环境工程学报
CHINESE JOURNAL OF ENVIROMENTAL ENGINEERING
第 18 卷 第 1 期 2024 年 1 月
Vol. 18, No.1 Jan. 2024
http://www.cjee.ac.cn E-mail: cjee@rcees.ac.cn (010) 62941074
DOI 10.12030/j.cjee.202308108 中图分类号 X703 文献标识码 A

煤化工废水高效反渗透工艺运行效果及膜污染特征

王燕翔[1,2], 郑利兵[2], 钟慧[2], 段宁鑫[2], 胡大洲[2], 魏源送[2,3], 李清雪[1,✉]

1. 河北工程大学能源与环境工程学院，邯郸 056038；2. 中国科学院生态环境研究中心，水污染控制实验室，北京 100085；3. 中国科学院生态环境研究中心，环境模拟与污染控制国家重点联合实验室，北京 100085

摘　要　高效反渗透 (high efficiency reverse osmosis，HERO) 工艺是工业废水零排放系统浓盐水浓缩减量的关键，其运行效果显著影响浓盐水蒸发结晶的效能，直接决定系统运行的稳定性和运行成本。针对我国北方某煤化工厂废水零排放系统中的 HERO 工艺运行效果及膜污染特征进行了分析，以明确 HERO 系统的关键问题。结果表明：澄清池和弱酸阳床可有效实现废水中硬度离子的去除，其他离子与污染物主要由反渗透 (RO) 单元去除。废水中溶解性有机物 (DOM) 主要以腐殖酸类物质和微生物代谢产物 (SMP) 类物质为主，且腐殖酸类物质主要为微生物源。预处理阶段对 SiO_2 无针对性控制措施，混凝除硅效果较差 (去除率 29.43%)，HERO 进水 SiO_2 质量浓度较高，导致 RO 膜出现显著的硅复合污染，其中 1 段第 1 根膜污染物以硅和有机物耦合物、微生物及其代谢产物为主，二段最后 1 根膜表面出现大量颗粒状硅垢。因此，针对此 HERO 工艺，需进一步强化 SiO_2 的去除并实现其有效清洗，是缓解膜污染并提升系统稳定性的重要措施。

关键词　煤化工废水；高效反渗透；膜污染；有机物；二氧化硅

随着排水标准的提升和缺水问题的加剧，水回用和零排放成为提升工业用水效率和保护水生态的重要方案，《工业废水循环利用实施方案》要求提升工业废水的资源化利用率。煤化工行业产生大量的高浓度废水[1]，不合理的处理和排放对水环境和水生态有巨大的威胁[2]。同时煤化工废水成分复杂且污染物浓度高，处理工艺复杂[3]。近年来，煤化工行业成为工业废水零排放的主要应用和发展的领域，取得了显著的发展。

零排放系统主要包括预处理、浓缩减量、分盐、和蒸发结晶等过程[4]，其中基于膜过程的浓缩减量是零排放工艺的关键工段，显著影响系统的运行稳定性和运行成本。由于前段 RO 的浓缩，废水的盐度较高。但为了提升蒸发结晶的运行效率，降低运行成本，需要进一步实现废水浓缩。目前主要的高盐废水处理技术有 HERO、电渗析 (electrodialysis，ED)、碟管式反渗透 (disc tube reverse osmosis，DTRO) 等[5]。HERO 在 RO 阶段增加 pH 提升了有机物与 Si 的溶解度，减少了膜污染[5]；ED 技术利用离子交换膜的选择透过性分离阴阳离子，但微溶盐的结垢限制了此技术的性能[6]；DTRO 技术主要用于高污染物浓度的垃圾渗滤液的处理[7]。相比之下，HERO 具有高废水回收率 (>90%)[6] 和相对较低运行投资成本 (<10 元·t^{-1})[4, 8-9] 成为高盐废水处理的主流技术之一。但由于高盐废水污染物浓度较大，HERO 工艺具有显著的膜污堵潜势。有研究表明，RO 膜表面出现显著的无机结垢为主的“有机-无机-微生物”复合污染，导致膜清洗周期降为 7 d 左右[10]。但膜污染受进水水质、运行条件、膜种类等多种条件影响，膜污染特征存在显著的差异。因此，深入开展 HERO 工艺的运行效果及膜污染特征研究，对制定有效的膜污染控制策略，提升工艺运行效果至关重要。

本研究针对实际煤化工厂的 HERO 处理单元进行分析，通过分析流程各单元的水质特点，评估整体运行工况，初步分析 RO 膜污染特征，明确运行主要问题。最后给出相应的系统优化与膜污染控制策略，以期为 HERO 工艺中过程优化与膜污染控制提供支撑。

收稿日期：2023-08-29；**录用日期**：2023-10-28

基金项目：国家重点研发计划 (2021YFC3201403)；国家自然科学基金面上资助项目 (52270081)

第一作者：王燕翔 (1999—)，男，硕士研究生，wyx251176588@163，com；✉**通信作者**：李清雪 (1964—)，女，博士，教授，liqingxue_610@126.com

环境工程学报版权所有

1 材料与方法

1.1 HERO 单元简介

本研究主要针对我国北方某煤化工废水零排放处理的实际工程，HERO 工艺主要实现煤化工废水的浓缩减量，降低蒸发结晶成本，提升蒸发结晶过程稳定性与效率。HERO 工艺流程图如图 1 所示，由接触式澄清池、多介质过滤器、弱酸阳床、脱碳塔和 HERO 单元构成。澄清池采用混凝去除硅及有机物，通过投加液碱去除部分硬度离子；弱酸阳床通过离子交换进一步去除剩余硬度离子；保安进水前端投加阻垢剂防止无机盐沉积；RO 单元为一级两段式构造，采用低能耗、脱盐效果好的海水淡化 RO 膜。工艺设计处理量为 300 $m^3 \cdot h^{-1}$，实际总处理量约 274 $m^3 \cdot h^{-1}$，水回收率约 71.9%。目前，RO 膜污堵情况较严重，清洗频率约 3~5 $d \cdot 次^{-1}$。

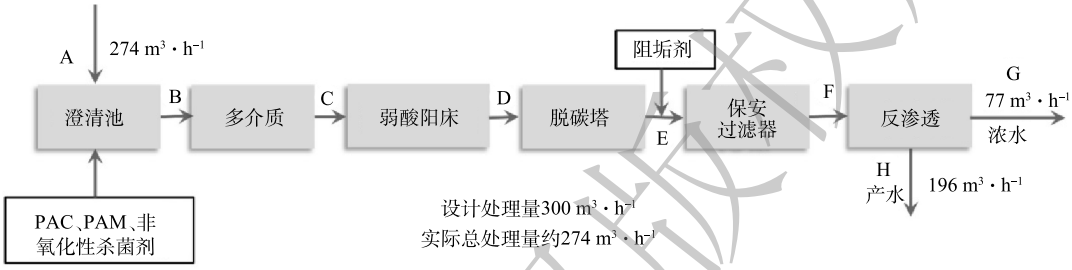


图 1 HERO 工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of the high efficiency reverse osmosis process

1.2 样品采集

为分析工艺运行效果，在 2 月份连续 3 d 采集 HERO 工艺澄清池进水、多介质进水、阳床进水、脱碳塔进水、保安过滤器进水、RO 进水、RO 浓水和 RO 产水水样，样品分别标记为 A~H。运回实验室后，采用 0.45 μm 滤膜过滤后保存在 4 ℃ 条件下以供后续分析，测得数据取 3 d 均值，误差为标准差。针对 RO 单元，为考察第 1 段和第 2 段的膜污染差异，采集 1 段第 1 根膜与 1 段最后 1 根膜进行膜样品采集和分析。

1.3 分析方法

水样 pH 及电导率采用便携式检测仪测定，色度采用哈希 DR6000 紫外分光光度计 (HACH，USA) 测定，化学需氧量 (COD) 采用哈希预制管及 DR6000 紫外分光光度计 (HACH，USA) 测定，总有机碳 (TOC) 和总氮 (TN) 采用 TOC-VCPH 分析仪 (Shimadezu，Japan) 进行测定。氨氮 (NH_4^+-N)、硝氮 (NO_3^--N)、总磷 (TP)、溶解性总磷 (DTP)、磷酸盐(PO_4^{3-}-P)、SiO_2 采用紫外分光光度计 (Thermo Evolution 300，Thermo Scientific，USA) 测定。水样金属离子质量浓度由电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES，Optima 2100 DV，Perkin Elmer，USA) 和电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS，Agilent 8800，Agilent，USA) 测定，阴离子由离子色谱 (IC，ICS-1000，Dionex，USA) 测定。

溶解性有机物 (DOM) 组分采用三维荧光光谱仪 (3DEEM,F-7000，Hitachi，Japan) 测定，同时计算荧光指数 (FI)、生物指数 (BIX) 和腐殖化指数 (HIX)。其中 FI 用于表征腐殖质类物质来源，FI<1.4 时表明 DOM 来源以陆地源为主，FI> 1.9 时表现为自生源，此外还可表征 DOM 的芳香性，其值与芳香性成反比；BIX 用于表征 DOM 的新鲜度，BIX>1 时表明 DOM 为短期内产生的自生源；HIX 用于表征 DOM 的腐熟程度，其值与 DOM 腐熟程度成正比[11-13]。其后进一步采用平行因子分析进行有机物的识别，并通过荧光区域积分法计算不同组分有机物的相对占比[10, 14]。

污染膜形貌特征采用场发射环境扫描电子显微镜 (FE-SEM，HITACHI SU8020，Hitachi， Japan) 在 15KV 加速电压下进行观测，膜表面元素分析采用 SEM-EDS(Element E1868-C2B，Ametek，USA) 在 10KV 加速电压下进行分析，样品观测前进行喷金 (HITACHI E-1010 Ion Sputtering device，Hitachi，Japan) 处理增强其导电性。

环境工程学报版权所有

2　结果与讨论

2.1　常规水质指标变化特征

连续 3 d 对工艺不同位置的水样进行分析，水质指标变化如图 2 所示。前端的原水经预处理后 HERO 进水的 pH、电导率、COD、TOC、色度、SiO_2 指标分别为 (7.73±0.10)、(29.87±1.36) $mS·cm^{-1}$、(576±109.12) $mg·L^{-1}$、(52.84±3.38) $mg·L^{-1}$、(29±6) 倍、(80.65±10.96) $mg·L^{-1}$。系统进水指标在取样周期内较为稳定。澄清池中投加混凝剂、杀菌剂及除硬药剂，混凝剂水解后形成难溶性金属氢氧化物，可以吸附废水中溶解性 SiO_2 与胶体 SiO_2，并与硅酸化合物进行离子交换形成难溶的硅酸盐[15]，因此，经澄清池处理后 SiO_2 质量浓度下降，其去除率为 29.43%。可见预处理阶段对硅的去除率有限，原因可能是停留时间短且混凝过程 pH 为 7.84，略小于最佳 pH(8)[16]。COD 和 TOC 在预处理过程中基本保持不变，表明预处理对有机污染物的去除效果较差。澄清池加药后电导率、pH、COD 指标标准差均出现增大，现场药剂投加方式为恒定式，而不同时间进水量不同，因此，工艺可能存在由于药剂投加过量导致膜污染风险。。在废水脱碳后 pH 被调节至 10.05±0.36，一方面，一些有机物在碱性条件下更容易被去除[17]；另一方面，RO 进水 SiO_2 质量浓度较高，RO 浓缩端 SiO_2 质量浓度超过其溶解度 120~150 $mg·L^{-1}$，故存在严重的 SiO_2 结垢风险[15,18]，提升 pH 可增加其溶解度，有助于缓解 SiO_2 结垢导致的膜污染[19-20]。RO 是工艺主要的污染物去除单元，其产水电导率、COD、TOC、色度、SiO_2 指标分别为 (1.18±0.21) $mS·cm^{-1}$、(8.00±2.00) $mg·L^{-1}$、(0.62±0.04) $mg·L^{-1}$、0 倍、(1.63±1.17) $mg·L^{-1}$，去除率分别为 96.05%、98.79%、98.85%、100%、97.13%。RO 处理后 COD 升高 4.09 倍，电导率、TOC、SiO_2 分别浓缩 2.25、1.81、2.26 倍，表明与 SiO_2 相比有机物更容易粘附在膜表面。因此，RO 存在有机污染潜势，需在预处理阶段强化有机物的去除。

如图 3 所示，工艺进水氮质量浓度较高且以硝态氮为主，预处理对氮质量浓度的影响较小，氮主要通过

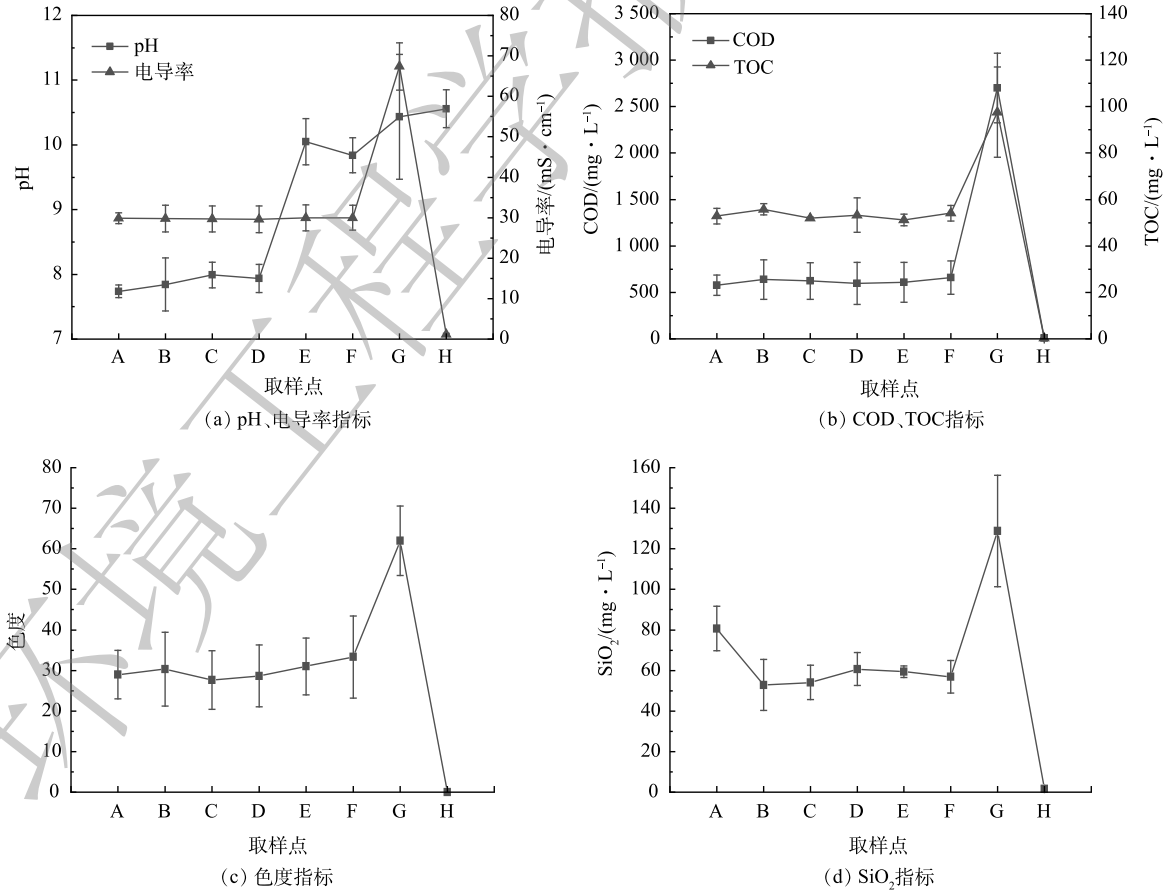


图 2　煤化工废水 HERO 工艺流程水质变化

Fig. 2　Variation of water quality in HERO process for coal chemical wastewater

环境工程学报版权所有

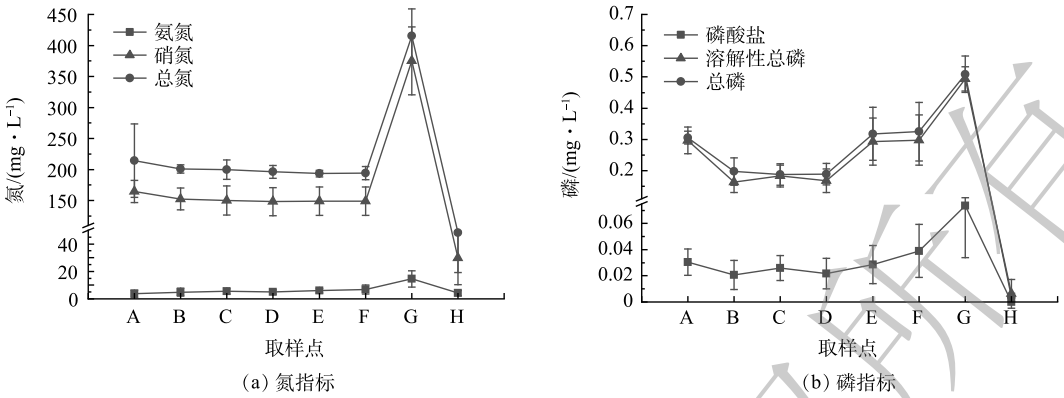


图 3 煤化工废水 HERO 工艺流程氮磷变化

Fig. 3 Changes in nitrogen and phosphorus in HERO process for coal chemical wastewater

RO 去除，RO 过程对总氮、硝氮、氨氮的去除率分别为 75.19%、79.98%、38.65%，氨氮的去除效果较差。工艺进水总磷、溶解性总磷、磷酸盐质量浓度分别为 (0.31±0.02)、(0.30±0.04)、(0.03±0.01) mg·L^{-1}，进水磷质量浓度较低，且以有机磷为主。经澄清池处理后磷质量浓度降低，主要由于混凝剂水解产物具有较好的磷吸附性能[21]。在保安过滤器进水处总磷及溶解性总磷质量浓度升高，其可能原因是阻垢剂的投加导致，因此，存在形成更高聚合强度的生物膜的风险，使 RO 清洗效果变差[22]。RO 是磷的主要去除单元，经 RO 处理后总磷、溶解性总磷、磷酸盐的去除率分别为 98.86%、97.89%、100%，去除效果较好。

为进一步研究 HERO 的脱盐效能及其对 RO 膜污堵的影响，分析了阴阳离子的变化情况。如表 1 所示，工艺进水主要阳离子为 Na^+，主要阴离子为 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-，因此，HERO 工艺废水水质类型为 Na^+-Cl^--SO_4^{2-} 类型。工艺进水总盐度约为 21.07‰，Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 对盐度的贡献率分别为 37.44%、33.76%、27.28%、1.5%。工艺进水钙镁离子质量浓度较低，且主要通过澄清池与弱酸阳床去除，澄清池和弱酸阳床对钙、镁离子的去除率分别为 68.6%、90.8% 和 74.7%、91.3%，弱酸阳床产水中钙镁离子含量均小于 0.01 mg·L^{-1}，可以认为 RO 过程不存在显著的钙镁结垢风险，但由于加药量恒定，当工艺来水量较大时可能对预处理除硬效果产生冲击。此外，值得注意的是，在预处理阶段钙镁离子的去除并未导致水中电导率发生明显变化，一方面是由于钙镁离子质量浓度较低；另一方面因为弱酸阳床除硬度是以离子交换的方式，去除硬度离子的同时置换出等价态的钠离子或氢离子，因此，对电导率影响较小。其他离子主要通过 RO 去除，RO 对 Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 的去除率分别为 97.21%、97.11%、100%、94.41%，整体脱盐性能较好。经 RO 浓缩后，废水盐度达 58.22‰，浓缩倍数约 2.76 倍，可以保证蒸发结晶单元的高效运行。

总的来说，在 HERO 工艺中，除钙镁离子外，其他污染物主要通过 RO 去除，产水水质满足《城市污水再生利用工业用水水质》水质控制标准 (GB/T 19923-2005)，重点污染物 COD≤60 mg· L^{-1}、SiO_2≤

表 1 煤化工废水 HERO 工艺流程阴阳离子变化

Table 1 Changes in anion and cation concentration in HERO process for coal chemical wastewater

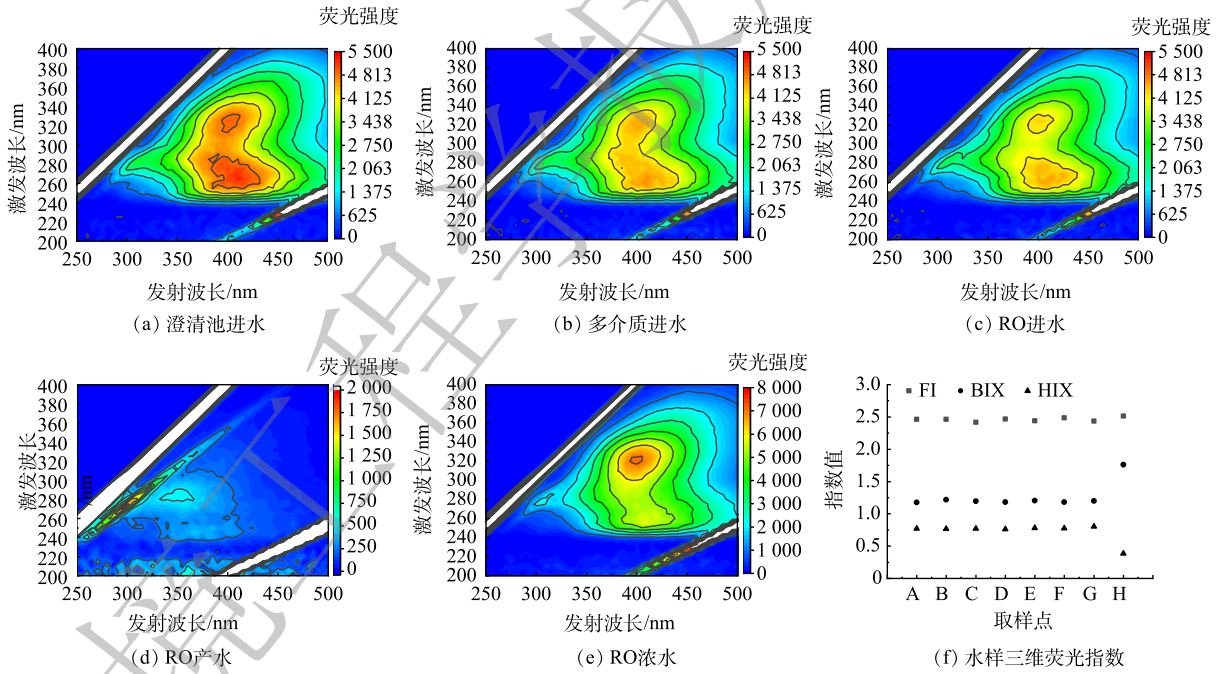
取样点	Na/(mg·L^{-1})	Ca/(mg·L^{-1})	Mg/(mg·L^{-1})	Cl/(mg·L^{-1})	SO_4^{2-}/(mg·L^{-1})	NO_3^-/(mg·L^{-1})
A	7 889.59±235.84	0.984±0.44	0.19±0.11	7 115.29±496.03	5 747.56±353.38	317.31±86.20
B	7 861.85±1 098.73	0.309±0.05	0.048±0.03	8 335.21±1 169.44	4 207.58±169.34	322.07±104.98
C	7 722.83±853.49	0.328±0.04	0.046±0.02	8 169.22±1 094.38	4 175.55±210.27	300.89±126.20
D	7 685.35±894.97	0.003±0.00	0.004±0.00	8 170.7±1 153.70	4 190.69±187.84	291.54±137.64
E	7 845.82±835.71	0.015±0.01	0.009±0.01	8 100.39±941.71	5 131.57±276.06	231.72±89.70
F	7 886.12±983.81	0.005±0.00	0.006±0.00	8 125.37±960.19	5 141.07±256.73	230.28±77.58
G	18 080.76±2 737.47	0.025±0.01	0.003±0.00	24 466.05±53.48	14 384.12±252.79	1 284.46±16.76
H	219.68±44.13	0±0.00	0±0.00	234.4±44.10	0±0.00	12.82±3.06

环境工程学报版权所有

50 mg·L^{-1}，表现了 HERO 工艺在煤化工废水零排放中的重要的作用。通过对工艺水质分析，发现 RO 进水钙镁离子几乎为零，但 SiO_2 质量浓度达 (56.87±8.00) mg·L^{-1}，SiO_2 是煤化工废水中常见的污染物，易与有机物结合形成严重的膜堵塞，因此，其可能成为煤化工废水 HERO 过程的重要污堵物质，对 HERO 的长期稳定运行具有重要影响，需要进一步重点关注。

2.2　DOM 分析

有机物是影响 HERO 运行稳定性及造成膜污染的重要原因，因此，进一步开展了水中 DOM 的分析。如图 4 所示，工艺进水 DOM 主要组成为腐殖酸类 (Ⅴ区) 和 SMP 类物质 (Ⅳ区)。已有较多研究表明，腐殖酸类和 SMP 类物质是煤化工循环废水 DOM 的主要组分[11,23]，且煤化工废水腐殖酸类物质可能与高环化合物，如多环芳烃等有关，其有效降解较为困难[24]，因此，重点关注了腐殖酸类物质在工艺中的变化情况。澄清池混凝反应生成的金属氢氧化物可以吸附废水中大分子腐殖酸类物质[25]，因此，经澄清池处理后腐殖酸类物质荧光强度有所降低，而 TOC 在此阶段并没有明显下降，原因可能是荧光性 DOM 占总体有机污染物的比例较低。RO 处理后大部分荧光性有机物被去除，浓水荧光光谱 (图 4(d)) 中峰 P1、P2、P3 荧光强度分别升高了 1.85、3.42、2.61 倍，RO 产水中 SMP 类物质成为有机物主要成分，因此，相对于 P1、P2 位置的腐殖酸类物质，RO 对 P1 位置的 SMP 类物质的去除效果较差，主要原因是 SMP 类物质的变化不仅仅与膜过滤有关，还受到膜面微生物活动的影响。而 RO 对腐殖酸类物质去除效果较好，这一结论与李晨璐等[10] 的研究结果相似，但由于进水成分不同，他们的研究中 RO 产水中的主要污染物为更容易跨膜传质的小分子络氨酸类蛋白质。



注：RO浓水为稀释2倍测得。

图 4　煤化工废水 HERO 工艺水样三维荧光光谱

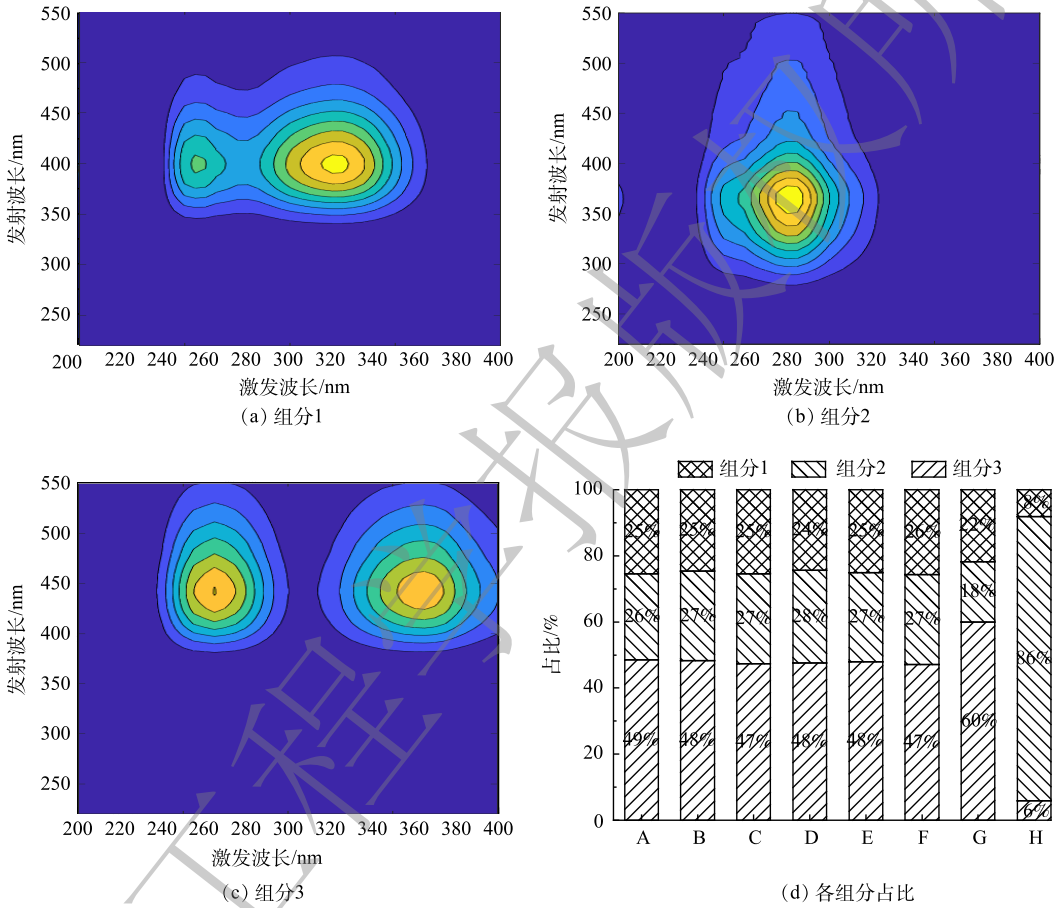
Fig. 4　Three dimensional fluorescence spectra of water samples in HERO process for coal chemical wastewater

进一步分析 DOM 的性质与组成在 HERO 中的变化。如图 4(f) 所示，流程水样荧光指数 FI 在 2.42~2.51(>1.9)，表明腐殖质类有机物来源主要为内源性 DOM，与细菌和或藻类的生物活动有关。此外，RO 产水的 FI 值最大，表明 RO 处理后水样芳香性降低[26]。BIX 均>1，RO 产水位置出现显著上升，表明 SMP 类物质有机物主要为短期内产生的细菌和微生物引起的自生源[13]；HIX 均小于 1，且在 RO 产水位置出现明显下降，表明水样经 RO 处理后腐熟化程度显著下降，主要与 RO 对腐殖酸类物质较好的去除效果有关。对水样荧光指数分析结果表明废水中 DOM 均与微生物活动有关，导致 RO 过程有机负荷进一步增大，

环境工程学报版权所有

RO 过程具有一定的微生物污染潜势，因此，预处理阶段需进一步强化杀菌措施。

进一步采用平行因子分析方法对水样中的 DOM 进行关键组分进行识别。如图 5 所示，识别出了煤化工废水处理过程中的 DOM 主要有 3 个典型组成。组分 1 的吸收峰位于 260 nm、320 nm/400 nm(Ex/Em)，是以富里酸为代表的短波类腐殖质类物质[27]；组分 2 的吸收峰位于 280 nm/370 nm(Ex/Em)，是浮游生物和微生物产生的 SMP 类物质[28]；组分 3 的吸收峰位于 265 nm、365 nm/440 nm (Ex/Em)，是以腐殖酸为代表的长波类腐殖类物质[27]。根据 3 组分的相对占比，腐殖酸物质是废水 DOM 中的主要物质，占比达 74%，RO 产水中组分 2 比例明显上升达 86%，表明 RO 对腐殖酸类物质截留效果较好，与水质荧光数据结果相同。



(d) 各组分占比

图 5 基于 PARAFAC 方法的 DOM 识别及占比

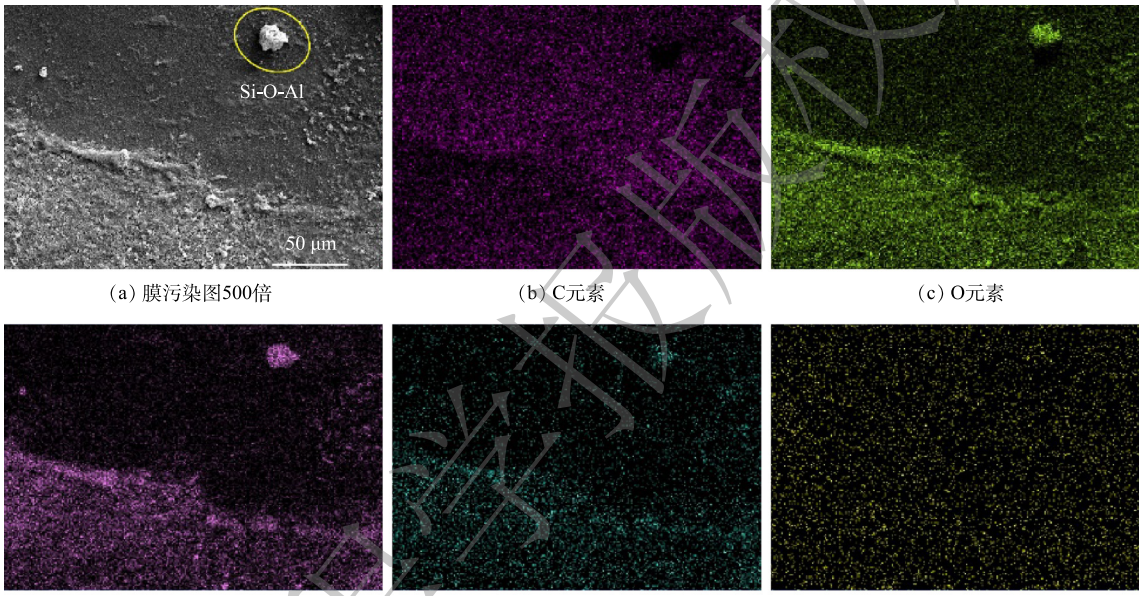
Fig. 5 DOM identification and their proportion based on PARAFAC method

2.3 膜污染特征分析

通过水质分析，HERO 具有较好的浓缩和污染物去除效果，可以保障煤化工废水的进一步蒸发结晶处理。但水质分析也表明存在一定的膜污染风险，因此，通过 SEM 及 EDS 对污染膜形貌进行表征。如图 6 所示，1 段第 1 根膜表面污染层形貌与 2 段最后 1 根膜表面污染层形貌存在明显差异，表明膜系统中膜污染存在显著的分布现象。1 段 RO 污染程度显著高于 2 段，1 段 RO 膜表面被污染层完全覆盖，而 2 段 RO 膜表面仍存在部分未完全覆盖的膜表面 (图 6(d))。相对于 2 段 RO，1 段 RO 膜表面存在类胶体状污染层 (图 6(b))，前文水质分析表明 RO 进水中主要的污染物组成为有机物与 SiO_2，而 SiO_2 是无定形污染物可以以溶解态、聚合态、胶体态、及颗粒态的形式存在[15]，RO 过程中的 SiO_2 结垢主要通过沉积、聚合、金属硅酸盐沉淀及废水中形成胶体/颗粒状 SiO_2 的积累形成[29]。同时，胶体 SiO_2 与 HA 间存在与 pH 相关的协同效应，可以对膜污染形成过程产生重要影响[30]，溶解性 SiO_2 可以与有一些机物中的羧基基团通过氢键相互作用形成更加严重的膜污染[31]。因此，结合 EDS 的元素分布结果图 7，判断类胶体状污染物可能为溶解性 SiO_2 与

环境工程学报版权所有

有机物的耦合产物或胶体状 SiO_2 聚合小分子有机物后粘附在膜表面导致。2 段 RO 膜胶体状污染物减少，颗粒状污染物明显增加 (图 6(e))，主要原因是，随着浓差极化效应的加剧，SiO_2 质量浓度不断升高，前文水质分析结果表明 RO 浓水的 SiO_2 质量浓度为 (128.76±27.41) $mg·L^{-1}$，而 2 段 RO 浓水端的 SiO_2 质量浓度与浓水较为相近，因此，SiO_2 质量浓度超过其溶解度 (120 $mg·L^{-1}$)，特别是在浓差极化的作用下，易在浓缩端发生体相结晶形成颗粒状 SiO_2。值得注意的是，在图 7(a) 中的较大的颗粒状污染物仅表现为硅、氧、铝的协同，并不包含碳元素，这表明 2 段最后 1 根膜表面颗粒状污染物是以无机硅化合物 (主要为 SiO_2) 的形态存在，且与 Al 形成复合污染[32]。Al 可能来源于预处理过程混凝剂的投加。此外，在 1 段第 1 根膜及 2 段最后 1 根膜表面均发现微生物活动产生的丝状污染物及椭球状微生物的存在 (图 6(c) 和图 6(f))，因此可以判断膜污染主要由有机物与硅耦合物、SiO_2 及微生物污染导致，且微生物活动产生的丝状物与颗粒状 SiO_2 及胶体状耦合物相互作用形成更紧密的污染层可能是膜清洗效果差、清洗频繁的重要原因之一。



(a) 膜污染图500倍　(b) C元素　(c) O元素

(d) Si元素　(e) Al元素　(f) P元素

图 7　膜污染 EDS 图片

Fig. 7　EDS images of the fouled membrane

2.4　问题分析及建议

在 HERO 处理工艺中，澄清池对钙镁离子、有机物、SiO_2 等均有一定的去除作用，但由于 pH 或停留时间不适宜，导致硅与有机物去除效果不佳。此外，磷基阻垢剂的使用无意中增加了 RO 进水磷含量，可能导致更严重的膜污堵。药剂投加量为恒定式，无法随进水量的变化而变化，导致工艺存在药剂投加过量现象，进而存在潜在的膜污染风险。工艺流程中钙镁硬度离子得到了较好地控制，RO 处理单元不存在钙镁结垢风险，但进水 SiO_2 质量浓度较高，且预处理阶段没有针对 SiO_2 的有效控制措施，导致 1 段第 1 根膜表面行成以有机物和硅耦合物为主的膜污染层，最后 1 根膜表面形成以有机物和硅耦合物、颗粒状 SiO_2 为主的污染层。同时值得注意的是，残余的混凝剂也是形成复合污染的重要原因。处理系统中废水 DOM 主要成分为以生物源为主的腐殖酸类和 SMP 类物质，表明存在较为严重的生物污染风险。通过膜 SEM 在两根膜表面均发现明显的微生物存在的证据，综合多种分析表明严重的膜污染是由有机物和硅耦合物、颗粒状硅氧化合物及微生物的相互作用导致。因此，进一步优化预处理方案及膜清洗策略对缓解膜污染至关重要。结合工艺预处理效果及 RO 过程膜污染特征提出 5 点建议。1) 在澄清池阶段投加针对 SiO_2 的去除药剂 (如适量的镁化合物[33])，或增加废水在澄清池的停留时间，以增强工艺预处理阶段对硅的去除效率，减轻 RO 单元硅污染压力。2) 预处理过程混凝剂、阻垢剂等药剂的投加需要采取更智能化的投加方案，避免过量投加带来的二次污染。3) 更换不含磷的阻垢剂，降低由于磷质量浓度增加导致的膜污染风险。4) 废水中有机物来源主要为生物

环境工程学报版权所有

源，因此需进一步强化预处理及 RO 阶段的杀菌措施，减轻 RO 过程有机负荷。5) 膜化学清洗应重点使用针对有机物及硅垢的碱性清洗剂[18-19]，并可考虑使用高浓度杀菌剂对膜进行清洗，以进一步防止膜面生物污染。

3 结论

1)HERO 工艺可以在高盐度进水条件下稳定脱盐，产水 SiO_2、COD 等指标均满足工业废水循环利用标准，但预处理阶段对有机物及 SiO_2 的控制效果不佳，磷基阻垢剂的使用及混凝剂等药剂的不适量投加也可能进一步加剧膜污堵风险。

2) 废水中 DOM 主要为生物源的腐殖酸类与 SMP 类物质，腐殖酸类有机物占比可达 74%，易与 SiO_2 发生协同作用形成严重的膜污染。

3) 两段 RO 过程均呈现以硅与有机物耦合物、微生物及其代谢产物为主的膜污染层，但随着 RO 膜的浓缩在 2 段最后 1 根膜表面形成大量颗粒状 SiO_2 垢，导致更复杂的膜污染层形成。

参 考 文 献

[1] XIONG R, WEI C. Current status and technology trends of zero liquid discharge at coal chemical industry in China[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 19: 346-351.

[2] 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): 1-7.

[3] 齐亚兵, 张思敬, 杨清翠. 煤化工高含盐废水处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2303-2308.

[4] 麻晓越, 刘宁. 燃煤电厂工业废水零排放技术研究[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 45-49.

[5] SHI J, HUANG W, HAN H, et al. Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of China[J]. Desalination, 2020, 493: 114640.

[6] SUBRAMANI A, JACANGELO J G. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122: 472-489.

[7] 刘建伟, 康心悦, 岳鹏, 等. 城市生活垃圾综合处理厂渗滤液全量化处理工程设计[J]. 中国给水排水, 2020, 36(10): 70-75.

[8] 丁宁, 郭辉, 王陆涛, 等. 高效反渗透工艺在浓盐水浓缩中的应用[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 131-134.

[9] 张广远. HERO 工艺在煤化工废水处理与回用中的应用[J]. 工业水处理, 2016, 36(12): 112-114.

[10] 李晨璐, 郭雅妮, 李玉林, 等. 煤化工废水反渗透处理系统的运行效果及膜污染分析[J]. 环境科学学报, 2021, 41(9): 3464-3477.

[11] 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(4): 327-338.

[12] 王钢, 岳增刚, 郑利兵, 等. 热电厂双膜法中水深度处理系统运行效果与问题分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 773-783.

[13] 聂明华, 刘慧慧, 熊小英, 等. 南昌市湖泊水体中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1929-1938.

[14] 姚璐璐, 涂响, 于会彬, 等. 三维荧光区域积分评估城市污水中溶解性有机物去除[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 411-416.

[15] PARK Y M, YEON K M, PARK C H. Silica treatment technologies in reverse osmosis for industrial desalination: A review[J]. Environmental Engineering Research, 2020, 25(6): 819-829.

[16] 刘松涛, 党小梅, 贾文瑶, 等. 高盐废水同步除硬除硅实验研究[J]. 工业水处理, 2022, 43(10): 1-14.

[17] 张文, 林长喜, 彭永臻. 现代煤化工废水近零排放技术集成与优化建议[J]. 环境工程, 2021, 39(11): 41-45.

[18] SHEIKHOLESLAMI R, TAN S. Effects of water quality on silica fouling of desalination plants[J]. Desalination, 1999, 126(1): 267-280.

[19] 李玉林. 煤化工废水零排放系统反渗透问题分析与优化[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(2): 104-109.

[20] 张文耀, 治卿, 王焕伟. 高效反渗透组合工艺在火电厂废水零排放中的应用[J]. 给水排水, 2017, 53(11): 55-57.

[21] 赵艳梅, 刘起峰, 李涛, 等. 混凝强化除磷的模拟实验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(5): 11-14.

[22] JAVIER L, FARHAT N M, VROUWENVELDER J S. Enhanced hydraulic cleanability of biofilms developed under a low phosphorus concentration in reverse osmosis membrane systems[J]. Water Research X, 2021, 10: 100085.

[23] NING K, WANG J, ZENG X, et al. Organic removal from coal-to-chemical brine by a multistage system of adsorption-regeneration and electrochemically driven UV/chlorine processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128379.

[24] YANG L, LIU Y, ZHANG A, et al. Cumulative effects and metabolic characteristics of aromatic compounds in microbial cells during the biochemical treatment process of coal chemical wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144307.

[25] 李胜楠, 耿金菊, 李珏纯, 等. 制药废水二级出水中溶解性有机物混凝去除特性研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(10): 3364-3373.

[26] 郑利兵, COORAY Titus, 钟慧, 等. 斯里兰卡 CKDu 病区地下水源饮用水关键问题及解决策略[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2100-2111.

[27] 蔡文良, 许晓毅, 杜娴, 等. 嘉陵江重庆段 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J]. 环境科学研究, 2012, 25(3): 276-281.

[28] 薛柯伲, 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.

[29] SEMIAT R, SUTZKOVER I, HASSON D. Scaling of RO membranes from silica supersaturated solutions[J]. Desalination, 2003, 157(1): 169-191.

[30] LIN Y. Effects of organic, biological and colloidal fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542: 342-351.

[31] LI D, LIN W, SHAO R, et al. Interaction between humic acid and silica in reverse osmosis membrane fouling process: A spectroscopic and molecular dynamics insight[J]. Water Research, 2021, 206: 117773.

[32] WANG H, DAI R, WANG L, et al. Membrane fouling behaviors in a full-scale zero liquid discharge system for cold-rolling wastewater brine treatment: A

环境工程学报版权所有

comprehensive analysis on multiple membrane processes[J]. Water Research, 2022, 226: 119221.
[33] LATOUR I, MIRANDA R, BLANCO A. Silica removal in industrial effluents with high silica content and low hardness[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(16): 9832-9842.

(责任编辑：曲娜)

Operating efficiency and membrane fouling characteristics of high efficiency reverse osmosis process in coal chemical wastewater treatment

WANG Yanxiang[1,2], ZHENG Libing[2], ZHONG Hui[2], DUAN Ningxin[2], HU Dazhou[2], WEI Yuansong[2,3], LI Qingxue[1,*]

1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Laboratory of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Abstract The concentration and reduction of concentrated brine by high efficiency reverse osmosis (HERO) process is the key for the zero liquid discharge wastewater system. Its operation effect significantly affects the efficiency of the following evaporation and crystallization, and directly determined the stability and cost of the system operation. In this study, the operation effect and membrane fouling characteristics of a HERO process for the zero liquid discharge coal chemical wastewater treatment system in North China was analyzed to disclose the key issue in HERO. Calcium and magnesium can be efficiently removed in the clarifying ponds and cation exchange system, while other ions and pollutants are mainly removed in RO. The dissolved organic matters are mainly microbial sourced humic substance and soluble microbial products, and humic substance is the main microbal source. The pretreatment stage has not targeted measure for SiO_2 control, and the removal efficiency of silica (SiO_2) is poor (29.43%) for coagulation, thus the concentration is high in the HERO process, resulting in severe silica combined fouling. The silica-organics, microorganisms and their metabolites are the main foulants in the 1st-stage RO, while silica scaling appear in the 2nd-stage RO due to the high concentration factor. Therefore, further strengthening SiO_2 removal and its cleaning efficiency during chemical cleaning are key measures to alleviate membrane fouling and improve the operation stability.

Keywords coal chemical wastewater; high efficiency reverse osmosis; membrane fouling; dissolved organic matter; Silica

环境工程学报版权所有