

Research on the influence of high-concentration silica in coal chemical industry saline wastewater on the operation cycle of nanofiltration membrane

Yue Zhang¹ Gang Liu²

1. Hebei University of Technology, Tianjin, 201512, China

2. Xinjiang Zhongji Red Tomato Industry Co., Ltd., Wujiaqu, Xinjiang, 831300, China

Abstract

The coal chemical industry chain encompasses multiple stages. With the continuous expansion of industrial scale and the ongoing advancement of process routes, wastewater discharge has increased rapidly. Large volumes of chemical wastewater are generated at various stages of production. This type of wastewater has complex water quality components, high pollutant content, and poses gradually increasing environmental risks. Therefore, achieving zero liquid discharge (ZLD) for coal chemical wastewater is imperative. The implementation of ZLD technologies can not only effectively reduce environmental pollution but also enhance resource utilization efficiency, realizing a win-win situation for both economic and environmental benefits. This study focuses on the treatment of high-salinity wastewater from a coal chemical enterprise in central Xinjiang. It examines the impact of silica on the operational cycle of nanofiltration membranes during the ZLD process, which involves salt separation and crystallization. Based on existing theoretical research and actual field operations, the influence of silica on nanofiltration membrane operating pressure, water production, and fouling conditions was determined. The results indicate that when the silica concentration exceeds 60 mg/L, the nanofiltration membrane system experiences rapid fouling. By adding sodium metaaluminate and polymeric ferric sulfate to the pretreatment system, silica can be effectively removed, thereby preventing silica-induced membrane fouling. However, attention must still be paid to the potential effects of iron and aluminum ions on the nanofiltration membranes after the addition of sodium metaaluminate and polymeric ferric sulfate.

Keywords

Coal chemical industry; Zero emissions; Nanofiltration membrane; Silica; Sodium aluminate; Fouling

煤化工高浓盐水零排放处理工艺优化研究

张悦¹ 刘刚²

1. 河北工业大学, 中国·天津 202512

2. 新疆中基红色番茄产业有限公司, 中国·新疆 五家渠 831300

摘要

煤化工产业链覆盖多个环节, 随着产业规模不断扩大以及工艺路线持续深入发展, 废水量也随之快速增加, 各环节产生大量化工废水, 此类废水水质成分复杂、污染物含量高, 环境风险也在逐步上升, 对煤化工废水进行零排放势在必行, 通过实施零排放技术, 不仅可以有效减少环境污染, 还能提高资源利用效率, 实现经济效益与环境效益的双赢。本研究聚焦新疆中部某煤化工企业高浓度含盐废水处理, 在采用分盐、结晶进行废水零排放过程中, 二氧化硅对纳滤膜运行周期的影响。参考已有理论研究基础, 结合现场实际运行情况确定二氧化硅对纳滤膜运行压力、制水量、污堵情况的影响。结果表明: 二氧化硅浓度高于60mg/L时, 纳滤膜系统迅速污堵, 通过在预处理系统中添加偏铝酸钠、聚合硫酸铁可有效去除二氧化硅, 杜绝二氧化硅污堵膜的问题。但仍需关注添加偏铝酸钠、聚合硫酸铁后, 铁离子和铝离子对纳滤膜的影响。

关键词

煤化工; 零排放; 纳滤膜; 二氧化硅; 偏铝酸钠; 污堵

1 引言

煤化工行业是耗水大户, 特别是新型煤化工每吨产品的耗水量系数高达9.0-12.6, 这类废水具有成分复杂、有机

物含量高、含盐量高等特点, 即使处理达标依旧会对受纳水体产生较大的冲击, 通过合理处置加以回收利用, 可以大大减少企业整体的取水量、排水量, 实现水资源的循环利用。随着国家对环保政策的持续加码和工业绿色转型的加速推进, 煤化工废水零排放技术需求显著增长, 目前煤化工高浓度含盐废水零排放是大势所趋。但是此类废水因成分复杂, 处理过程中存在着较多不确定性, 本文主要研究新疆某煤化

【作者简介】张悦(1988—), 女, 中国辽宁营口人, 本科, 从事污水处理、环保技术咨询研究。

工公司高浓盐水二氧化硅对纳滤膜运行的影响以及处理解决方案。

2 高浓盐水工艺概况及存在问题

2.1 工艺概述

2.1.1 进水水质

序号	项目	数值	序号	项目	数值
1	Na ⁺	24876mg/L	11	总硬度(以CaCO ₃ 计)	9.8mg/L
2	K ⁺	147mg/L	12	甲基橙碱度(以CaCO ₃ 计)	5738mg/L
3	Ca ²⁺	1.86mg/L	13	酚酞碱度(以CaCO ₃ 计)	<2.73mg/L
4	Mg ²⁺	1.24mg/L	14	氨氮	20mg/L
5	Cl ⁻	24742mg/L	15	游离二氧化碳	15.6mg/L
6	SO ₄ ²⁻	10800mg/L	16	COD _{Cr}	1000mg/L
7	HCO ₃ ⁻	7000mg/L	17	溶解性总固体	70592mg/L
8	CO ₃ ²⁻	<1.64mg/L	18	悬浮物	5mg/L
9	NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	2912mg/L	19	浑浊度	10NTU
10	氟化物	55.8mg/L	20	全硅(以二氧化硅计)	36.2mg/L

2.1.2. 预处理及纳滤分盐系统

工艺目的：高浓盐水提纯，分离结晶盐类。

浓盐水提浓装置的 UHPRO 装置浓水加酸调 pH 值，经 NF 除碳器处理去除碱度，出水经 NF 细砂过滤器 + 螯合床去除悬浮物、胶体、浊度、重金属离子、硬度等污染物。进入一级 NF 装置和纯化 NF 装置，利用特种物料分离 NF 膜对一、二价离子的分离作用以及对水中有机物的截留作用，使硫酸钠与氯化钠分离，并截留大部分有机物。为减小蒸发结晶系统的规模，NF 产水经 UHPRO 装置进一步浓缩，UHPRO 产水经淡水 RO 装置进一步脱盐后进入回用水箱。UHPRO 浓水进入后续除氟单元。

由于氟离子在高温条件下对钛材有较强的腐蚀作用。为避免蒸发结晶系统中钛材的腐蚀，设置一套除氟系统。UHPRO 浓水经除氟过滤系统去除水中的氟离子后进入除碳器，脱除二氧化碳后进入活性炭过滤器去除部分有机物，再进入蒸发系统。

在活性炭过滤器出口设旁路 NF 装置截留一部分硫酸钠及有机物，防止硫酸钠在蒸发结晶系统中累积，影响氯化钠结晶盐的品质。旁路 NF 产水进入蒸发水箱，作为氯化钠多效蒸发结晶装置的进水。旁路 NF 浓水至 NF 浓水箱后进入 NF 浓水臭氧催化氧化反应器。

由于一级 NF 的截留作用，系统中大部分有机物被截留在 NF 浓水侧。为减少冷冻结晶母液排放、提高芒硝品质、保证浓盐水膜分离及浓缩单元的稳定运行，设 NF 浓水臭氧催化氧化 + 粉末活性炭吸附去除 COD 工艺。活性炭吸附渣

清池出水经“NF 浓水多介质过滤器 + NF 浓水超滤装置”去除水中的悬浮物、胶体等污染物。NF 浓水超滤装置产水进入二级 NF 装置对水中的硫酸钠进一步浓缩后，浓水进入硫酸钠冷冻结晶系统，产水送至一级 NF 产水箱，与一级 NF 产水混合后送入纯化 NF 处理。

2.1.3 硫酸钠结晶系统

工艺目的：提取硫酸钠结晶母液，经冷冻结晶生成硫酸钠产品。

经臭氧催化氧化装置、活性炭吸附沉淀池、NF 浓水多介质过滤器和 NF 浓水超滤装置预处理后，二级 NF 进水已去除了水中大部分有机物、悬浮物、胶体、色度后，通过二级 NF 对硫酸盐的进一步浓缩分离，二级 NF 浓水进入硫酸钠冷冻结晶系统。利用氯化钠由常温到零度及零度以下时在水中的溶解度变化不大，而硫酸钠由常温到零度时溶解度急剧降低的原理，通过特殊设计的冷冻结晶器，把硫酸钠结晶出来。冷冻结晶的母液则和原水混合后进入 NF 细砂过滤器和螯合树脂床系统重新处理。

硫酸钠料液由进料泵通过进料管与循环液混合后，经过换热后由循环泵送入到结晶器，在循环泵的推动下，沿导流筒与结晶器外壁之间的环形通道流至悬浮区上层，过饱和溶液与大量晶种混合后得到生长。然后又被吸入导流筒的下端，形成了内循环通道，以较高速率反复循环，使料液充分混合，保证了器内各处的过饱和度比较均匀，过冷度较低，强化了结晶器的生产能力。圆筒形挡板将结晶器分隔为晶体生长区和澄清区。顶部的澄清母液通过轴流泵循环换热。晶浆由结晶器底部排出进入到稠厚器进一步浓缩后，经离心分离，结晶盐打包。离心母液至硫酸钠冷冻结晶母液箱后经硫酸钠冷冻结晶母液提升泵送至 NF 进水箱。结晶器采用外置列管换热器冷却，以冷冻液移走热量。

2.1.4 氯化钠结晶系统

工艺目的：经蒸发结晶生成氯化钠产品

氯化钠多效蒸发结晶系统采用连续外排母液，一方面可促进蒸发系统运行的稳定性，另一方面也可使母液中的离子浓度和其它物质的浓度保持稳定。由于系统来水中含有一定的硝酸盐，氯化钠多效蒸发结晶单元外排母液中富含高浓度硝酸盐，根据不同温度溶解度不同的物理特性，经硝酸钠冷冻结晶系统结晶出纯度较高的硝酸钠晶体。

氯化钠多效蒸发结晶单元外排母液中加入进水稀释后进入间歇冷冻结晶器，经循环泵和换热器（冷源来自制冷机）换热后降温至 10℃ 左右产生硝酸钠结晶盐，结晶器料液底流至硝酸钠离心机，结晶盐打包。离心液至硝酸钠冷冻结晶母液箱。

硝酸钠冷冻结晶母液经与氯化钠三效蒸发冷凝液换热，升温至 40℃ 左右经泵提升进入除硅反应沉淀罐，去除二氧化硅。除硅反应沉淀罐污泥压滤处理。上清液送入硝酸钠冷冻结晶母液两级介质过滤装置，过滤去除悬浮物、浊度后进

入母液臭氧催化氧化反应器，出水进入蒸发结晶除碳器，再次进入氯化钠多效蒸发结晶单元处理，实现硝酸钠冷冻结晶母液的循环，从而使水中的硝酸钠能被分离出来。

2.2 主要设备

高浓盐水膜处理主要包括以下单元

高浓盐水除碳器（DE4001A/B）。空气吹脱，脱去除氟过滤器产水中的CO₂。主要参数如下：数量：2套（1用1备），设计处理水量36m³/h/套。

设计压力大气压；直径DN1500（立式）；填料为塑料空心球；填料高度2.5m。

NF细砂过滤器。用于NF进水去除悬浮物、浊度、胶体等。

螯合床。用于NF进水软化处理，降低出水的硬度。设计3台螯合床，2用1备串联运行，按A/B、B/C、C/A次序运行。主要参数如下：数量3台（2用1备，串联运行）；罐体碳钢衬胶；规格DN1600；树脂层高1200mm；单套处理量48m³/h/套；出水硬度≤1mg/l（以CaCO₃计）。

一级NF装置。NF进水溶质主要为氯化钠、硝酸钠及硫酸钠，采用特种物料分离膜将来水中的氯化钠、硝酸钠与硫酸钠分离并脱除产水中的大部分有机物、浓缩硫酸钠及有机物。一级NF装置采用低压膜元件，设计为三段，设段间增压，设计规模3×50%。可同时运行，也可单独运行。

主要技术参数：数量3套；回收率75%；产水水量18.15m³/h/套；排列方式三段3:2:1排列（设段间增压）；装置内含保安过滤器、高压泵及段间增压泵。

纯化NF装置。继续对一级NF和二级NF装置产水进行纯化处理，去除产水中的大部分有机物、浓缩硫酸钠。纯化NF装置采用低压膜元件，设计为两段，设段间增压，设计规模3×35%。可同时运行，也可单独运行。

UHPRO装置。对纯化NF产水进行减量化处理，经UHPRO进一步浓缩至TDS到10万mg/l左右，降低氯化钠蒸发结晶装置规模。UHPRO装置设计为一段，设计规模3×35%。UHPRO采用超高压反渗透膜元件。高压泵采用柱塞泵，恒转矩变频控制。

主要技术参数：装置数量3套；产水量6.8m³/h/套；设计回收率50%；排列方式一段3支膜壳排列

装置内含保安过滤器及高压泵

NF浓水臭氧催化氧化反应器。用于二级NF浓水（硫酸钠冷冻结晶装置进水）的有机物氧化处理，避免有机物在系统中的累积，保证结晶盐的品质。主要参数如下：

活性炭吸附澄清池。用于臭氧氧化出水的进一步COD去除处理和除硅处理，主要参数如下：数量1套；设计处理量25m³/h；设计粉末活性炭投加量600mg/l；出水浊度≤10NTU；斜管上升流速≤3.5m/h；含污泥外送泵，絮凝反应池搅拌器变频控制。

NF浓水多介质过滤器（MMF4501A/B）。用于活性炭

吸附澄清池产水中悬浮物、浊度、胶体等截留。处理能力20m³/h。多介质过滤器设计2台（1用1备），采用气、水反冲洗。可同时运行，也可单独运行，一台运行时滤速8.0m/h，两台同时运行时滤速4.0m/h。

主要技术参数：装置数量2套；材质碳钢衬胶；规格DN1600；单套处理量20m³/h；产水浊度≤2NTU

NF浓水超滤装置（UF4501A/B）。进一步去除悬浮物、浊度、胶体等，确保二级NF进水水质。超滤装置设计为2套（1用1备），采用外压式PVDF超滤膜元件。可单独运行，也可同时运行。

二级NF装置（NF4501A/B）。进一步分离及浓缩一级NF浓水，提高硫酸钠浓度，降低硫酸钠冷冻结晶装置规模。二级NF装置采用高压膜元件，设计为两段，设计规模2×100%。可同时运行，也可单独运行。

除氟过滤器CRB1301A~C。用于去除氯化钠多效蒸发结晶装置进水中氟离子，消除因氟离子的累积对蒸发结晶装置的腐蚀。计3台除氟过滤器，2用1备串联运行

除氟反应沉淀罐。除氟过滤器再生废液经提升进入2台除氟反应沉淀罐，除氟反应沉淀罐采用间断交替运行，在罐内依次投加氯化钙、氢氧化钠、PAM，使除氟过滤器再生废液中的氟离子以氯化钙的形式沉淀下来后去除。

蒸发结晶除碳器（DE4601）空气吹脱，脱去除氟过滤器产水中的CO₂，减少蒸发结晶系统杂盐和降低碳酸盐结垢的风险。除碳器填料采用φ50空心塑料球。

活性炭过滤器（MMF4601A/B）

用于去除氯化钠多效蒸发系统进水中的部分有机物。主要参数如下：数量2台；单套处理量22m³/h/套；材质碳钢衬胶；规格DN2500；填料高度2m。

2.3 运行存在的问题

进水二氧化硅含量高，经化验分析检测均值为152mg/L，最高值211mg/l。虽然投加了抗二氧化硅污染堵塞的阻垢剂，但是对于纳滤膜，阻垢剂基本不起作用，导致第一道工序一级纳滤膜迅速污染堵塞，产水流量由设计值18.15m³/h，衰减至4m³/h，膜系统无法运行，经化学清洗后，仅能维持2天，水量又衰减至4m³/h。因二氧化硅持续较高，导致高浓盐水零排放系统停车，无法运行。



图1 滤芯基本情况

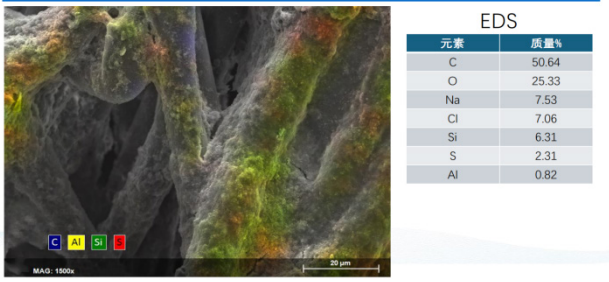


图2 膜电镜扫描结果

3 优化方案

3.1 工艺调整

3.1.1 采用投加偏铝酸钠药剂降低二氧化硅浓度

在前道工序浓水工段高密池，采用投加偏铝酸钠+聚合硫酸铁组合工艺，去除二氧化硅，投用后出水二氧化硅浓度降低至20mg/l左右，满足零排放设计进水要求。

偏铝酸钠去除二氧化硅的机理主要包括两个方面：一是偏铝酸钠在水中发生水解反应，形成氢氧化铝和氢氧化钠；二是氢氧化铝在碱性环境与硅酸盐发生沉淀反应，从而去除水体中的硅。注：投加偏铝酸钠时，配药浓度不可超过5%，否则管道堵塞较严重。

偏铝酸钠除硅的化学方程式为： $2Na_2SiO_3 + 2NaAlO_2 + 2H_2O = Na_2Al_2Si_2O_8 \downarrow + 4NaOH$ 。

初期投用时，二氧化硅污染堵塞问题，确实可解决，但随着时间延长，面临新问题，投加的偏铝酸钠和聚合硫酸铁，引入了大量的铁离子和铝离子进入系统，在纳滤膜表面形成致密的凝胶层，导致产水量逐步下降，压差上升，通过在线化学清洗，膜无法恢复。导致一级纳滤产水量仅能达到7-10m³/h；膜产水硫酸盐设计值为2839.8mg/L，实际产水硫酸盐达到5000-10000mg/L，与进水基本一致，基本无脱盐效率。因污染物污堵，膜压差最高达到0.8MPa(设计值为≤0.3MPa)。经对膜芯进行拆解检查，因压差过大，膜芯格网已冲出，呈现望远镜状，膜芯损坏报废。

3.2 改善结果

3.2.1 工艺流程图

为降低偏铝酸钠和聚合硫酸铁引入的铝、铁离子，在高浓盐水进水端增加了活性炭高效澄清池、多介质和超滤系统，吸附絮凝剂导致的胶体物质。投加后以及纳滤可保证长

周期运行，基本无堵塞问题。

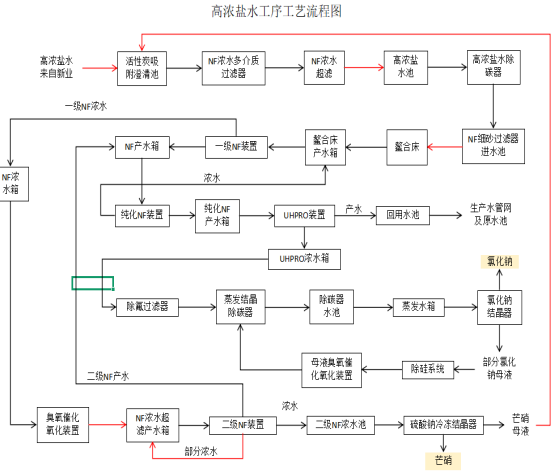


图3 工艺流程图

4 结语

高浓盐水二氧化硅可通过投加偏铝酸钠+聚合硫酸铁进行去除，且效果较好，加入偏铝酸钠后，水体中会残留铁、铝离子，本项目中铁离子为1.5mg/l，在膜表面形成大量的胶体附着物，严重制约了膜的长周期和稳定运行。且偏铝酸钠药剂在使用时，罐体、管道均容易结垢和堵塞，同样会影响生产，需注意药剂配制比例。若是采用偏铝酸钠除二氧化硅，必须设置有预处理设施，否则零排放系统仍然无法达到长周期稳定运行。

参考文献

- [1] 杨凯.煤化工废水零排放及资源化工程实例[J].工业用水与废水, 2020,51(5):53-57.
- [2] 裴旭东, 陈卫红, 李朝恒, 煤化工废水中硫酸钠-氯化钠一硝酸钠分离工艺研究[J].工业水处理, 2020,40(1):63-66.
- [3] 喻军, 汪炎, 姜勇, 等.煤化工高盐废水膜法分盐零排放技术研究进展[J].工业用水与废水, 2023,54(5):1-4.
- [4] 熊日华, 何灿, 马瑞, 等.高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析[J].煤炭科学技术, 2018,46(9):37-43.
- [5] 曹敏, 付国燕, 刘苏宁, 等.含COD高盐废水冷冻脱硝-蒸发浓缩技术的开发研究[J].中国有色冶金, 2021,50(3):85-90.
- [6] 焦成华, 安磊.煤化工废水热法分盐结晶工艺工程实例[J].工业用水与废水, 2024,55(3):81-84.