS for scaling ions

序号	项目	NF-HF 截留率/%	NF-HS 截留率/%
1	钙离子	80~90	60
2	镁离子	60~80	50
3	二氧化硅	30~40	30

### 2.4 NF-HF 和 NF-HS 的抗污染性能分析

采用 NF-HF 和 NF-HS 对煤化工废水二级反渗透浓水进行连续流处理,在膜通量和回收率保持恒定的条件下,其运行压力变化如图 7、图 8 所示。从图 8 可以看出,在膜通量和回收率分别为 19.77 LHM 和 87.5%的条件下,NF-HF 连续运行 336 h 后,其运行压力从初始的 2.5 MPa 不断升高至 3.8 MPa。由图 9 可知,在膜通量和回收率分别为 19.58 LHM 和 85%的条件下,当 NF-HS 连续运行 168 h 后,其运行压力从初始的 3.2 MPa 连续升高至 4.5 MPa。保持膜通量不变的条件下,纳滤膜运行压力

升高,说明纳滤膜发生了污染。二级反渗透浓缩液成分复杂,含有结垢离子与有机物。NF 膜表面特性很可能被其表面吸附的有机污染物改变,进而影响随后 NF 膜表面的无机结垢。纳滤浓缩液中钙离子、硫酸根离子浓度高,易形成硫酸钙晶核沉积在膜表面。相比单一污染物的膜污染,有机与无机污染物共存对 NF 膜的污染更复杂。与 NF-HF 型膜相比,NF-HS 能够截留更低分子量的有机物,过滤压力高,小分子有机物也容易进入膜孔造成不可逆污染,因此,NF-HF 具备更优的抗污染性能和节能效率。

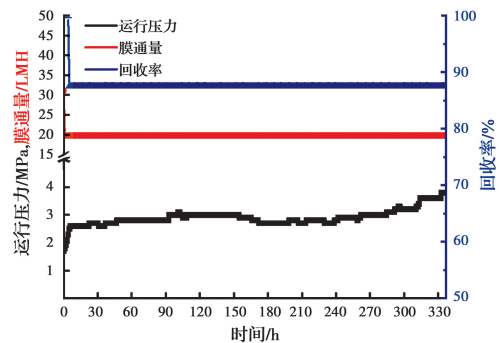


图 7 NF-HF 运行压力、膜通量和回收率的变化

Fig. 7 Operation pressure, membrane flux and recovery rate of NF-HF

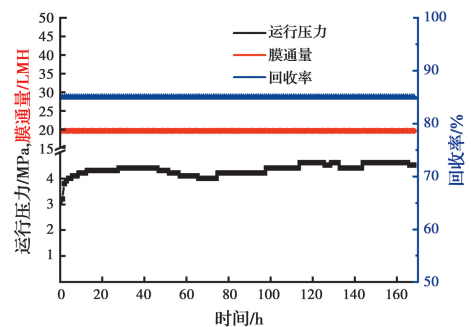


图 8 NF-HS 运行压力、膜通量和回收率的变化

Fig. 8 Operation pressure, membrane flux and recovery rate of NF-HS

NF-HF 对煤化工废水二级反渗透浓水进行连续处理 336 h 后,其膜通量变化如图 9 所示。从图中可以看出,当 NF-HF 连续运行 336 h 后,膜通量下降了 11%,说明 NF-HF 膜已经发生了轻度污染。利用酸洗之后,NF-HF 的清水通量恢复不明显;而碱洗之后,NF-HF 膜的清水通量恢复至初始通量,说明膜表面主要发生了有机物污染。

### 2.5 STRO 对纳滤透过液的浓缩效果

利用 STRO 对 NF-HF 的透过液进行浓缩处

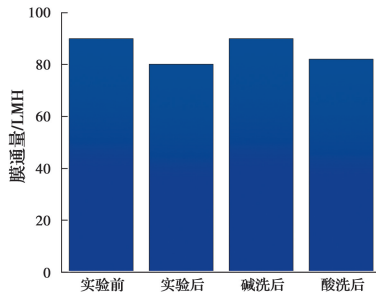


图 9 NF-HF 清洗后膜通量恢复效果

Fig. 9 Recovery effect of membrane flux restoration of NF-HF after chemical washing

理,从表 5 可知,STRO 的脱盐率可达 94% 以上,其产水电导率和 TDS 分别为 1 619  $\mu\text{s}/\text{cm}$  和 932  $\text{mg}/\text{L}$ ,其浓水电导达到 77 100  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。STRO 也对 COD 表现出较高的截留率(96.23%)。STRO 浓缩液可直接进入蒸发结晶处理装置,产出工业级氯化钠。

表 5 STRO 处理纳滤透过液水质

Table 5 Water quality of permeate of STRO for concentrating NF permeate

项目	$\text{Cl}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{SO}_4^{2-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{COD} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	电导率 / $(\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1})$	TDS / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
进水	10 050	389	226	26 600	20 624
产水	379	59	30	1 619	932
浓水	20 312	1 491	1 080	7 700	68 840

另外,利用 STRO 对 NF-HF 的透过液进行连续浓缩处理,STRO 的膜通量与运行压力变化如图 10 所示。实验过程中,保持进水压力不变,产水一直外排,不断浓缩 NF 产水。随着运行时间的增长,浓水盐含量越来越高,膜通量不断下降,当运行到 187 min 时,膜通量下降到 11.3 LMH,将运行压力升高到 8.4 MPa,膜通量又升高到 13.37 LMH,再

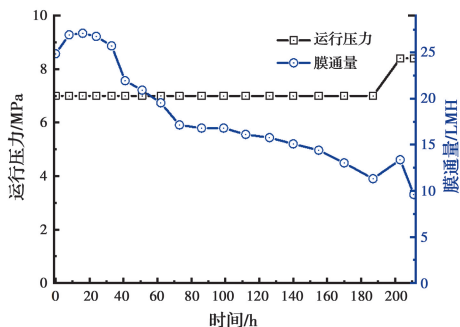


图 10 STRO 膜通量与运行压力变化

Fig. 10 The membrane flux change and operation pressure fluctuation of STRO

运行 24 min 后,膜通量又下降到 9.6 LMH,实验结束。这表明 STRO 膜已经发生了严重的污堵现象。污染后的 STRO 经过化学清洗后,其膜通量可以恢复,但其抗污染性能较差,运行 3 h 就需要化学清洗。从工艺运行的稳定性与经济性考虑,STRO 不适用于纳滤膜透过液浓缩处理工艺。如图 11 所示,DTRO 浓缩 120 h 后才出现运行压力明显上升与膜通量下降的现象,具有更优的抗污染性能。因此,NF+DTRO 分离浓缩工艺具备较强的应用优势。

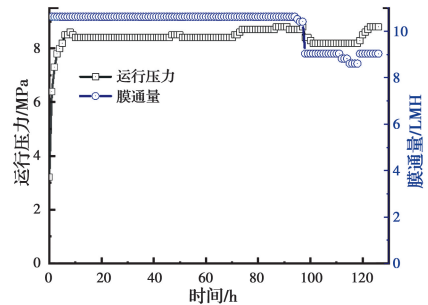


图 11 DTRO 膜通量与运行压力变化

Fig. 11 Membrane flux change and operation pressure fluctuation of DTRO

### 3 结论

1)NF-HF 对煤化工废水二级反渗透浓水具有优异的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  分离效果,其  $\text{Cl}^-$  的截留率低至 3.38%,对  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留率可高达 97.16%;NF-HF 对结垢离子具有优异的截留效果,其中,对钙、镁和硅的截留率最高分别达到 90%、80%和 40%。此外,NF-HF 表现出优异的抗污染性能且碱洗后可完全恢复初始膜通量。

2)煤化工废水二级反渗透浓水经 NF-HF 处理后,其浓缩液电导率可达 50 033~55 000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,经过除硅除硬去 COD 后,可蒸发结晶得到工业硫酸钠。利用 STRO 对 NF-HF 透过液进行浓缩处理,其浓水电导率为 77 100  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,可直接蒸发结晶产出工业氯化钠。然而,STRO 抗污染性能较差,工业化应用受限。

3)综合考虑,NF-HF+DTRO(碟式高压反渗透)组合工艺使煤化工废水膜浓缩液进一步分离浓缩具备良好的可行性。

### 参考文献:

[1] 谢和平,吴立新,郑德志. 2025 年中国能源消费及煤炭需求预测[J]. 煤炭学报, 2019, 44(7): 1949-1960.  
XIE H P, WU L X, ZHENG D Z. Prediction on the

- energy consumption and coal demand of China in 2025 [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(7): 1949-1960. (in Chinese)
- [2] 郝吉明,王金南,蒋洪强,等. 环境承载力约束下的国家产业发展布局战略研究[J]. *中国工程科学*, 2017, 19(4): 20-26.  
HAO J M, WANG J N, JIANG H Q, et al. Strategies for industrial development layout in China within the constraints of environmental carrying capacity [J]. *Engineering Science*, 2017, 19(4): 20-26. (in Chinese)
- [3] 环境保护部办公厅. 中华人民共和国环境保护部关于印发《现代煤化工建设项目环境准入条件(试行)》的通知[J]. *煤化工*, 2016, 44(1): 1-2.  
General Office of the Ministry of Environmental Protection. The Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China Issued the "Environmental access conditions for modern coal chemical construction projects" [J]. *Coal Chemical Industry*, 2016, 44(1): 1-2. (in Chinese)
- [4] 施武斌,周厚方,丁志刚,等. 煤化工高浓盐水分质资源化利用[J]. *给水排水*, 2018, 54(Sup2): 167-169.  
SHI W B, ZHOU H F, DING Z G, et al. Resource utilization of high-concentration brine in coal chemical industry [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2018, 54(Sup2): 167-169. (in Chinese)
- [5] 韩洪军,刘晓鹏. 两级串联絮凝预处理煤化工浓盐水研究[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(11): 93-97.  
HAN H J, LIU X P. Pretreatment of coal chemical industry concentrated brine by two-stage series flocculation process [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(11): 93-97. (in Chinese)
- [6] 杨静,王建兵,王亚华,等. 高级氧化工艺处理煤化工浓盐水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8): 3680-3686.  
YANG J, WANG J B, WANG Y H, et al. Treatment of reverse osmosis concentrate from coal chemical industry with advanced oxidation processes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(8): 3680-3686. (in Chinese)
- [7] 马栋,段锋. 煤化工高盐废水臭氧催化氧化脱除 COD [J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 984-992.  
MA D, DUAN F. COD removal from high-salt wastewater in coal chemical industry by ozone catalytic oxidation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(4): 984-992. (in Chinese)
- [8] 韩洪军,李琨,徐春艳,等. 现代煤化工废水近零排放技术难点及展望[J]. *工业水处理*, 2019, 39(8): 1-5.  
HAN H J, LI K, XU C Y, et al. Status and prospects of near zero discharge technology for modern coal chemical industry wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(8): 1-5. (in Chinese)
- [9] 武彦芳,张俊岭,李宁,等. 煤化工高含盐废水资源化零排放技术的运行效果研究[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2017(6): 32-35.  
WU Y F, ZHANG J L, LI N, et al. Operation performance study of a salt recycling zero liquid discharge technology on high saline coal chemical wastewater [J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2017(6): 32-35. (in Chinese)
- [10] 李昆,王健行,魏源送. 纳滤在水处理与回用中的应用现状与展望[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 2714-2729.  
LI K, WANG J X, WEI Y S. Application of nanofiltration in water treatment and water reclamation: Current status and future aspects [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(8): 2714-2729. (in Chinese)
- [11] 赛世杰. 纳滤膜在高盐废水零排放领域的分盐性能研究[J]. *工业水处理*, 2017, 37(9): 75-78.  
SAI S J. Research on the salt separation performance of nano-filtration membrane in high salinity wastewater zero discharge field [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(9): 75-78. (in Chinese)
- [12] 王帅,郭慧枝,袁江龙,等. 煤化工高盐废水的纳滤膜分盐效果分析[J]. *工业用水与废水*, 2019, 50(3): 35-40.  
WANG S, GUO H Z, YUAN J L, et al. Analysis on salt separation effect of nanofiltration membrane in coal chemical high salinity wastewater [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2019, 50(3): 35-40. (in Chinese)
- [13] 姚敏,于双恩,金政伟,等. 煤化工含盐废水纳滤分盐效果研究[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2020(6): 46-50.  
YAO M, YU S E, JIN Z W, et al. Research on the effect of nanofiltration and salt separation in wastewater from coal chemical industry [J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2020(6): 46-50. (in Chinese)
- [14] 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法: HJ/T 399—2007 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.  
Water quality-determination of the chemical oxygen demand-Fast digestion-spectrophotometric method: HJ/T 399-2007 [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2008. (in Chinese)