



移动扫码阅读

卞 伟,李井峰,吕嘉峰,等.真空膜蒸馏处理高矿化度矿井水试验研究[J].煤炭科学技术,2022,50(7): 284-290.
BIAN Wei, LI Jingfeng, LYU Jiafeng, *et al.* Experimental research on treatment of highly-mineralized mine water by vacuum membrane distillation[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(7): 284-290.

真空膜蒸馏处理高矿化度矿井水试验研究

卞 伟^{1,2},李井峰¹,吕嘉峰²,齐 继²,刘淑琴²,李 庭³,郭 强³,朱国龙³

(1.国家能源投资集团有限责任公司,北京 100011;2.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;
3.煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室,北京 102211)

摘 要:基于高矿化度矿井水在我国西部煤矿区普遍存在的现状,为实现矿井水的高效利用,提出了采用膜蒸馏处理高矿化度矿井水的技术思路,膜蒸馏技术可充分利用西部矿区丰富的低品位热源,实现矿井水的大规模低成本处理。采用疏水性聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜,在石灰-纯碱法软化处理的基础上,对真空膜蒸馏(VMD)处理高矿化度矿井水技术进行了试验研究,着重探讨了热料液温度、热侧流量和冷侧真空度等操作条件对VMD过程的影响;分析了VMD浓缩过程中膜通量、脱盐率等膜性能的变化;考察了长期运行过程PVDF膜性能的稳定性。试验结果表明,对于硬度高而碱度低的矿井水,石灰-纯碱法可有效去除其硬度成分,投加质量浓度为600 mg/L CaO和500 mg/L Na₂CO₃可使矿井水中硬度的去除率达到77%以上;对VMD膜通量影响的重要性由强到弱依次为冷侧真空度、热料液温度、热侧流量,本试验的最优操作条件为温度75℃、流量1 L/min、真空度90 kPa;维持最优操作条件,VMD浓缩过程的初始膜通量约13.4 kg/(m²·h),分别浓缩5、14.5倍时,膜通量降至初始值的81.22%和34.51%,脱盐率则始终在99.5%以上;随着VMD长期运行,膜通量逐渐下降,元素分析结果证实了膜污染和膜润湿现象,膜丝内表面的结晶主要是钙、镁硬度,Na、Cl元素的渗漏是膜润湿的重要原因;采用物理清洗干燥初期效果较好,清洗干燥后膜通量恢复至初始值的93.77%,但持续使用恢复作用逐渐降低。

关键词:西部矿区;高矿化度矿井水;真空膜蒸馏;聚偏氟乙烯中空纤维膜;膜污染

中图分类号:TD713 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-2336(2022)07-0284-07

Experimental research on treatment of highly-mineralized mine water by vacuum membrane distillation

BIAN Wei^{1,2}, LI Jingfeng¹, LYU Jiafeng², QI Ji², LIU Shuqin², LI Ting³, GUO Qiang³, ZHU Guolong³

(1. China Energy Investment Corporation, Beijing 100011, China; 2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 3. State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 102211, China)

Abstract: Based on the status quo that high-salinity mine water generally exists in coal mining areas in western China, in order to realize the efficient use of mine water, the technical idea of treating highly-mineralized mine water by membrane distillation was put forward. The low-grade heat source can realize large-scale and low-cost treatment of mine water. In this study, a hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes were used to treat high-mineralized mine water by vacuum membrane distillation (VMD), which was studied on the basis of softening pretreatment with CaO and Na₂CO₃. The effect of operating conditions such as hot liquid temperature, hot side flow rate and cold side vacuum degree on the VMD process were analyzed. The changes of the membrane performance such as membrane flux and desalination rate during the VMD concentration process were analyzed. The long-term stability of the PVDF membrane performance was investigated. The test results show that for the mine water with high hardness and low alkalinity, the lime-soda ash method can effectively remove its hardness components, and adding 600 mg/L CaO and 500 mg/L Na₂CO₃ can make the hardness removal

收稿日期:2021-12-01 责任编辑:黄小雨 DOI:10.13199/j.cnki.cst.GC20-032

基金项目:中国博士后科学基金面上资助项目(2019M660589);中国工程科技发展战略宁夏研究院重大咨询资助项目;国家能源集团2030重大先导资助项目(GJNY2030XDXM-19-04.1)

作者简介:卞 伟(1989—),男,江苏高邮人,博士研究生。Tel:010-57595934, E-mail:wei.bian@chnenergy.com.cn

rate in mine water reach more than 77%; The importance of influence on the membrane flux of VMD from strong to weak is the vacuum degree on the cold side, the temperature of the hot liquid, and the flow rate on the hot side. The optimal operating conditions in this study were temperature 75 °C, flow rate 1L/min and vacuum degree 90 kPa, the initial membrane flux of the VMD concentration process is about 13.4 kg/(m² · h). When the concentration times were 5 and 14.5, the membrane flux drops to 81.22% and 34.51% of the initial value, respectively. Simultaneously, the desalination rate was always at 99.5% or more. With the long-term operation of VMD membrane flux gradually decreased. The elemental analysis results confirmed the existence of membrane fouling and wetting. The crystallization on inner surface of membrane filament were mainly Ca and Mg hardness, and the leakage of Na and Cl elements was an important reason for membrane wetting. The initial effect of physical cleaning and drying was better. After cleaning and drying the membrane flux returns to 93.77% of the initial value, but the recovery effect continues to decrease.

Key words:western coal mining area;highly-mineralized mine water;vacuum membrane distillation;polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane;membrane fouling

0 引 言

高矿化度(溶解性固体总量 TDS≥1 000 mg/L)矿井水在我国西部煤矿区普遍存在,实现其大规模低成本处理及利用不仅能够避免其外排造成的水资源浪费、土壤盐渍化、植被枯萎等问题,也能缓解西部煤矿区煤炭开发和下游产业发展所面临的水资源短缺。脱盐处理是高矿化度矿井水处理的重、难点。毛维东等^[1]的研究表明矿井水深度处理采用苦咸水反渗透工艺,浓缩处理采用苦咸水反渗透+膜管反渗透工艺具有一定优势。李福勤等^[2]指出制约高矿化度矿井水零排放工程应用的核心仍是投资和运行成本。蔡美峰等^[3]指出膜蒸馏技术可以很好地实现矿井水的脱盐处理,是一种成本收益较高的工艺。总体来看,目前以反渗透为核心的典型高矿化度矿井水处理工艺较为成熟,产品水符合再生水要求,但也存在前期投资高、工艺复杂、处理成本高等问题^[4-5]。

膜蒸馏是一种结合膜分离与传统蒸馏工艺的新型膜分离技术,具有分离效率高、设备简单、占地面积小、操作容易等优点^[6],其中 VMD 与其他膜蒸馏相比具有通量大、应用广泛的特点^[7]。西部煤矿区采用膜蒸馏处理高矿化度矿井水的突出优势体现在可充分利用太阳能、地热、余热、废热等丰富的低品位热源,实现大规模低成本的分、浓缩^[5]。膜蒸馏运行过程中原料液中的难溶盐及其他大分子等将不可避免地在膜表面沉积,导致膜通量下降、膜表面润湿,不仅会使出水水质下降,甚至会在短时间内损坏膜组件,因此软化预处理非常必要^[8]。巩菲丽等^[9]采用石灰-纯碱法处理硬度高而碱度低的水,结果表明石灰-纯碱法处理运行稳定,对电导率影响较小,硬度去除效果较好且工艺简单,处理成本低。刘东等^[10]采用疏水性 PVDF 中空纤维膜对某石化废水经反渗透处理后的浓水进行 VMD 浓

缩处理,结果表明烧碱法或石灰-纯碱法都能够去除反渗透浓水中硬度组分,石灰-纯碱法工艺相对复杂,但成本较低。前人关于膜蒸馏处理的研究多以海水或苦咸水为对象,在高矿化度矿井水领域的试验研究则由本研究团队较早提出,为高矿化度矿井水短流程高倍率浓缩新途径提供了技术支撑。在软化处理的基础上,采用疏水性 PVDF 中空纤维膜,对 VMD 处理高矿化度矿井水技术进行了试验研究,着重探讨了热料液温度、热侧流量、冷侧真空度等操作条件对 VMD 过程的影响;详细分析了 VMD 浓缩过程中膜性能的变化;初步考察了 PVDF 膜性能在高矿化度矿井水处理中的稳定性。旨在通过本研究为工业应用提供借鉴,为高矿化度矿井水处理提供更加有效的技术选择。

1 矿井水处理试验材料与方法

1.1 试验装置

图 1 为本试验采用的 VMD 装置示意图,由上海某公司根据要求研制加工而成。主要包括热侧、冷侧回路以及 PVDF 中空纤维膜组件。其中热侧主要包括加热水箱、循环泵、电导率在线监测系统、流量计、温度计、常压表及控制阀等;冷侧主要由换热器、

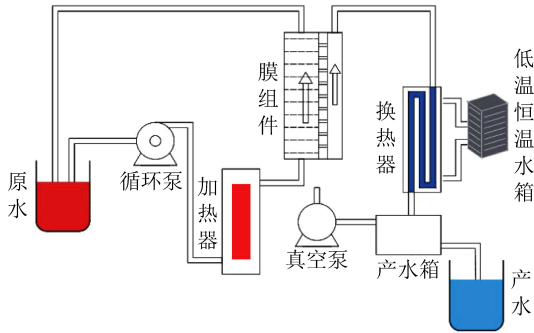


图 1 真空膜蒸馏装置示意
Fig.1 Schematic of vacuum membrane distillation device

低温恒温水箱、真空泵、产水箱、负压表及控制部件组成。高矿化度矿井水在中空纤维膜孔内发生热量和质量的传递,透过膜孔的蒸汽在冷凝系统中冷凝,并通过双阀控制实现在线收集,产水箱与电子天平相连接,得以连续测量产水量。

试验过程中,先将 8 L 软化后的矿井水一次性加至原水箱,换热系统进、出口分别与低温恒温槽连接,保证冷却温度满足要求。将矿井水加热至预先设定的温度,通过液体流量计将热侧流量调整到设

定值。当膜组件的进出口温度达到设定值,打开真空泵使冷侧的真空度符合设定范围。系统稳定运行后通过电子天平观察产水量,在线监测原水箱浓水的电导率。

1.2 试验水质及膜组件

试验用水取自西部某煤矿矿井水地面处理站超滤后矿井水,主要水质指标见表 1。总硬度(Ca 和 Mg 硬度,以 CaCO₃计)约为 1 322 mg/L,属于典型的高矿化度高硬度矿井水。

表 1 试验用水主要水质指标

Table 1 Main water quality indicators of experimental water

| 指标 | 水中离子质量浓度/(mg·L ⁻¹) | | | | | | 质量浓度/(mg·L ⁻¹) | | | | 电导率 /(μs·cm ⁻¹) | pH |
|----|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------|------|------|--------------------------------|-----|
| | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | TDS | COD _{cr} | 石油 | 氨氮 | | |
| 数值 | 1 955 | 169 | 216 | 1 888 | 1 880 | 405 | 6 380 | 21 | 0.85 | 0.11 | 9 320 | 7.8 |

采用的 PVDF 中空纤维膜组件呈圆柱形,有效长度 20 cm,有效膜面积约 0.04 m²;PVDF 膜丝内径 0.85 mm,壁厚 0.15 mm,孔径 0.16 μm,接触角 96.3°,孔隙率 85%。

1.3 试验方案

试验包括 3 部分:① 矿井水药剂软化试验,采用石灰-纯碱法;② 考察主要操作条件对 VMD 膜性能的影响,同时探究 VMD 浓缩过程中膜性能的变化;③ 考察 VMD 长期运行膜性能的稳定性。

药剂软化投加量确定试验在 600 mL 烧杯中进行,搅拌 15 min,静置 6 h,取上清液测量其总硬度。在软化矿井水的基础上,采用正交试验考察热料液温度、热侧流量、冷侧真空度等操作条件对 VMD 膜性能的影响,正交试验方案见表 2,共计 16 组,每组运行 6 h。VMD 长期运行试验持续约 170 h,固定操作条件和膜组件,间歇式运行,连续 10 h 运行 1 组,共计 17 组,每组试验结束后放空原水箱里的浓水,添加 8 L 矿井水。试验过程中对膜组件进行了 3 次物理清洗和干燥,出于充分利用 VMD 装置自带动力系统的考虑,通过 VMD 装置的热侧循环系统,在不升温的工况下逆流循环自来水 30 min,对膜组件进行在线清洗;然后再将膜组件放至烘箱(50 ℃)干燥 30 min。

1.4 分析方法

产水量和浓水电导率分别通过 VMD 装置自带的电子天平和电导率探头(SIN-TDS210)在线监测;产水电导率由便携式电导率仪(DZS-708A)测量;采用能量色散谱仪(HORIBA EX250)进行真空纤维膜丝的膜污染元素分析;水中离子含量通过离子色谱仪(EP-600)检测。通过式(1)和式(2)分别计算

膜通量 J 和脱盐率 P :

$$J = \frac{Q}{St}$$
(1)

式中, Q 为产水总质量,kg; S 为膜的有效面积,m²; t 为测试时间,h。

$$P = \frac{\delta_0 - \delta_t}{\delta_0} \times 100\%$$
(2)

式中, δ_0 为初始时原料液的电导率,μS/cm; δ_t 为 t 时刻产水电导率,μS/cm。

2 结果与讨论

2.1 药剂软化投加量确定

图 2 所示为采用石灰-纯碱法软化高矿化度矿井水时不同投加量对应的软化效果,图中总硬度以 CaCO₃质量浓度计,钙、镁硬度分别以 Ca²⁺、Mg²⁺质量浓度计。

首先考虑 CaO 投加量对矿井水软化效果的影响,结果如图 2a 所示。当 CaO 投加质量浓度低于 400 mg/L 时,总硬度、钙硬度和镁硬度均随 CaO 投加质量浓度的增加而降低。当 CaO 投加质量浓度高于 400 mg/L 后,钙硬度随着 CaO 投加质量浓度的增加而显著提高,镁硬度刚开始随着 CaO 投加质量浓度的增加继续降低,CaO 投加质量浓度达到 600 mg/L 后趋于稳定;总硬度随着 CaO 投加质量浓度的增加缓慢提高。分析得出投加 CaO 的作用体现在 2 方面:① 去除碳酸盐硬度,主要在其质量浓度 400 mg/L 以内完成;② 尽可能将镁硬度转化成钙硬度,主要在其质量浓度 600 mg/L 以内完成^[11]。出于最终总硬度去除率的考虑,将 CaO 投加量选为 600 mg/L,此时镁硬度去除率约为 75%,需加入一

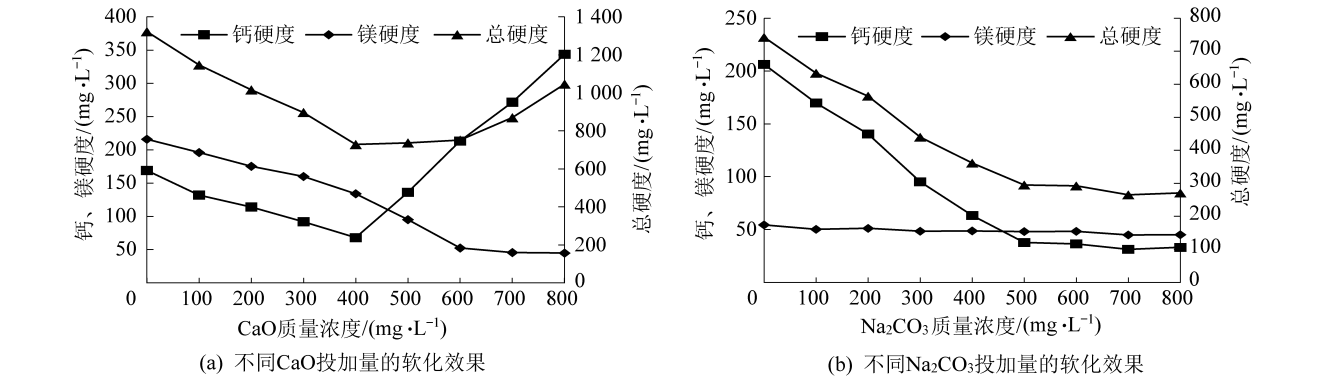


图 2 石灰-纯碱法不同投加量的软化效果

Fig.2 Softening effect with different dosage of CaO-Na₂CO₃

定量的 Na₂CO₃重点去除钙硬度。

在 CaO 投加质量浓度为 600 mg/L 的基础上加入 Na₂CO₃,考察 Na₂CO₃投加量对软化效果的影响,结果如图 2b 所示。随着 Na₂CO₃投加量的增加,钙硬度及总硬度迅速降低,镁硬度无显著变化。当 Na₂CO₃投加质量浓度为 500 mg/L 时,钙硬度和总硬度开始趋于稳定,此时钙、镁硬度分别约为 37.8 和 48.1 mg/L,总硬度去除率约为 77.7%。至此,确定药剂投加量为:CaO 质量浓度 600 mg/L,Na₂CO₃质量浓度 500 mg/L。根据此对进入 VMD 装置的矿井水进行软化处理。

2.2 操作条件对膜蒸馏性能的影响

每个操作条件设置 4 个水平,分别为 A 热料液温度:60、65、70、75 ℃;B 热侧流量:1.0、1.5、2.0、2.5 L/min;C 冷侧真空度:30、50、70、90 kPa,正交试验各组的操作条件及其所获得的平均膜通量和脱盐率见表 2。

由表 2 可以看出,16 组试验中膜通量的差异非常明显,最大值约为最小值的 40 倍,而脱盐率则变化不大,均在 99.8% 以上。颜学升等^[12]考察了 PVDF 膜用于真空膜蒸馏淡化盐水的试验效果,盐分截留率约为 99.8%,脱盐率与本试验的结果相近。

根据表 2 所列的膜通量求出各因素的 r 和 R 值,其中 r 为因素某一水平的平均值, R 为极差,极差 R 越大的因素对评价指标的影响程度越大。因素 A、B、C 对 VMD 膜通量的影响重要性见表 3,由于 $R_C > R_A > R_B$,可以得出各因素对膜通量的影响重要性由强到弱依次为冷侧真空度、热料液温度、热侧流量。正交极差分析中, r 值越大越好,故可以判断膜通量的最优组合为 A₄B₁C₄,即温度 75 ℃、流量 1 L/min、真空度 90 kPa。

膜蒸馏是一个热传递过程,随着热料液温度升高,热侧水蒸气分压增大,增加了膜两侧的传质驱动

表 2 参数影响正交试验方案及结果

| Table 2 Plan and results of orthogonal experiment | | | | | |
|---|-------|-------------------------------|----------|--|--------|
| 序号 | 温度 /℃ | 流量 / (L · min ⁻¹) | 真空度 /kPa | 膜通量 / (kg · (m ² · h) ⁻¹) | 脱盐率 /% |
| 1 | 60 | 1.0 | 30 | 0.32 | 99.85 |
| 2 | 60 | 1.5 | 50 | 0.77 | 99.92 |
| 3 | 60 | 2.0 | 70 | 1.33 | 99.94 |
| 4 | 60 | 2.5 | 90 | 2.99 | 99.92 |
| 5 | 65 | 1.0 | 50 | 0.41 | 99.88 |
| 6 | 65 | 1.5 | 70 | 2.16 | 99.93 |
| 7 | 65 | 2.0 | 90 | 8.80 | 99.92 |
| 8 | 65 | 2.5 | 30 | 0.43 | 99.83 |
| 9 | 70 | 1.0 | 70 | 4.01 | 99.94 |
| 10 | 70 | 1.5 | 90 | 9.14 | 99.93 |
| 11 | 70 | 2.0 | 30 | 0.52 | 99.81 |
| 12 | 70 | 2.5 | 50 | 1.06 | 99.91 |
| 13 | 75 | 1.0 | 90 | 12.92 | 99.94 |
| 14 | 75 | 1.5 | 30 | 0.88 | 99.86 |
| 15 | 75 | 2.0 | 50 | 1.13 | 99.93 |
| 16 | 75 | 2.5 | 70 | 8.51 | 99.92 |

表 3 各因素对膜通量的影响情况

| Table 3 Influence of various factors on membrane flux | | | |
|---|------|-----------------------------|---------|
| 参数 | 温度/℃ | 流量/(L · min ⁻¹) | 真空度/kPa |
| r_1 | 1.35 | 4.41 | 0.54 |
| r_2 | 2.95 | 3.24 | 0.83 |
| r_3 | 3.69 | 2.95 | 4.01 |
| r_4 | 5.85 | 3.24 | 8.46 |
| R | 4.50 | 1.46 | 7.92 |

力,通量因此而增大^[13]。但考虑到能耗和膜材料耐热性的限制,热料液温度需控制在一定范围内。李玖明等^[14]指出在不曝气的情况下,热料液温度超过

75 ℃ 产水通量趋于稳定,原因是膜丝吸收水蒸气质量的峰值是一定的。热侧流量的升高能够改变膜表面液体流动状态,增大传热传质系数,提高膜通量;但当超过一定值后,膜通量会有一定程度下降,原因可能是流量过大,热交换产生的蒸汽未及时冷却就已被热侧带走^[15]。VMD 的驱动力是跨膜压差,当冷侧真空度提高时,水的分压梯度上升,增强了驱动力,故膜通量得以提高^[16]。考虑到持续过高的冷侧真空度会导致膜孔堵塞与润湿,实际运行中除了考虑膜通量的需求,仍需根据膜孔径与其疏水性来选择适合的冷侧真空度。本试验之结果符合理论分析和前人研究结论。

2.3 浓缩过程膜性能

保持热料液温度 75 ℃、热侧流量 1.0 L/min、冷侧真空度 90 kPa,对软化处理后的矿井水进行 VMD

浓缩试验,原矿井水体积为 8 L。浓缩过程中膜通量、浓缩倍数、浓水及产水电导率随时间的变化如图 3 所示,图中膜通量和产水电导率为前 1 h 内的平均值。

由图 3a 可知,随着浓缩试验的进行膜通量逐渐降低,持续 13 h 后矿井水浓缩至初始浓度的约 5 倍时,膜通量从 13.4 kg/(m²·h)降至 10.9 kg/(m²·h);随后膜通量降低幅度加快,最终矿井水被浓缩至初始浓度的约 14.5 倍时,膜通量降至 4.6 kg/(m²·h)。由膜通量变化曲线的斜率初步判断以膜通量为主要考核指标时,最佳浓缩倍数为 5 倍。浓缩初期膜通量缓慢降低的原因是浓水溶液浓度增大,导致水蒸气压分压下降,降低了传质驱动力^[17];而浓缩后期膜通量迅速下降的主要原因则是由于浓差极化效应增加,造成膜表面泥饼沉积,在膜表面形成一层致密的膜垢^[18]。

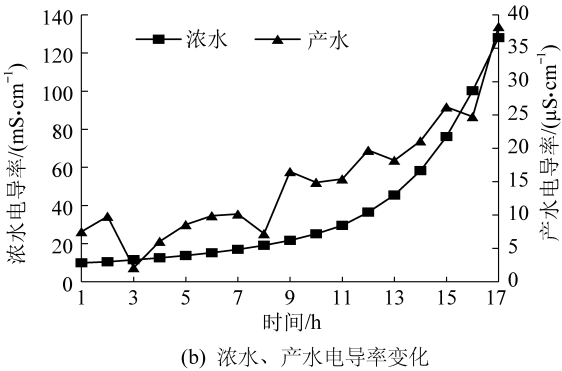
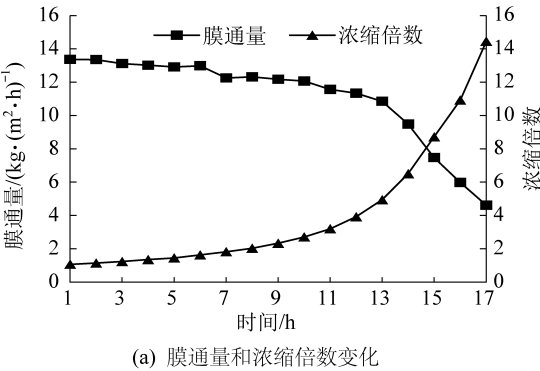


图 3 浓缩过程膜通量、浓缩倍数、浓水及产水电导率的变化

Fig.3 Variation of flux, concentration times, conductivity of concentrated and produced water during concentration process

由图 3b 可知,随着浓缩过程的进行,浓水电导率显著提高,17 h 后浓缩倍数约为 14.5,浓水的电导率上升至 128 mS/cm。而在此浓缩过程中,产水电导率整体看虽有小幅上升,但均不高于 40 μS/cm。可以看出,试验中浓缩倍数对产水水质的影响较小,即使浓水电导率高于 100 mS/cm 时,VMD 也能稳定地运行且产水电导率低于 40 μS/cm。同样也初步说明试验所用的 PVDF 中空纤维膜在对高矿化度矿井水的 VMD 处理过程中具有较好的稳定性。

2.4 膜蒸馏长期运行性能

维持热料液温度 75 ℃、热侧流量 1.0 L/min、冷侧真空度 90 kPa,考察 VMD 装置长期运行性能,膜通量和产水电导率随时间的变化如图 4 所示,图中的数值均为前 10 h 的平均值,分别在第 60、110 和 150 小时对膜组件进行物理清洗干燥。试验结束后取出膜丝,进行膜污染分析。

由图 4 可知,VMD 长期运行过程中膜通量和产水电导率均有较明显的规律性变化。根据 3 次物理

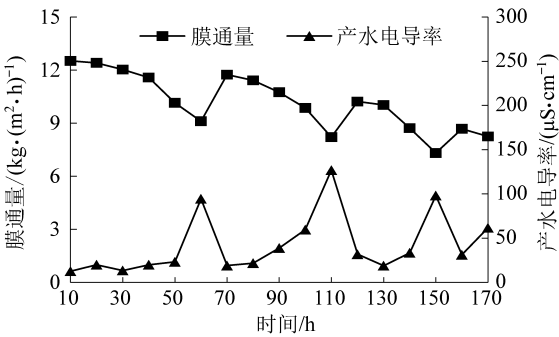


图 4 VMD 长期运行效果

Fig.4 Results graph of VMD long-term operation

清洗干燥将整个过程分为 4 个阶段:Ⅰ(前 60 h)、Ⅱ(第 60~110 小时)、Ⅲ(第 110~150 小时)、Ⅳ(第 150~170 小时)。初始膜通量为 12.52 kg/(m²·h),阶段Ⅰ~Ⅲ膜通量的降低幅度分别为 27.24%、30.07%、28.47%。3 次清洗干燥后的膜通量分别恢复至初始通量的 93.77%、81.63%、69.33%。各阶段产水电导率整体呈现先缓后急的上升趋势,每次物理清洗干燥能够较好地改善产水水质,但维持稳定

的时长呈现下降的趋势,以电导率 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 为限值,阶段 I ~ IV 分别维持了 50、30、30、10 h。数据分析表明,运行过程中产水的重量和水质稳定性呈现下降的趋势,单纯的物理清洗干燥可以恢复一部分通透及疏水性能,但持续使用效果会逐渐降低。

膜污染元素分析结果见表 4。与原膜相比,膜丝污染后的内表面 Ca、Mg 元素的重量百分比显著增加,推断内表面的结垢主要为钙、镁硬度;膜丝污染后的外表面 Na、Cl 元素质量分数显著增加,而 Ca、Mg 元素的变化甚微,证实运行过程发生润湿现象,很可能是由 NaCl 结晶导致。VMD 连续运行过程中,持续的料液蒸发和频繁的温度变化会引起过饱和条件,导致 NaCl 晶体成核,在膜外表面形成结晶^[19]。

表 4 膜污染元素质量分数

| 污染位置 | 污染元素质量分数/% | | |
|------|------------|--------|--------|
| | 原膜表面 | 污染后内表面 | 污染后外表面 |
| C | 46.47 | 37.55 | 37.76 |
| O | 4.64 | 18.14 | 9.40 |
| F | 48.34 | 5.72 | 31.03 |
| Na | 0 | 1.56 | 6.91 |
| Ca | 0 | 28.65 | 0 |
| Mg | 0 | 5.88 | 0.32 |
| S | 0.55 | 0.55 | 1.65 |
| Cl | 0 | 0.95 | 7.91 |

膜蒸馏过程的膜污染问题不可避免,同时疏水膜润湿问题也是主要由膜污染所致^[20]。试验采用的清洗方法速度快、费用低、影响小、步骤简单,但持续使用能力较弱,下一步需继续研究酸、碱及氧化性等化学清洗,在工业操作中物理、化学清洗交替进行,有效地恢复膜通量,维持产水水质的稳定。此外,还可通过表面超疏水改性、膜曝气预处理等手段来延缓疏水膜的润湿进程。

3 结 论

1)对于硬度高而碱度低的高矿化度矿井水,石灰-纯碱法可有效去除其硬度成分,CaO 和 Na₂CO₃ 的实际加药量需参照理论值通过试验依次确定,矿井水中硬度的去除率可达到 77%以上。

2)VMD 处理软化后的高矿化度矿井水,常规条件下对膜通量的影响重要性由强到弱依次为冷侧真空度、热料液温度、热侧流量,本试验得到的最优操作条件为热料液温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、热侧流量 1 L/min、冷侧

真空度 90 kPa。

3)维持最优操作条件,VMD 浓缩过程中,初始热料液 TDS 约为 6 000 mg/L 时,PVDF 膜通量约为 13.4 kg/(m² · h),浓缩至 5 倍时降至 10.9 kg/(m² · h),最终浓缩至 14.5 倍时降至 4.6 kg/(m² · h),整个过程脱盐率一直在 99.5%以上。即使浓水电导率高于 100 mS/cm 时,VMD 也能稳定运行且产水电导率低于 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

4)VMD 长期运行过程中,发生在膜丝内表面的膜污染问题会导致膜通量逐渐下降,污染结晶层主要为钙、镁硬度;由于 Na、Cl 元素由内向外渗漏导致的膜润湿问题会导致产水水质稳定性逐渐变差。单纯的物理清洗干燥可以恢复一部分通透及疏水性能,但持续使用效果会逐渐降低,工业操作中可充分考虑物理、化学清洗交替进行。

参考文献 (References) :

[1] 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.

[2] 李福勤,赵桂峰,朱云浩,等.高矿化度矿井水零排放工艺研究[J].煤炭科学技术,2018,46(9):81-86.
LI Fuqin, ZHAO Guifeng, ZHU Yunhao, et al. Research on zero discharge process of highly-mineralized mine water[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 81-86.

[3] 蔡美峰,吴允权,李 鹏,等.宁夏地区煤炭资源绿色开发现状与思路[J].工程科学学报,2022,44(1):1-10.
CAI Meifeng, WU Yunquan, LI Peng, et al. Present situation and ideas of green development of coal resources in Ningxia[J]. Chinese Journal of Engineering, 2022, 44(1): 1-10.

[4] 顾大钊,李井峰,曹志国,等.我国煤矿矿井水保护利用发展战略与工程科技[J].煤炭学报,2021,46(10):3079-3089.
GU Dazhao, LI Jingfeng, CAO Zhiguo, et al. Technology and engineering development strategy of water protection and utilization of coal mine in China[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(10): 3079-3089.

[5] 卞 伟,李井峰,顾大钊,等.西部矿区高矿化度矿井水膜蒸馏处理技术[J].煤炭科学技术,2022,50(3):295-300.
BIAN Wei, LI Jingfeng, GU Dazhao, et al. Technology of membrane distillation treatment for highly-mineralized mine water in western mining area[J]. Coal Science and Technology. 2022, 50(3): 295-300.

[6] ALKLAIBI A M, LIOR N. Membrane-distillation desalination: status and potential[J]. Desalination, 2005, 171(2): 111-131.

[7] 游文婷,许振良,徐文婷.真空膜蒸馏法处理高浓度 Na₂SO₄ 和 CaCl₂ 废水[J].膜科学与技术,2013,33(1):92-95,115.
YOU Wenting, XU Zhenliang, XU Wenting. Treatment of high-

- concentration Na_2SO_4 and CaCl_2 wastewater by vacuum membrane distillation[J]. *Membrane Science and Technology*, 2013, 33(1): 92-95, 115.
- [8] 徐义明,何清风,黄晶晶,等.反渗透浓水预处理对气隙式膜蒸馏性能的影响[J].*膜科学与技术*, 2014, 34(3): 86-91.
XU Yiming, HE Qingfeng, HUANG Jingjing, *et al.* Influence of pretreatment of reverse osmosis concentrate on performance of air gap membrane distillation process [J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(3): 86-91.
- [9] 巩菲丽,王艳秋,单明军,等.石灰软化法处理反渗透浓盐水中硬度的研究[J].*环境科学与技术*, 2014, 37(6): 154-157.
GONG Feili, WANG Yanqiu, SHAN Mingjun, *et al.* Study on dealing with the hardness of the concentrated brine after reverse osmosis by lime softening process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(6): 154-157.
- [10] 刘东,武春瑞,吕晓龙.反渗透浓水除硬方法及其对减压膜蒸馏过程的影响[J].*工业水处理*, 2010, 30(5): 23-26.
LIU Dong, WU Chunrui, LYU Xiaolong. Hardness removal of reverse osmosis drained wastewater and its effect on vacuum membrane distillation process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(5): 23-26.
- [11] 田磊,武思拓,马红鹏.化学混凝去除煤气化灰水结垢离子研究[J].*工业水处理*, 2019, 39(1): 65-68.
TIAN Lei, WU Situo, MA Hongpeng. Research on the removal of scaling ions from coal gasification ash water by chemical coagulation process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(1): 65-68.
- [12] 颜学升,王彩云.PVDF膜用于真空膜蒸馏淡化盐水的试验研究[J].*成都大学学报*, 2017, 36(2): 221-224.
YAN Xuesheng, WANG Caiyun. Experimental study on vacuum membrane distillation based on brine desalination by PVDF [J]. *Journal of Chengdu University*, 2017, 36(2): 221-224.
- [13] PANGARKAR B L, PARJANE S B, ABHANG R M, *et al.* The heat and mass transfer phenomena in vacuum membrane distillation for desalination [J]. *International Journal of Chemical and Biolog Engineering*, 2010, 3(1): 33-38.
- [14] 李玖明,朱海霖,郭玉海,等.真空膜蒸馏处理垃圾渗沥液反渗透浓水的研究[J].*水处理技术*, 2013, 39(7): 89-95.
LI Jiuming, ZHU Hailin, GUO Yuhai, *et al.* Study on treatment of waste leachate reverse osmosis brine by vacuum membrane distillation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(7): 89-95.
- [15] 邓晨辉,朱盈喜,张鸿,等.高盐分低放射性废水膜蒸馏处理技术研究[J].*水处理技术*, 2018, 44(11): 76-79.
DENG Chenhui, ZHU Yingxi, ZHANG Hong, *et al.* Research on high salinity-low radioactive wastewater treatment by membrane distillation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(11): 76-79.
- [16] XING Y, QI C, FENG H, *et al.* Performance study of a pilot-scale multi-effect vacuum membrane distillation desalination plant [J]. *Desalination*, 2017, 403: 199-207.
- [17] 王平,秦英杰,刘晶,等.多效膜蒸馏技术用于深度浓缩多种无机盐水溶液[J].*膜科学与技术*, 2014, 34(4): 39-44.
WANG Ping, QIN Yingjie, LIU Jing, *et al.* Deep concentration of various aqueous solutions of inorganic salts by using multiple-effect membrane distillation [J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(4): 39-44.
- [18] 吕晓龙.膜蒸馏过程探讨[J].*膜科学与技术*, 2010, 30(3): 1-10.
LYU Xiaolong. Discuss about membrane distillation [J]. *Membrane Science and Technology*, 2010, 30(3): 1-10.
- [19] 任鹏飞,杨永强,张新妙.膜蒸馏过程中污染的形成与防治研究进展[J].*现代化工*, 2017, 37(5): 48-51
REN Pengfei, YANG Yongqiang, ZHANG Xinmiao. Formation of fouling in membrane distillation process and research progress on resisting fouling [J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(5): 48-51.
- [20] 吕晓龙.疏水膜的污染、润湿与干燥探讨[J].*膜科学与技术*, 2020, 40(1): 196-203.
LYU Xiaolong. Discussions on pollution, wetting and drying of hydrophobic membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(1): 196-203.