中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net



葛光荣,吴一平,张 全.高矿化度矿井水纳滤膜适度脱盐技术研究[J].煤炭科学技术,2021,49(3):208-214. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.03.029
GE Guangrong, WU Yiping, ZHANG Quan. Research on technology and process for moderate desalination of high-salinity mine water by nanofiltration[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(3): 208-214. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2021.03.029

移动扫码阅读

# 高矿化度矿井水纳滤膜适度脱盐技术研究

葛光荣[1,2],吴一平[1],张 全[2]
(1.西安交通大学 人居学院,陕西 西安 712000;2.中煤科工集团西安研究院有限公司 矿山灾害防治与环境治理技术研发中心,陕西 西安 710054)

**摘 要**:高矿化度矿井水在我国西部矿区普遍存在。近年来随着煤炭西进战略的实施,该区域的干旱、水污染和生态退化问题日益凸显,迫使关于高矿化度矿井水资源化和达标排放的政策法规日益趋严,进而倒逼高矿化度矿井水节能高效脱盐技术不断发展。为进一步提高西部矿区高矿化度矿井水的资源化利用水平、降低脱盐成本,基于广泛的矿井水水质水量、分布现状和脱盐技术现状调研,针对现阶段高矿化度矿井水脱盐主流技术因非选择性脱盐和单纯追求高脱盐率而产生的过度脱盐、工艺复杂、高能耗、膜污染等问题,提出针对煤矿区溶解性总固体(TDS)在 1 000~3 000 mg/L 微咸矿井水分级分质回用适度脱盐工艺。适度脱盐核心是对矿井水中特定离子(如 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$SO_4^{2-}$等)进行有选择性的脱除,在满足相关水质要求前提下使脱盐成本最小化,实现节能脱盐和降本增效。将微咸矿井水的适度脱盐作为目标,将纳滤膜(NF)的筛分、道南效应作为理论基础,通过室内配水试验、现场小试、实验室表征等,系统性研究微咸矿井水的适度脱盐工艺及其关键运行参数。结果表明 NF 在允许部分一价离子通过的同时能够截留矿井水中高价态特征离子,其较为宽泛的脱盐率区间(37.4%~98.25%)相对反渗透技术在微咸矿井水适度净化方面更具优势;由于纳滤膜运行压力低、膜孔径大,相比反渗透膜的抗污染能力更强,纳滤适度脱盐工艺在无机污染物较重的微咸矿井水净化方面具有较大应用前景。

**关键词**:高矿化度;矿井水;纳滤;适度脱盐;膜污染;矿井水处理
**中图分类号**:X703 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-2336(2021)03-0208-07

# Research on technology and process for moderate desalination of high-salinity mine water by nanofiltration

GE Guangrong[1,2], WU Yiping[1], ZHANG Quan[2]
(1. *Human Settlements and Civil Engineering College, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 712000, *China*;
2. *Xi'an Research Institute of China Coal Technology & Engineering Co., Ltd., Xi'an* 710054, *China*)

**Abstract**: High-salinity mine water is widespread in mining areas in western China. In recent years, with the implementation of the westward coal strategy, the drought, water pollution, and ecological degradation in the region have become increasingly prominent, forcing more stringent policies and regulations on high-salinity mine water to re-use as water resources and meeting discharge standards, which has forced the continuous development of energy-saving and high-efficiency desalination technology for high-salinity mine water. In order to further improve the resource utilization level of high salinity mine water in western mining areas and reduce the cost of desalination, this research is based on extensive surveys of mine water quality and quantity, distribution status, and status quo of desalination technology, in response to the current mainstream technology of high salinity mine water desalination due to the use of non-selective desalination and the pure pursuit of high desalination rates, problems such as excessive desalination, process complexity, high energy consumption, membrane pollution, et al., a moderate desalination process is proposed for the graded and qualitative reuse of brackish mine water in the range of 1 000~3 000 mg/L in coal mine area. The core of the so-called moderate desalination is the selective removal of specific ions (such as

**收稿日期**:2020-10-15;**责任编辑**:郭 鑫
**基金项目**:国家重点研发计划资助项目(2016YFC0501104);中煤科工集团西安研究院有限公司创新基金顶层设计资助项目(2020XAYDC03)
**作者简介**:葛光荣(1980—),男,陕西永寿人,高级工程师。Tel: 029-85248407, E-mail: geguangrong@cctegxian.com

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net



$Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $SO_4^{2-}$, et al.) in mine water, minimizing the cost of desalination, and achieving energy-saving desalination and cost reduction and efficiency enhancement under the premise of meeting relevant water quality requirements. This study takes the moderate desalination of brackish mine water as the goal, and takes the screening of nanofiltration(NF) membranes and the Donan effect as the theoretical basis. Through indoor water distribution experiments, field tests, laboratory characterization, etc., the systematic study of the brackish mine water moderate desalination process and its key operating parameters. The results show that NF membranes can intercept high-valence characteristic ions in mine water while allowing part of the monovalent ions to pass through. Its wider range of desalination rate(37.4%~98.25%) is more advantageous than reverse osmosis in the moderate purification of brackish mine water; due to the low operating pressure and large membrane pore size, NF have stronger anti-pollution ability than reverse osmosis. The moderate desalination process of NF has greater application prospects in the purification of brackish mine water with heavier inorganic pollutants.

**Key words**: high salinity; mine water; nanofiltration; moderate desalination; membrane fouling; mine water process

## 0 引 言

煤矿疏干水已经被纳入到水资源的日常管理范畴[1],对于缺水地区而言其资源性尤为突出[2]。收集 14 省 330 座煤矿的水质调研数据,其中位于内蒙古、宁夏、新疆等省、自治区的矿区矿井水类型均以高矿化度矿井水为主,溶解性总固体(TDS)质量浓度为 1 100~20 000 mg/L。基于陕西 87 座煤矿统计数据,TDS 质量浓度>1 000 mg/L 的煤矿有 5 座,陕西境内高矿化度矿井占比 5.7%,其中彬长矿区占比 90%;基于内蒙古 22 座煤矿统计数据,高矿化度矿井占比 59%;基于宁夏 18 座煤矿统计数据,高矿化度矿井占比 100%;基于新疆 28 座煤矿统计数据,高矿化度矿井占比 53.6%。进一步提高煤矿疏干水脱盐率、利用率,不仅能够缓解缺水矿区水资源短缺问题,而且也有改善水生态环境将,使矿山生态修复和绿化得以顺利实施。

何绪文等[3]曾指出,提高矿井水利用率、实现矿井水零排放非常必要。从供给端看,我国的煤炭主产区矿井水多为高矿化度矿井水,TDS 质量浓度大于 1 000 mg/L,简单处理后不能直接使用;同时,由于缺乏受纳水体,排放会造成地表水土流失、盐碱化、植物枯萎等一系列环境生态问题[4]。为此,内蒙古、宁夏等地环保部门均要求矿井水达到零排放[1,5]。从需求端考虑,对于前述地区依托于煤炭的煤电、煤化工园区等产业聚集区,对用水水质、水量又有着阶梯化、多样化要求,矿井水没有被充分利用起来。鉴于此,国家和地方关于高矿化度矿井水达标排放和资源化回用的政策日益趋严,例如《陕西省煤炭石油天然气开发生态环境保护条例》[6]中要求以环境质量而非污染排放标准控制高矿化度矿井水达标排放,生态环境部、国家发改委和国家能源局 2020 年 10 月 30 日《关于进一步加强煤炭资源开发环境影响评价管理的通知》(环环评[2020]63 号)将高矿化度矿井脱盐及其资源化要求上升至国家层面并明确排放标准。

纳滤膜具有独特的离子选择透过性,只允许部分一价离子通过[7]并对高价离子具有很高的截留效率,在高矿化度矿井水中,多是 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$SO_4^{2-}$等离子超标,因此在一般高矿化度矿井水脱盐中采用纳滤技术尤为适用[8]。武睿等[9]开展了纳滤工艺在浅层地下水处理中的应用研究,比较了纳滤和反渗透工艺在特定区域的适宜性并进行了中试验证,结果表明纳滤工艺适合作为新疆某地浅层地下水深度处理的主要工艺。与此类似,研究适用于微咸矿井水(TDS 质量浓度为 1 000~3 000 mg/L)的低压纳滤工艺,利用纳滤膜的离子选择透过性有选择的去除水中有害离子,在出水水质达标的前提下,实现微咸矿井水低成本脱盐;通过预处理(化学沉淀、离子交换等)+纳滤耦合技术提取高矿化度矿井水中的 NaCl 和 $Na_2SO_4$等盐分含量,促进微咸矿井水适度脱盐和多目标分质回用技术发展。随着矿井水资源化和环保节能要求的不断提高,利用纳滤膜的选择性脱盐取代传统非选择性脱盐将会成为高矿化度矿井水(海水、含盐废水)处理发展的重要趋势。通过理论研究和试验测试,为微咸矿井水纳滤适度净化提供运行参数和针对性解决方案。

## 1 高矿化度矿井水适度脱盐技术

### 1.1 国外技术现状

国外主要采用蒸馏、凝结、膜处理法(电渗析、反渗透)、添加化学药剂沉淀、离子交换等方法对高矿化度矿井水进行脱盐处理[10],国外的海水(TDS 质量浓度≤40 000 mg/L)淡化和苦咸水脱盐技术全面涵盖了高矿化度矿井水的所有浓度梯度,其中膜法、热法技术均较为成熟,同时硫酸盐还原菌、多级闪蒸、TDS 生物修复与电容去离子化等新技术也已实现工业化。国外技术经引进吸收后,在海水淡化、高盐废水零排放等项目[11]中已经广泛应用。

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net



### 1.2 国内技术现状

我国主要煤炭产区大多位于西部干旱气候区，高矿化度矿井水普遍存在。按浓度梯度可分为微咸(TDS 质量浓度为 1 000~3 000 mg/L)和苦咸(TDS 质量浓度为 3 000~20 000 mg/L)矿井水。据不完全统计，各典型矿区的水质情况参见表 1，其中微咸矿井水占比为 6.9%~72.7%。

**表 1 矿井水 TD 含量**

**Table 1 TDS conteat of mine water**

| 矿区 | 统计矿井数量/座 | 超标 TDS 质量浓度/(mg·L$^{-1}$) | A/% | B/% |
|---|---|---|---|---|
| 榆神矿区 | 87 | 1 143~2 200 | 15.0 | 6.9 |
| 内蒙古主要矿区 | 22 | 1 346~20 000 | 86.4 | 72.7 |
| 宁夏主要矿区 | 18 | 3 094~12 293 | 100.0 | 33.3 |
| 彬长矿区 | 86 | 1 496~5 730 | 100.0 | 50.0 |
| 焦坪矿区 | 1 | ≈1 518 | — | — |
| 新疆部分煤矿 | 28 | 1 510~2 0911 | 53.6 | 11.5 |

注：A 为 TDS 质量浓度≥1 000 mg/L 的矿井占比；B 为 TDS 质量浓度为 1 000~3 000 mg/L 的矿井占比。

国内高矿化度矿井水脱盐常规工艺包括电吸附、纳滤、苦咸水反渗透、电渗析等技术[12]，目前双膜法即超滤(UF)+反渗透(RO)[13]是较为常见的工艺，用于浓缩的主流膜系统包括普通的苦咸水反渗透膜(RO)、海水淡化反渗透膜(SWRO)和碟管式高压反渗透膜(DTRO)等，分别依据不同的 TDS 质量浓度和污染程度选择使用。有条件的煤矿通常采用多效蒸发(MEE)或机械蒸汽再压缩(MVR)对浓盐水进行蒸发结晶[14]，最终实现浓盐水“零排放”。

以内蒙古某矿井水零排放项目[15]为例，其进水 TDS 质量浓度为 1 518 mg/L，RO 产水率 70%，浓水量 5 000 m$^3$/d，原水的 TDS 浓度经浓缩后提高 3.33 倍。采用的脱盐工艺包括 4 部分：①“零排放”系统预处理，用于除硬；②“零排放”系统苦咸水反渗透；③SWRO 膜浓缩后浓水 TDS 质量浓度达用于 48 000 mg/L；④蒸发结晶系统。项目直接工程费用为 3 420万元，主要运行费用包括药剂费(2.18 万元/d)、膜更换维修费(0.68 万元/d)、电费(2.81 万元/d)、固体杂盐委外费(11.50 万元/d)等折合吨水成本为 34.36 元。

“多级膜浓缩+膜法热法耦合分盐”是现阶段高矿化度矿井水“零排放”的主流技术，但也存在工艺复杂、能耗高、膜污染等问题[16]。正如《全球工程前沿 2019—环境与轻纺工程》[17]所指出的：“传统的水处理方法虽然在实际应用中取得了一定效果，但也存在能耗高、效率低、产生二次污染等弊端。纳米光催化技术、纳滤膜技术……应用于废水处理必将对未来的环境保护以及可持续发展产生巨大的作用，具有广阔的应用前景”。

## 2 纳滤适度脱盐

### 2.1 适度脱盐概念

在统计的 14 省 330 座煤矿中，微咸矿井水的矿井数量占比达 6.9%~72.7%，但并未与苦咸矿井水进行区分而较多采用了双膜法(UF+RO)等非选择性脱盐技术。由于 RO 膜只允许水分子通过，因而会对水中所有离子不加选择的截留，其稳定运行后可确保产水 TDS 质量浓度≤30 mg/L，从而得到高纯度的 RO 产水，但同时也需要施加较高的运行压力以确保 RO 系统正常运行。对煤矿区实际用水需求而言，如此高品质的水质除适用饮用外在矿区绿化、矿井生产、洗浴、达标排放等场景下会远远高于实际的水质需求(参考 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》TDS 质量浓度≤1 000 mg/L)，但企业却不得不为此支付高昂的脱盐费用(含预处理药剂费、高压泵电耗、膜污染防控等费用)。

造成上述问题的主要原因一方面在于现有脱盐技术未结合矿区实际水质需求进行针对性优化设计；另一方面，传统水处理设计偏重于预留足够的富余量，二者叠加造成了矿区高矿化度矿井水过度脱盐的现象。为此，结合煤矿区的实际用水需求，当前急需开发针对性更强的煤矿区微咸水分级分质回用方案以及对应的适度脱盐工艺。其核心是针对水中特定离子(如 $SO_4^{2-}$)进行有选择性的脱除，进而最大化满足矿井水资源分级分质回用的水质需求，同时实现节能脱盐和降本增效。

纳滤适度脱盐工艺研究的主要内容包括：结合矿井及周边实际用水需求和受纳水体的水质要求，按照“分级分质回用[18]、用污排净和达标排放”的系统性统筹优化原则，设计出满足特定矿区基本用水需求或达标排放要求的最低成本回用方案和净化工艺，进而避免因过度脱盐[19]而产生的额外费用，通过降低运行压力并适当降低产水水质实现节能、降耗以及对矿区水资源的合理、有效配置。

### 2.2 研究方法与技术路线

将 TDS 质量浓度为 1 000~3 000 mg/L 的微咸矿井水作为研究对象，以适度脱盐作为研究目标，采用室内配水试验、实际矿井水小试试验、实验室表征等手段，系统性研究不同浓度梯度高矿化度矿井水适度脱盐工艺。研究重点包括纳滤膜筛选、膜污染防控及适度净化工艺 3 个部分。

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net



### 2.3　纳滤膜的离子选择性截留试验

试验步骤及条件:测试压力为 0.6 MPa,室温条件,采用 1 812 型膜进行试验,利用去离子水预压膜 40 min,膜通量稳定后记录数据,利用不同浓度溶液测试 4 种纳滤膜(NF)的截留率及通量,控制进水质量浓度 3 000 mg/L 不变,分别将 $NaCl/Na_2SO_4$ 质量比调整为 1∶1 和 1∶2 进行纳滤膜离子选择截留性能测试,重点分析了产水中一价离子浓度,详细数据分别见表 2 和表 3。

由表 2 和表 3 可知,4 种不同规格纳滤膜的综合脱盐率为 37.4%~98.25%,在同种条件下,其对 $Na^+$ 的截留率为 4.2%~77.0%,对 $Cl^-$ 的截留率为 2.5%~103.4%;另一方面,随着原水中 $SO_4^{2-}$ 配比的增加,同型号纳滤膜对 $Cl^-$ 的截留率呈现降低趋势,相反对 $Na^+$ 的截留率呈现增加趋势。纳滤膜较为宽泛的脱盐率区间为微咸矿井水适度脱盐提供了极为有利的条件。

为进一步查明不同离子配比对纳滤分盐性能的影响规律,针对不同浓度配比的溶液分别试验。控制进水质量浓度 3 000 mg/L 不变,分别将 $NaCl/Na_2SO_4$ 质量比调整为 1∶1、1∶2 和 1∶3,得到某品牌纳滤膜的离子选择性截留效果如图 1 所示。

**表 2　进水质量浓度 3 000 mg/L, $NaCl/Na_2SO_4$ 质量比为 1∶1 时被测纳滤膜的离子选择性截留效果**

**Table 2　Ion selective retention result of tested NF membrane when influent concentration is 3 000 mg/L and mass ratio of $NaCl/Na_2SO_4$ with 1∶1**

| 类型 | 温度/℃ | 浓水流速/(L·min$^{-1}$) | 进水电导率/(μS·cm$^{-1}$) | 出水电导率/(μS·cm$^{-1}$) | 截留率/% | 通量/(L·h$^{-1}$) | $Na^+$ 质量浓度/(mg·L$^{-1}$) | $Cl^-$ 质量浓度/(mg·L$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NF90 | 27.6 | 10 | 5 170 | 3 070 | 40.62 | 20.47 | 651.0 | 964.0 |
| NF40 | 26.2 | 10 | 5 080 | 3 180 | 37.40 | 20.50 | 715.0 | 1 039.0 |
| NF70 | 26.2 | 10 | 5 130 | 332 | 93.53 | 11.47 | 104.0 | 121.0 |
| NF50 | 25.8 | 10 | 5 120 | 101.4 | 98.02 | 6.53 | 148.0 | 43.0 |
| 原水 | — | — | — | — | — | — | 1 076.0 | 1005.2 |

**表 3　进水质量浓度 3 000 mg/L,质量比 $NaCl/Na_2SO_4$ 为 1∶2 时被测纳滤膜的离子选择性截留效果**

**Table 3　Ion selective retention result of tested NF membrane when influent concentration is 3 000 mg/L and mass ratio of $NaCl/Na_2SO_4$ with 1∶2**

| 类型 | 温度/℃ | 浓水流速/(L·min$^{-1}$) | 进水电导率/(μS·cm$^{-1}$) | 出水电导率/(μS·cm$^{-1}$) | 截留率/% | 通量/(L·h$^{-1}$) | $Na^+$ 质量浓度/(mg·L$^{-1}$) | $Cl^-$ 质量浓度/(mg·L$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NF90 | 25.6 | 10 | 4 940 | 2 300.0 | 53.44 | 18.22 | 765.0 | 682.3 |
| NF40 | 26.0 | 10 | 4 720 | 2 560.0 | 45.76 | 19.46 | 828.0 | 744.8 |
| NF70 | 25.9 | 10 | 4 940 | 363.0 | 92.65 | 12.02 | 130.4 | 81.5 |
| NF50 | 26.8 | 10 | 4 720 | 82.8 | 98.25 | 6.33 | 44.7 | 25.3 |
| 原水 | — | — | — | — | — | — | 1 041.0 | 652.5 |

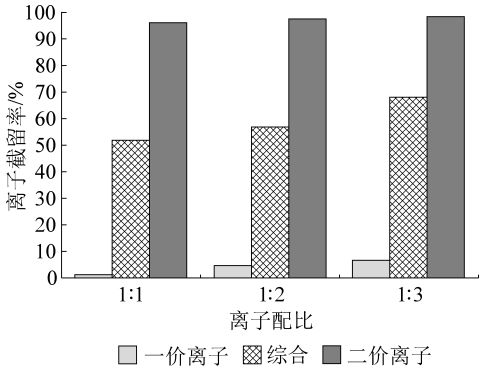



图 1　不同离子配比下一、二价离子截留率对比

Fig.1　Comparison of rejection rates of divalent ions under different ion ratios

由图 1 可知,随着硫酸根离子配比的增加一价盐截留率变化不明显,但综合脱盐率显著增加。试验结果表明被测纳滤膜能够截留大部分二价离子,同时允许 95% 以上的一价离子通过;随着溶液中二价离子配比的增加其综合脱盐效率显著提升,但分盐效果会略有降低。总体而言该分盐纳滤膜具有较好的离子选择透过性。

## 3　纳滤适度脱盐工艺及效果

### 3.1　纳滤适度脱盐工艺

分别研究 4 大类 9 种纳滤膜,发现大多数纳滤膜的脱盐率区间具备适度脱盐潜能,在此基础上研发 1 套微咸水纳滤适度脱盐装置,工艺流程如图 2 所示。微咸矿井水首先进入预处理系统,经过絮

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net



凝、沉淀、过滤等去除悬浮物(SS)等大颗粒物质,膜污染指数(SDI)<5;经预处理达标后的矿井水通过水泵升压后送入纳滤系统脱盐,浓、淡水分别进入浓、淡水池,进而实现微咸矿井水的分质回用。其中纳滤膜的选择依据进水 TDS 浓度、一二价离子配比以及产水回用水质要求进行匹配,在确保满足适度回用水质要求的前提下优先匹配运行压力更低、更为节能环保的纳滤膜,进而区别于传统无选择性脱盐的效果。

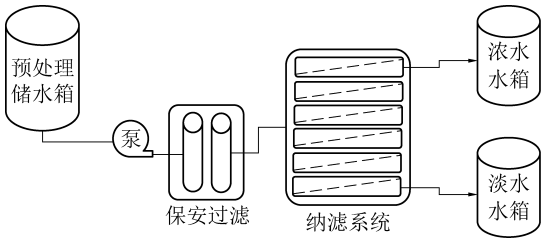



图 2　微咸矿井水纳滤适度净化工艺示意

Fig.2　Schematic of moderate purification process of brackish mine water by nanofiltration

### 3.2　微咸矿井水工艺对照试验

为进一步验证纳滤适度脱盐工艺的实施效果,利用图 2 试验装置,开展与反渗透工艺对比的试验研究。综合室内试验和工艺研究 2 个部分内容,进一步完成微咸矿井水适度脱盐过程中纳滤膜的最佳适用条件研究,掌握了膜污染对纳滤膜适度脱盐的影响规律。通过室内配水试验和小试,可初步判断微咸水纳滤适度净化工艺的基本参数,并以此和传统反渗透进行实验室小试对比研究。试验用水水质见表 4,模拟新疆某煤矿矿井水水质。

**表 4　室内配水试验水质**

**Table 4　Indoor water distribution test water quality**

| 药 剂 | 分子量/($g \cdot mol^{-1}$) | 配制浓度/($mg \cdot L^{-1}$) | 1 000 L 称取质量/g |
|---|---|---|---|
| NaCl | 58.4 | 209.6 | 345.80 |
| $CaCl_2$ | 110.9 | 37.8 | 104.80 |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | 203.0 | 13.8 | 121.80 |
| $Na_2SO_4$ | 142.0 | 954.0 | 1 411.13 |
| $NaHCO_3$ | 84.0 | 50.4 | 69.40 |

试验条件:采用 6 支 2 540 型纳滤和反渗透膜串联进行对比试验,回收率 50%~75%可调,温度控制在 25±5 ℃,反渗透采用世韩 NE-2540 型,纳滤采用陶氏 NF-90 型,预压时间 2 h,采用浓淡水回流混合方式,初始原水体积为 500 L。对比试验结果分别如图 3、图 4 所示。

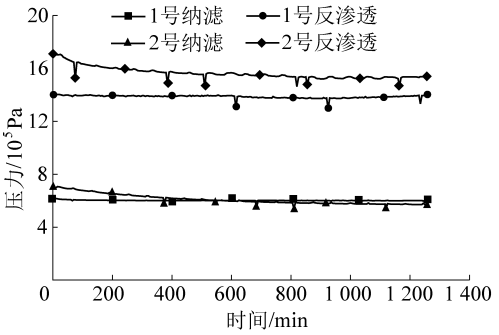



图 3　两种工况下 NF 和 RO 压力变化曲线

Fig.3　NF and RO pressure change curves under two working conditions

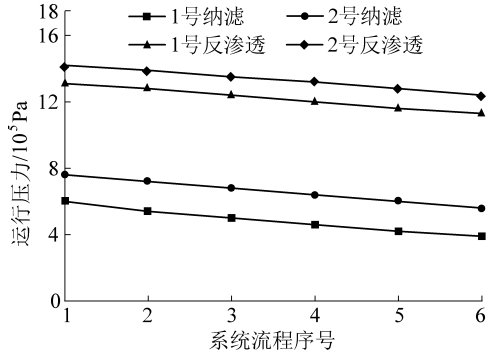



图 4　NF 和 RO 的系统流程与给水压力比曲线

Fig.4　NF and RO system flow and feed water pressure ratio curves

微咸矿井水纳滤适度净化工艺与反渗透工艺对比结论:工艺的适用条件为 TDS 质量浓度≤3 000 mg/L,且矿井水中以二价离子居多;纳滤仅需常规反渗透运行压力的 50%,节能降耗效果明显,可显著节约成本 33%以上;另外,不同工况下纳滤的压力变化较小,后端 NF 的压降比反渗透高,容易形成无机结垢。

### 3.3　矿井水膜污染研究

为提高适度净化工艺的针对性,对彬长矿区某煤矿脱盐项目多年运行后的污染膜进行了拆解研究。目前该矿已经实施了 1 400 $m^3/h$ 的反渗透脱盐装置,其中有 8 套反渗透(180 支/套)和 4 套纳滤(72 支/套)。由于装置长年连续运行、频繁酸洗等,系统整体出现了较多问题,其中膜结垢问题尤为突出。

表 5 为膜污染表面元素质量和原子百分比分布情况,图 5 是膜污染表面扫描电镜图,图 6 展示了膜污染成分的能谱元素分析。综合分析发现,无机污染物在膜表面吸附量大且致密,其中铝元素相对质量分数为 10.36%、硅元素相对质量分数为 13.09%、铁元素质量分数为 1.1%、锶元素相对质量分数为 0.16%、钡元素质量分数为 0.1%,是主要无机结垢污染物。

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net



表 5　膜污染表面元素相对质量分数和原子百分比

Table 5　Element mass and atomic percentage distribution table of membrane fouling surface

| 元素 | C | O | Na | Mg | Al | Si | Sr | S | K | Ca | Ba | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 相对质量分数/% | 7.07 | 51.1 | 0.31 | 0.49 | 14.48 | 19.04 | 0.72 | 0.72 | 1.25 | 0.94 | 0.7 | 3.18 |
| 原子百分比 | 11.37 | 61.67 | 0.26 | 0.39 | 10.36 | 13.09 | 0.16 | 0.43 | 0.62 | 0.45 | 0.1 | 1.1 |

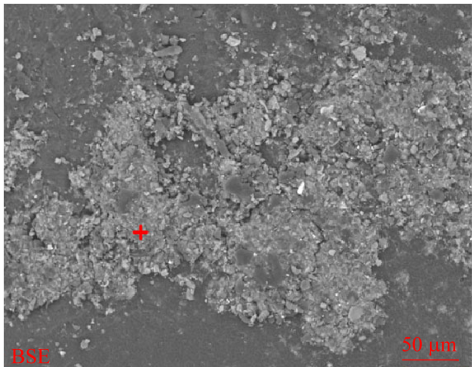



图 5　膜污染表面扫描电镜

Fig.5　Scanning electron micrograph of membrane contaminated surface

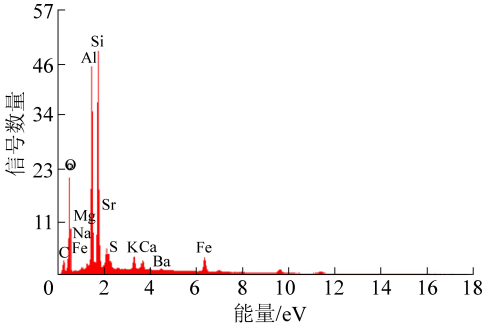



图 6　膜污染成分能图谱元素分析

Fig.6　Elemental analysis of energy spectrum of membrane pollution components

由于纳滤膜与反渗透膜脱盐原理、膜材质和技术工艺等基本相同,只是膜孔径、运行压力略有区别,其膜污染机制及清洗方法均可参考反渗透膜污染的防治方法进行。一般来讲,由于纳滤膜运行压力低、膜孔径大,在抗污染方面比反渗透膜更具优势。

### 3.4　纳滤适度脱盐应用案例

新疆某 30 万 t/a 煤矿矿井涌水量 500 $m^3$/d,矿井水质见表 6。矿井所在地属极度干旱区,未经脱盐处理的矿井水不能直接用于灌溉(现场反馈导致乔木、灌木和草坪死亡)。结合业主提出的“职工洗澡、绿化灌溉和景观用水”水质需求,决定采用“预处理+适度脱盐工艺”。

为说明适度净化工艺与传统反渗透的区别,实验室模拟了纳滤和反渗透过滤矿井水试验,2 种脱盐技术净化效果对比见表 7,成本对比见表 8。

工艺对比分析:反渗透系统的运行压力一般在 1.4~1.6 MPa,而纳滤仅为 0.6~0.7 MPa,预处理费由 0.20 元/t 降至 0.12 元/t,功耗由 1.18 kW·h 降低至 0.80 kW·h,最终成本由 1.48 元/t 降低为1.09 元/t。

表 6　矿井水进出水水质

Table 6　Water quality of mine water in and out

| 水质类别 | 进水水质 | 出水水质 |
|---|---|---|
| pH | 7.72 | 6~9 |
| $\rho$(TDS)/(mg·$L^{-1}$) | 1 948 | ≤300 |
| $\rho$(COD)/(mg·$L^{-1}$) | <10 | ≤10 |
| $\rho$($Cl^-$)/(mg·$L^{-1}$) | 438 | ≤250 |
| $\rho$(氨氮)/(mg·$L^{-1}$) | — | ≤1.0 |
| $\rho$(阴离子表面活性剂)/(mg·$L^{-1}$) | — | ≤0.2 |
| $\rho$(F)/(mg·$L^{-1}$) | — | ≤1.0 |
| $\rho$(石油类)/(mg·$L^{-1}$) | 0.06 | ≤0.05 |
| $\rho$($SO_4^{2-}$)/(mg·$L^{-1}$) | 795 | ≤30 |
| 硬度/(mg·$L^{-1}$) | 500~600 | ≤350 |
| $\rho$(Fe)/(mg·$L^{-1}$) | 0.05 | ≤0.5 |
| 总 α 放射性/(Bq·$L^{-1}$) | ≤1 | — |
| 总 β 放射性/(Bq·$L^{-1}$) | ≤10 | — |

表 7　典型微咸矿井水纳滤与反渗透净化效果对比

Table 7　Purification effects of typical brackish mine water nanofiltration and reverse osmosis

| 指标来源 | 质量浓度/(mg·$L^{-1}$) | | | | | | | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | TDS | $HCO_3^-$ | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | |
| 原水水质 | 1 948 | 50 | 612 | 38 | 15 | 795 | 438 | 超标 |
| 反渗透出水 | 47.5 | 7.1 | 16.2 | 0.2 | 0.1 | 9.3 | 14.6 | 达标 |
| 纳滤出水 | 587 | 21 | 219 | 4 | 2 | 52 | 289 | 达标 |

表 8　常规反渗透与纳滤适度脱盐成本

Table 8　Moderate desalination cost between conventional reverse osmosis and nanofiltration

| 工艺组合 | 运行压力/MPa | 预处理费 | 功耗(kW·$h^{-1}$) | 成本/(元·$t^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 预处理+RO | 1.4~1.6 | 0.20 | 1.18 | 1.48 |
| 预处理+NF | 0.6~0.7 | 0.12 | 0.80 | 1.09 |

## 4　结　　论

1)纳滤膜在允许部分一价离子($Cl^-$等)通过的同时能够选择性截留矿井水中高价态($SO_4^{2-}$等)特征离子,纳滤适度脱盐工艺相对传统非选择性脱盐技术在微咸水资源化利用方面显示出较强的低能耗和低成本优势。

2)矿井水中的主要膜污染物为铝、硅、铁、锶、钡等无机结垢污染物,由于纳滤运行压力低(0.6~

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net



0.7 MPa)、膜孔径大(100~300 Dal),在抗污染方面相比 RO 更具优势,在无机污染物严重的矿井水中有较大应用前景。

3)以新疆某矿井水适度脱盐项目为例,开展了纳滤和反渗透工艺对比研究,结果表明:在确保产水 TDS 浓度满足 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》前提下,纳滤工艺的运行压力仅占反渗透的 44%,吨水处理费用可降低 26.4%,纳滤适度脱盐技术在新疆等以微咸矿井水为主的矿区具备推广应用潜力。

**参考文献(References):**


[1] 倪深海, 彭岳津, 王亨力,等. 我国矿井水资源利用管理对策研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2020(4):75-79.
NI Shenhai, PENG Yuejin, WANG Hengli, *et al.* Research on countermeasures for utilization and management of water resources in Chinese mines [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2020(4):75-79.

[2] 田相俊,李翠平,曹志国,等. 基于 TOPSIS 法的西部矿区水资源承载力综合评价[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(9):174-179.
TIAN Xiangjun, LI Cuiping, CAO Zhiguo, *et al.* Evaluation on water resources carrying capacity in western mining areas based on TOPSIS method [J]. Mining Research and Development, 2020, 40(9):174-179.

[3] 何绪文, 张晓航, 李福勤,等. 煤矿矿井水资源化综合利用体系与技术创新[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9):4-11.
HE Xuwen,ZHANG Xiaohang,LI Fuqin, *et al.* Comprehensive utilization system and technical innovation of coal mine water resources[J]. Coal Science and Technology,2018,46(9):4-11.

[4] SHABALALA A N,EKOLU S O. Assessment of the suitability of mine water treated with pervious concrete for irrigation use[J]. Mine Water and the Environment, 2019, 38(3):798-807.

[5] 毛维东, 周如禄, 郭中权. 煤矿矿井水零排放处理技术与应用[J]. 煤炭科学技术, 2017,45(11):205-210.
MAO Weidong, ZHOU Rulu,GUO Zhongquan. Zero liquid discharge treatment technology and application for coal mine drainage water[J]. Coal Science and Technology,2017,45(11):205-210.

[6] 王燕霞.持之以恒保护生态环境[J].法治与社会,2019(9):68-69.
WANG Yanxia. Persevere in protecting the ecological environment [J]. Legal System and Society, 2019(9):68-69.

[7] 武福平, 焦相伟, 郭译文,等. 国产纳滤膜对无机盐截留性能的研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(12):41-44.
WU Fuping, JIAO Xiangwei,GUO Yiwen *et al.* Study on the retention of inorganic salts by domestic nanofiltration membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(12):41-44.

[8] DU J, ZHANG X, FENG X, *et al.* Desalination of high salinity brackish water by an NF-RO hybrid system[J]. Desalination, 2020, 491(10):114445.

[9] 武　睿,郭卫鹏,赵　焱, 等.纳滤工艺在浅层地下水处理中的应用研究[J].给水排水,2020,46(11):9-14,19.
WU Rui, GUO Weipeng, ZHAO Yan,*et al.*Application of nanofiltration in shallow groundwater treatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 46(11): 9-14, 19.

[10] 郭建秋. 中国高矿化度矿井水脱盐技术应用现状研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(7):123-125.
GUO Jianqiu. Present situation and application of desalination technology in highly mineralized mine water[J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(7):123-125.

[11] 荆波湧, 张孔思. 中天合创高盐矿井水深度处理工程工艺设计探讨[J]. 煤炭工程, 2019,51(8):9-14.
JING Boyong, ZHANG Kongsi. Design of high salt mine water deep treatment engineering process in Zhongtian Hechuang company[J]. Coal Engineering, 2019, 51(8):9-14.

[12] 王　玉. 高矿化度矿井水处理技术概述[J]. 资源节约与环保, 2019(5):110.
WANG Yu. Overview of high salinity mine water treatment technology[J]. Resources Economization & Environment Protection, 2019(5):110.

[13] 陈　鑫,朱圆圆,吴雅琴, 等.膜法用于高盐再生水回用的工程实例[J].水处理技术,2017,43(6):53-55.
CHEN Xin, ZHU Yuanyuan, WU Yaqin, *et al.* Project case of high salinity reclaimed water reuse by membrane process [J]. Technology of Water Treatment,2017,43(6):53-55.

[14] 林清武. 高盐废水蒸发结晶工艺优化研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2020(8):55-58.
LIN Qingwu. Study on optimization of evaporation and crystallization process for high-salt wastewater[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2020(8):55-58.

[15] 徐　超,丁　宁,栗文明. SWRO+MVR 工艺处理净水厂浓盐水零排放工程设计[J]. 工业水处理, 2020,40(9):120-123.
XU Chao, DING Ning, LI Wenmin. A combined process of SWRO and MVR design for zero-discharge project for concentrated water of a water purification plant[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40 (9):120-123.

[16] 靳德武, 葛光荣, 张　全,等. 高矿化度矿井水节能脱盐新技术[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9):12-18.
JIN Dewu, GE Guangrong, ZHANG Quan, *et al.* New energy-saving desalination technology of highly-mineralized mine water [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9):12-18.

[17] National A. Frontiers of engineering: reports on leading-edge engineering from the 2019 symposium[M]. Washington, DC: The National Academies Press. 2020.

[18] GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》应用指南[S].

[19] 王　艳. 高矿化度矿井水处理及分质资源化综合利用研究[J]. 信息周刊, 2018(13):34.
WANG Yan. Research on the treatment of high salinity mine water and comprehensive utilization of resources[J]. Information Weekly, 2018(13):34-34.

[20] SOLIMAN AM, MABROUK A,ELDEAN MAS, *et al.* Desalination and water treatment techno-economic analysis of the impact of working fluids on the concentrated solar power combined with multi-effect distillation (CSP-MED) [J]. Desalination and Water Treatment, 2021, 210:1-21.