

煤化工高盐废水处理高效反渗透 工艺膜污染控制研究

宋玉阁 张义锋 邓敏敏 田方志

山东鲁北企业集团总公司

摘要: 本文基于我国北方某煤化工废水零排放工程,采用高效反渗透(HERO)工艺对废水进行浓缩减量处理,系统分析了水质特征、溶解性有机物(DOM)变化及膜污染特性。研究揭示膜污染为有机物(蛋白质、多糖)与无机结垢物的复合体,污染层结构复杂。HERO工艺有效去除COD、TOC和无机盐,但部分小分子有机物透过增加膜污染风险,清洗试验表明碱洗对有机污染去除优于酸洗。

关键词: 煤化工;废水处理;高效反渗透;工艺膜;污染控制

煤化工废水含有复杂的有机污染物和高浓度盐分,处理难度大且易引发膜污染,严重影响反渗透工艺的运行效率和寿命。高效反渗透(HERO)技术因其良好的浓缩减量效果和较高的抗污染性能,逐渐成为煤化工废水零排放的重要手段。然而,膜污染机理复杂且涉及有机物与无机物的复合影响,尚缺乏系统深入的研究。本文基于北方某煤化工废水零排放项目,结合多维水质指标和先进表征技术,重点探讨HERO工艺中膜污染的组成、形成机制及清洗效果,为废水处理工艺优化提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采集与工艺概况

本研究针对我国北方某煤化工废水零排放工程,采用高效反渗透(HERO)工艺实现废水浓缩减量,降低蒸发结晶成本并提升稳定性,HERO工艺流程如图1所示。工艺包括澄清池、多介质过滤器、弱酸阳床、脱碳塔及一级两段低能耗海水淡化RO单元,设计处理能力300 m³/h,实际运行274 m³/h,水回收率约71.9%。进水为高盐中水

RO浓缩液,主要来源循环水排污、高盐车间废水及压滤水,RO膜污堵严重,清洗频率3~5天一次。为评估运行效果,2月连续3天采集澄清池至RO产水8个节点水样(A-H),经0.45 μm微滤膜过滤,取3日均值。针对一级首根膜与二级末根膜污染差异,选取9个膜叶区域样品,部分冷冻干燥用于表征,其余4℃保存,未清洗以保持污染特征。

1.2 样品分析

本研究样品分析是水质及膜污染试验的核心,采用多种理化指标(如pH值、电导率、色度、营养盐、COD、TOC及离子含量)和先进检测技术(电极法、比色法、离子色谱、ICP-OES等)全面反映水质特征;膜样通过FE-SEM、能谱、FTIR、XRD、三维荧光光谱和XPS等多维手段,深入解析膜污染机理,

并利用三维荧光光谱定量分析溶解性有机物(DOM)来源与腐熟度。试验药剂均为高纯度,样品采集严格按时序进行。膜清洗试验采用NaOH和HCl,周期性采集清洗液及膜样监测污染变化,膜污染试验基于错流反渗透装置,实时监测水质与通量,结合膜样和水质数据系统评价污染状态及影响因素,确保试验科学规范、数据可靠^[1]。

1.3 膜清洗试验及膜污染试验

本研究膜清洗试验采用工程常用的碱性NaOH(pH=13)和酸性HCl(pH=1)作为清洗剂,使用480 mL清洗液在40℃、110 r/min摇床条件下对48 cm²膜样连续清洗72 h。试验过程中于多个时间节点采集清洗液样品监测污染物浓度变化,并在30 h取膜样分析污染变化,样品按清洗剂类型(A代表

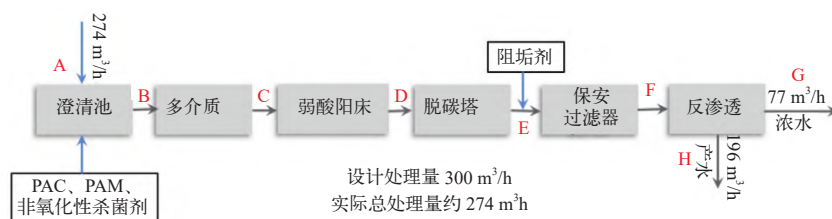


图1 HERO工艺流程图

NaOH, B 代表 HCl) 及膜段位置编号, 确保数据系统性。膜污染试验基于水质和污染物成分分析, 利用错流反渗透装置模拟污染过程, 采用含 6 mmol/L 硅的九水硅酸钠配合其他无机、有机物配置料液, 膜面积 138.7 cm², 运行压力 1.4 MPa, 温度 25℃。试验包括膜预压、连续污染运行及间隔检测进水电导率和通量, 直至通量下降 30% 或料液量不足终止, 膜片清洗干燥保存, 装置用去离子水反复清洗, 全过程保障试验规范性与数据可靠性。

2 高效反渗透工艺效能研究

2.1 高盐阶段水质特征

2.1.1 基础水质指标分析

HERO 工艺预处理通过混凝剂、杀菌剂和除硬药剂降低了废水中 SiO₂ 浓度, 但去除率仅为 29.43%, 对有机物去除效果较差, 且药剂投加恒定导致膜污染风险增加。通过 pH 调节至 10.05 后, 提升了 SiO₂ 的溶解度, 缓解结垢风险。RO 单元实现了 COD、TOC、色度、SiO₂ 等污染物的高效去除, 去除率均超 96%, 但仍存在有机污染潜势, 需加强前端有机物去除。

2.1.2 氮磷指标分析

氮磷主要依靠 RO 去除, 总氮、硝氮去除率分别达 75.19%、79.98%, 但氨氮去除效果较差。磷浓度虽低, 但 RO 去除率超 98%, 澄清池对磷有一定吸附效果。保安进水前磷浓度波动, 因杀菌剂与阻垢剂投加引发生物膜污染风险, 需优化药剂投加策略。

2.1.3 无机离子分析

废水水质以 Na⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ 型为主, RO 对 Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 的去除率分别达 97% 以上, 总体脱盐效果优异。钙镁离子浓度较低, 主要通过澄清池和弱酸阳床去除, RO 过程无显著结垢风险。但药剂投加恒定易受进水量波动影响, 需关注除硬效果稳定性。RO 浓缩后盐度升至 58.22‰, 有效支撑后续蒸

发结晶单元运行^[2]。

2.2 DOM 分析

在煤化工高盐废水处理过程中, 溶解性有机物 (DOM) 的成分与去除效果是衡量工艺性能与膜污染风险的重要指标, 采用紫外-可见光谱 (CDOM) 和三维荧光光谱 (FDOM) 双重分析手段, 对 HERO-RO 系统处理效果进行系统性评估, 可以发现 DOM 从原水到产水的演变特征。CDOM 分析显示, 废水中 195 nm 与 210 nm 波段处存在明显吸收峰, 表征腐殖质类大分子有机物特性。澄清池混凝反应后, 整体吸光度降低, 且吸收峰呈蓝移, 反映出大分子、光学活性强的腐殖酸类物质优先去除。反渗透 (RO) 进一步大幅削弱吸收强度, 特征吸收峰几近消失, 表明 RO 对腐殖质类 CDOM 的去除效果极为显著。

FDOM 三维荧光分析进一步揭示 DOM 的组分变化。原水中蛋白类和类腐殖酸类物质荧光强度较高, 经 HERO 处理后虽有削弱, 但仍残留一定信号。RO 膜过滤后, 蛋白类荧光信号显著下降, 类腐殖酸类荧光峰基本消失, 验证了膜工艺对大分子有机物的深度去除能力。此外, HIX、FIX、β:α 等荧光指数均指向 DOM 腐殖化程度降低、组分趋于单一, 表明水质显著改善。

2.3 水样污染物识别与相关性分析

在煤化工高盐废水处理中, 水样污染物识别与相关性分析通过理化指标、CDOM 吸收与 FDOM 荧光特征三方面, 系统揭示了污染物组成及去除规律。HERO-RO 工艺有效削减有机物, 澄清池优先去除腐殖酸类大分子, RO 膜深度截留蛋白类与腐殖质, 光谱参数与理化指标具备良好相关性, 验证了光学手段在污染物监测中的应用价值。然而, 部分小分子有机物仍存在穿透风险, 提示前端负荷控制与深度处理的重要性。分析结果为膜污染防控与系统优化提供了有力支撑。

3 膜污染特征研究

3.1 膜形貌特征分析

膜形貌特征是评价膜污染的重要直观指标。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观察发现, 污染后膜表面附着明显污染层, 表现为不规则团聚物、絮状物或致密层结构, 表面粗糙度显著增加, 且部分区域出现裂纹和孔隙堵塞。截面观察显示污染物在膜表面及孔隙中逐层沉积, 形成多层复合结构, 污染物向膜内部渗透, 导致过滤通道受阻和通量下降。AFM 测量进一步表明, 污染后膜表面粗糙度参数 (Ra、Rq) 明显升高, 污染物以颗粒状、片状及胶体状分布, 呈现“覆盖-堵塞”的典型复合污染形态^[3]。

3.2 膜污染元素组成及分布研究

膜污染物的元素组成与空间分布是揭示污染来源及机理的关键。污染层中富集 C、O、N 等有机元素, 伴随 Ca、Mg、Fe、Si、Al 等无机元素, 表明污染物由有机污染物 (如蛋白质、油脂) 与无机结垢物 (如碳酸钙、硅酸盐) 共同作用形成。元素分布显示, 有机污染物主要聚集在膜表面及孔隙入口处, 形成致密覆盖层, 而无机结垢物沿孔隙壁逐层沉积, 呈现由表面向内部的梯度分布。XPS 分析发现膜表面污染物含羟基、羧基、氨基等官能团, 能与无机离子形成配位键, 促进有机与无机污染的复合积聚, 增加污染层的稳定性及清洗难度。

3.3 膜污染物识别

膜污染物种类的识别对于制定针对性的清洗与防控策略至关重要。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱和热重分析 (TGA) 等技术, 深入分析污染物的化学组成及热稳定性。FTIR 谱图显示污染物含有蛋白质、多糖、油脂类有机物, 其特征峰包括 C-H、C=O 和 N-H 键, 同时检测到芳香族化合物及其衍生物, 提示存在部分难降解有机污染物。结合 EDS 和拉曼光谱分

析,污染层中还含有碳酸钙、硅酸盐、铁氧化物及铝盐等无机结垢物,这些无机物部分与有机基团发生络合反应,形成致密的污染复合体。TGA 结果显示污染物在 200 ~ 500℃ 显著失重,主要对应有机物分解,而 600℃ 以上的残留物主要为无机盐,进一步验证了污染物具有有机-无机复合特性。

4 膜清洗及膜结垢影响因素研究

4.1 清洗后膜污染特征分析

清洗后污染膜图片如图 2 所示,通过目视、SEM 及 FTIR 分析结果可见,碱洗对膜污染物的去除效果明显优于酸洗,碱洗后第二段膜几乎清洁,功能层暴露且峰位特征清晰,显示有机物污染显著减少;而酸洗后膜表面污垢残留较多,且膜表面粗糙度增加,FTIR 峰位变化表明酸性环境可能引起膜材料分子结构的变化,进一步影响清洗效果,说明膜表面有机物的覆盖程度是影响清洗难易的关键因素,酸洗在去除有机污染方面效果有限。

4.2 膜污染物清洗效果分析

通过目视观察发现,碱洗后膜表面尤其是第二段膜几乎无明显污垢,而酸洗后两段膜均存在明显残留污垢,表明碱洗在去除膜表面污染物方面效果更佳。碱洗液中检测到黑灰色絮条状有机物,表明有机污染是膜污染的主要成分,碱洗能够有效分解和去除这类有机物。SEM 分析进一步显示,碱洗后第一段膜仍残留颗粒状污垢,可能由于有机物先行黏附形成微生物生长基底,增加污垢的附着难度,而第二段膜表面则较为清洁,功能层暴露。相比之下,酸洗后膜表面污垢未明显减少,且膜表面粗糙度增加,说明酸洗不仅清洗效果有限,还可能损伤膜表面。FTIR 光谱分析结果显示,碱洗后第二段膜污染物几乎完全去除,峰位特征清晰,而酸洗膜的峰位变化不明显,且 Si-O-Si 键的红外峰偏移提示酸性条件下膜分子结构可能发



图 2 清洗后污染膜图片 (左侧为碱洗,右侧为酸洗;A、B 为一段第一根膜和二段最后一根膜)

生改变,进一步影响膜性能^[4]。

4.3 膜结垢影响因素研究

膜结垢的影响因素主要包括污染物种类与性质、有机物的覆盖程度、膜表面结构特性以及清洗方式和环境条件等。有机物污染通过形成微生物滋生基底加剧结垢,增加清洗难度;膜表面粗糙度变化则影响污垢附着和清除效果;碱洗能较好去除有机物,酸洗效果有限且可能损伤膜结构;此外,酸性环境下膜分子结构发生变化,也影响污染物的吸附和结垢形成。因此,膜结垢是多因素综合作用的结果,合理选择清洗方法及控制操作条件对减轻结垢至关重要。

5 结论

本文基于煤化工废水零排放工程,系统分析了高效反渗透(HERO)工艺对废水的处理效果及膜污染特征。结果表明,HERO 工艺能有效去除 COD、TOC、无机盐及大分子有机物,实现浓缩减量;膜污染主要由蛋白质、多糖等有机物与无机结垢物复合形成,结构复

杂,且部分小分子有机物透过膜增加污染风险。清洗试验显示碱洗对有机污染去除效果优于酸洗,有助于恢复膜性能和延长使用寿命。

参考文献:

- [1] 高健,朱博.煤化工高含盐废水资源化处理技术的工程应用研究[J].现代工业经济和信息化,2023,13(04):143-144.
- [2] 马鸣,张新妙,章晨林.现代煤化工高盐废水处理技术研究进展[J].石油化工,2023,52(03):427-432.
- [3] 排力哈提·塔依尔,徐东耀,王建国,等.循环水排污水反渗透系统中溶解性有机物特征及其影响研究[J].环境科学学报,2023,43(04):327-338.
- [4] 薛柯妮,佟娟,何友文,等.工业园区污水厂处理过程中溶解性有机物的三维荧光特征分析[J].环境工程学报,2022,16(11):3618-3628.