

高矿化度矿井水处理工艺概述

——以淮南矿区为例

康 耀

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2021年10月20日; 录用日期: 2021年11月23日; 发布日期: 2021年11月30日

摘 要

为了解淮南矿区高矿化度矿井水的处理现状, 探讨了高矿化度矿井水的一般处理工艺流程, 可分为四个阶段: 预处理、深度处理、浓缩处理、蒸发结晶。预处理的目的是去除悬浮物及一些胶体物质, 深度处理和浓缩处理两个阶段主要通过膜处理技术使高矿化度矿井水中的溶解盐含量大幅度降低, 产水可回用于生产生活, 最后采用蒸发结晶的方法去除被截留的浓水中的水分, 从而制取无机盐实现资源化。目前淮南矿区高矿化度矿井水处理工艺主要为: 一级净化 + 叠片过滤 + 超滤 + 反渗透。有学者分别提出采用反渗透和电吸附除盐技术处理淮南矿区高矿化度矿井水, 这两种工艺都使处理后的高矿化度矿井水得到充分利用。

关键词

淮南矿区, 高矿化度矿井水, 水质, 处理工艺

Summary of High Salinity Mine Water Treatment Technology

—Taking Huainan Mining Area as an Example

Yao Kang

College of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Oct. 20th, 2021; accepted: Nov. 23rd, 2021; published: Nov. 30th, 2021

Abstract

In order to understand the treatment status of high salinity mine water in Huainan mining area, the general treatment process of high salinity mine water is discussed, it is roughly divided into

four stages: pretreatment, advanced treatment, concentration treatment and evaporative crystallization. The purpose of pretreatment is to remove suspended solids and some colloidal substances, In the two stages of advanced treatment and concentration treatment, the dissolved salt content in high salinity mine water is greatly reduced through membrane treatment technology. The produced water can be reused for production and life. Finally, the water in the intercepted concentrated water is removed by evaporation crystallization, so as to prepare inorganic salt and realize resource utilization. At present, the treatment process of high salinity mine water in Huainan mining area is mainly: primary purification + laminated filtration + ultrafiltration + reverse osmosis. Some scholars have proposed to use reverse osmosis and electro adsorption desalination technology to treat high salinity mine water in Huainan mining area. These two processes make full use of the treated high salinity mine water.

Keywords

Huainan Mining Area, High Salinity Mine Water, Water Quality, Treatment Process

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高矿化度矿井水是指无机盐总含量大于 1000 mg/L 的矿井水，且大多呈中性或偏碱性。高矿化度矿井水一般为苦咸味，当水体中含有较多的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} 时，其呈现为苦涩味；而当水体中含有较多的 Na^+ 与 Cl^- 时，其呈现为咸味。我国高矿化度矿井水占矿井水总量的 30%，而在西北地区这一数值超过了 50%，严重阻碍了西北地区煤矿行业的发展[1]。由于西部地区没有足够的水体接纳煤矿开采过程中产生的高矿化度矿井水，并且矿井水外排会对当地的生态环境造成一定的危害，所以政府要求高矿化度矿井水零排放，需要采取一些处理工艺来实现高矿化度矿井水的无害化和资源化。程学丰等[2]对淮南矿区矿井水进行水样分析后得出的结果是：矿井水受到了岩屑和无机煤粉的污染，其中含有腐木、粪便等有机质以及少量机油，这类矿井水矿化度比较高且含有微量的有机污染物，但是水污染程度较轻且没有毒性。高矿化度矿井水在全国范围内分布比较广泛，不同地区的矿井水成分含量差异较大，因此要做到因地制宜，亟需经济高效的处理方法来解决目前行业内的难题。

国内一些学者也致力于研发高矿化度矿井水的处理技术，争取实现矿井水零排放。针对煤矿高矿化度矿井水零排放工程处理难度大、成本高且投资费用高的难题，中煤科工集团杭州环保研究院[3]首次对高盐矿井水水质类型进行了分类，研发了适度分布协同预处理、多级耦合膜浓缩和多组分盐结晶等关键技术，形成了不同类型水质的工艺流程和成套设备，其研究成果已在鄂尔多斯营盘壕煤矿和兖州煤业济宁三号煤矿进行了工程示范。我国神东矿区某煤矿矿井水矿化度为 7000 mg/L，方惠明等[4]提出“混凝 + 纳米纤维膜过滤 + 反渗透 + 膜蒸馏”多种膜处理组合工艺。预处理阶段利用纳米纤维膜过滤有效去除矿井水中含有的悬浮物，然后出水经过反渗透装置净化，将淡水用作煤电厂的锅炉用水，膜蒸馏反应器则继续浓缩被截留水，当浓水中的含盐量达到阈值时则会自动流入结晶池，结晶后收集的纯水可以回用于生产生活。我国西部地区高矿化度矿井水的处理工艺体系较为成熟，孕育而出了多种组合工艺，一般矿井水零排放处理工艺流程都经历了预处理、深度处理、浓缩处理、蒸发结晶这四个阶段，但蒸发结晶作为非必要单元在部分地区应用较少。相较于西部矿区，淮南矿区高矿化度矿井水的含盐量并不高，但由于高矿化度矿井水对环境的直接危害，因此采用相应后续工艺对其进行处理则显得十分必要。

2. 高矿化度矿井水处理工艺流程

2.1. 预处理工艺

高矿化度矿井水在预处理阶段主要是去除其含有的悬浮物和硬度离子，降低对后续膜处理工艺的不良影响，主要有混凝沉淀过滤消毒四个阶段，具体的净化过程为：矿井水→调节池→提升泵→反应沉淀池(或澄清池)→过滤→消毒→后续工艺[5] [6] [7]。矿井水中的悬浮物在混凝剂的作用下凝聚成团而成长为更大的絮体，在沉淀池中由于重力作用而汇聚在底部，进一步过滤降低待处理矿井水中的悬浮物，最后消毒起到杀灭微生物的作用，从而避免微生物对膜的污染堵塞问题。随着技术的创新，一些新工艺得到开发应用。王晓雷[8]提出了矿井水“旋流分离 + 膜处理 + 旋流澄清”的预处理新工艺，先通过旋流分离大颗粒物，再利用陶瓷膜过滤矿井水中的悬浮物，最后在澄清装置中加入药剂絮凝沉淀。相比于传统的混凝沉淀技术，此工艺不仅对悬浮物有较好的处理效果，而且成本较低，药剂用量大大减少。

除此之外，由于高矿化度矿井水中含有一定量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，通常需要在预处理阶段增加软化工艺来降低钙镁离子的含量，便于后续的处理。常用的处理方法有药剂软化法和离子交换法。药剂软化法是将碳酸钠和石灰投加到矿井水中，通过化学反应使镁离子与氢氧根离子结合生成氢氧化镁沉淀，钙离子与碳酸根离子结合生成碳酸钙沉淀。药剂软化法主要用于硬度高，但是碱度低的水体，一般情况下要同时投加石灰和纯碱以达到软化的最佳效果[9]。离子交换法是利用离子交换树脂上的 Na^+ 将矿井水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 置换，从而使得水中的钙镁离子浓度降低而达到软化目的。通常用 8%~10% 氯化钠溶液使树脂再生，即通过 Na^+ 将树脂内吸附的钙镁离子重新置换出来[10]。这种方法的原理本质上是一种比较特殊的吸附过程，但包含了上述阳离子之间的交换。离子交换法对钙镁离子的去除效率高，但由于高矿化度矿井水物理化学性质较为复杂，因此在采用离子交换法时要考量高价金属离子、其它溶解盐类以及 pH 等因素的影响，避免污染或损坏离子交换树脂[11]。

2.2. 深度处理工艺

深度处理阶段是为了去除高矿化度矿井水中的无机盐，深度处理工艺产生的淡水一般能达到回用标准，而浓水需运用后续的浓缩工艺进一步处理。当前深度处理工艺的常用方法有反渗透法、电渗析法、纳滤、电吸附法等[4]。

其中反渗透法、电渗析法与纳滤都属于膜分离法，基本原理是用半透膜将溶液隔开，这种膜只允许一侧溶液中的某种溶质或溶剂通过，在作用力的驱使下实现了溶质的分离。当反渗透膜结垢时会影响系统的稳定运行，应通过投加适量的阻垢剂来防止膜结垢的问题，同时可以延长反渗透膜的使用寿命并保证出水水质[12]。肖艳等[13]处理黄陵一号煤矿矿井水时采用超滤—反渗透双膜法，该法水质改善显著，已经取得了实际成效。处理前矿井水的平均电导率高达 $7530 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 SO_4^{2-} 平均浓度为 $1716 \text{ mg}/\text{L}$ ，但是出水的平均电导率降到 $58.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 SO_4^{2-} 平均浓度降为 $3.2 \text{ mg}/\text{L}$ ，该组合工艺对无机盐离子的去除率均大于 97.5%，且具有出水水质稳定、能量损耗较低、设备不占用空间、自动化程度高等优点。电渗析法是在电场力的作用下利用阴阳离子交换膜的选择透过性将高矿化度矿井水中的阴阳离子分离，分别形成脱盐淡化矿井水和浓缩盐水[14]，而电渗析耦合反渗透(ED-RO)技术处理高盐矿井水在占地、投资和能耗等方面都具有明显优势，出水水质优良[15]。纳滤膜的孔径介于反渗透膜和超滤膜之间，其常用于反渗透的前处理或分盐操作。由于纳滤膜的荷电效应，其对水溶液中不同价态离子具有选择透过性，表现为二价和多价离子的截留率较高，一价离子的截留率较低[16]。

电吸附除盐是在接通电源后，通过原水在正负极之间流动，水里的阴阳离子由于电荷异性相吸的作用，将分别迁移到与其带相反电荷的电极，并随之被吸附在相应电极的表面，从而使无机盐离子不断地

富集,实现高矿化度矿井水的除盐过程[17]。将两极短接后,被吸附的阴阳离子会从电极表面解吸,电极再生后可以多次利用。电吸附法投资和运行成本低,操作简便,但除盐效率低,一般为60%~75%,且再生时间长。邵晨钟等[18]设计并运行了一种处理高悬浮物、高矿化度矿井水的工艺路线,首先运用混凝沉淀过滤工艺来处理悬浮物,而在除盐方面则结合了电吸附法,除盐后的淡水水质满足电厂循环冷却水水质标准,所以可作为冷却水使用。高矿化度矿井水常见深度处理工艺的优缺点及其比较见表1。

Table 1. Advantages and disadvantages of common advanced treatment processes for high salinity mine water and their comparison

表 1. 高矿化度矿井水常见深度处理工艺的优缺点及其比较

分离工艺	作用力	优点	缺点
反渗透法	压力	除盐效率高,淡水回收率较高	能耗高,对进水水质有要求
电渗析法	电场力	处理效果好,操作简便	能耗大,无法去除有机物与细菌
电吸附法	电场力	不结垢,操作简单,投资和运行成本低	除盐效率较低,电极再生时间长
纳滤	压力	无相变,常温操作,能分离一价离子和二价离子	脱盐效率较低

2.3. 浓缩处理工艺

高矿化度矿井水经过深度处理后的浓水还需进一步浓缩,以减少蒸发时需要处理的水量,节约投资和运行成本,同时使矿井水中无机盐的浓缩倍数明显增加。目前市面上用于二次浓缩的反渗透技术有海水反渗透(SWRO)、高效反渗透(HERO)、碟管式反渗透(DTRO)等[19]。

SWRO 工艺大致为高矿化度矿井水在处理掉悬浮物及有害物质后,通过高压泵加压进入反渗透除盐设备,产生的淡水进入后处理设备,最终可作为不同用途的生活与生产用水,而浓盐水则从除盐设备排出。反渗透的能耗主要是浓缩过程中所需的高强度压力。该工艺反渗透膜组件有两种常见的结构形式,分别是中空纤维膜和螺旋卷式膜[20]。SWRO 工艺没有相的变化,能耗较低,工程投资和运行成本较低,占地面积较小。但是此工艺对进水水质要求比较严格,并且反渗透膜需要定期更换。

HERO 工艺包括三个基本步骤:去除水体中的悬浮物与硬度;运用除碳器去除溶解的二氧化碳;通过调节 pH 值使反渗透装置在高 pH 条件下运行。HERO 工艺的产水回收率高达 95%,且运行和投资费用比常规反渗透工艺更低。此工艺在预处理过程中即清除可能造成结垢的物质,并允许矿井水中携带有少量的油脂[21]。除此之外,高效反渗透工艺能够处理含硅量高的水,在高 pH 条件下运行有效地避免了微生物和有机物对膜的污染。

DTRO 工艺是利用反渗透脱盐的原理来继续浓缩高矿化度矿井水,它的膜组件结构特点与常规膜组件有所区别,最早主要用来浓缩处理难度更大的垃圾渗滤液。该工艺的流道有特殊设计,可以明显提高膜表面进水的错流速度以减轻膜污染和降低浓差极化,特殊的膜组件与高压外壳组装在一起能够承受非常高的物理压力[22]。但这种工艺存在的问题是膜的使用寿命短,容易发生堵塞且回收率比较低,所以对于高矿化度矿井水浓缩的实际应用较少。

浓缩处理技术是矿井水零排放的重点和难点,可供选择的组合工艺较多,常采用多种工艺组合的方式浓缩处理矿井水,但是大多停留在理论阶段,主要技术难题是研发经济高效的防结垢预处理技术和高倍浓缩技术[23]。

2.4. 蒸发结晶工艺

高矿化度矿井水经二次浓缩后的浓盐水依然含有一部分水分,因此需要通过蒸发结晶进行盐分离

来达到零排放目的。浓盐水经纳滤分盐后以单质盐的形式被分离出来,通过蒸发结晶后得到品质较好的固态盐分,而一部分混合盐则需外运处置。目前国内广泛采用的蒸发结晶工艺有机械压汽蒸发工艺(MVR)和多效蒸发工艺(MEE) [24]。但是为得到质量较高的结晶盐、减少混盐的产生量,也常采用热法+冷冻结晶结合技术,即先高温蒸发结晶得到 NaCl 结晶盐,再对剩余的母液进行冷冻结晶得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,最终的产品盐都能达到工业用盐标准[25]。

MVR 工艺首先通过离心式蒸汽压缩机压缩二次蒸汽,使蒸汽温度提升十几摄氏度以上,并将其作为工艺的蒸发热源。在设备启动过程中需要提供生蒸汽,而电能则是设备正常运行后的主要动力。MEE 工艺是用多个蒸发器连接起来,前一级蒸发器产生的二次蒸汽作为后一级蒸发器的加热热源[26]。这种工艺操作稳定可靠且盐水分离效果好。相较于 MEE, MVR 的优点是耗能低、占地面积小、运行成本低,但缺点是设备造价更高[27]。

3. 淮南矿区矿井水处理工艺概述

目前淮南矿区高矿化度矿井水处理工艺流程为:一级净化→叠片过滤→超滤→反渗透。矿井水通过泵进入调节池,并调节水质与水量使煤泥沉降在底部。矿井水再由泵进入混合器,并与投加的混凝剂和助凝剂充分混合,然后在沉淀池中泥水分离。系统产生的污泥定时输送至煤泥池,浓缩后进入压滤间处理,上清液则流入叠片过滤器,拦截掉剩余的固体颗粒,最后经超滤去除水中有机物、凝胶等物质,防止后续深度处理工艺的膜堵塞问题。通过此工艺,矿井水中的悬浮物含量明显降低,出水中只含有一定量的溶解盐。预处理工艺在运行过程中安全可靠,当一级净化系统因为水负荷过高导致过滤效果变差时,超滤的操作压力升高,但仍可以保证系统的稳定运行和优良的出水水质。而在深度处理阶段则利用反渗透膜淡化除盐,最后出水的溶解盐含量极低,满足煤矿生活饮用水和制取软化水的要求。淮南矿区矿井水主要停留在预处理和深度处理阶段,反渗透产生的浓水中依然含有大量的无机盐离子,矿化度很高,而后续的处理工艺运用较少。为了实现无机盐的回收利用,需要结合当地矿井水的水质特点来制定经济高效的处理工艺路线。

谢桥煤矿矿井水处理厂在预处理后将管式聚酰胺复合膜作为反渗透膜处理高矿化度矿井水,处理后的淡水可作为生活饮用水,浓水则作为选煤厂的生产用水和矸石山冲扩堆用水。这种工艺使得矿井水利用率明显提高,充分回用水资源,并且通过一级二段反渗透系统,具备脱盐率高、处理水量大、化学稳定性良好等优点[28]。罗延歆[29]根据淮南矿区高悬浮物高矿化度的水质条件,通过比较分析反渗透和电吸附这两种除盐工艺,最终在预处理工艺的基础上增加了电吸附除盐工艺,通过清污分流与分质供水的原则和方法,结合电吸附技术提出淮南矿区高矿化度矿井水处理工艺,如图 1 所示。具体流程为矿井水经混凝沉淀后上清液可作为生产用水,其余处理水过滤后运用电吸附除盐技术分离出淡水和浓水,淡水消毒后进入蓄水池供用户使用,浓水则作为洗煤厂补充水来改善煤泥水沉降性能,或结合黄泥灌浆起到防火灭火的作用。

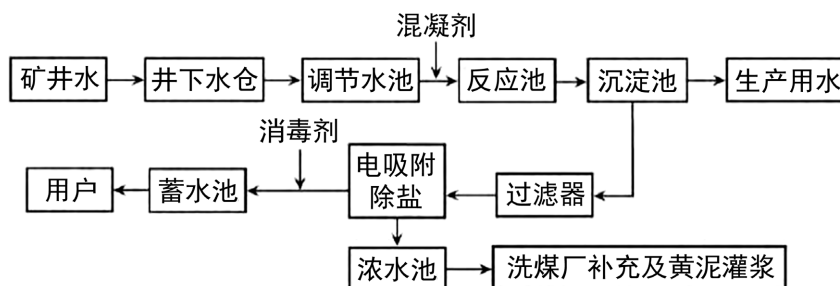


Figure 1. Treatment technology of high salinity mine water in Huainan Mining Area [29]

图 1. 淮南矿区高矿化度矿井水处理工艺[29]

4. 结语

高矿化度矿井水的零排放处理工艺流程一般有预处理、深度处理、浓缩处理、蒸发结晶这四个阶段, 预处理的目的是去除悬浮物及一些胶体物质, 深度处理和浓缩处理两个阶段主要通过膜分离技术使高矿化度矿井水中的溶解盐含量大幅度降低, 产水可回用于生产生活, 最后采用蒸发结晶的方法去除浓水中的水分, 从而制取无机盐实现资源化。淮南矿区高矿化度矿井水处理工艺流程为: 一级净化→叠片过滤→超滤→反渗透。由于其具有一定规模, 因此可运用膜分离技术处理高矿化度矿井水中的盐分, 通过浓缩工艺减少浓水的产生量, 最后采用蒸发结晶工艺使高矿化度矿井水转变为固态盐分, 分离并回收结晶盐以达到零排放和资源化的目的。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 程学丰, 胡友彪, 庞振东. 淮南矿区矿井水水质特征及其资源化[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2005, 25(3): 5-8.
- [3] 中国科煤. “高盐矿井水多级膜浓缩与蒸发结晶处理关键技术”达到国际先进水平[EB/OL]. https://www.sohu.com/a/462881352_120059709, 2021-7-5.
- [4] 方惠明, 戚凯, 李向东, 徐翰. 西部地区高矿化度矿井水处理技术及资源化利用[J]. 中国煤炭地质, 2020, 32(12): 68-71.
- [5] 周如禄, 高亮, 陈明智. 煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨[J]. 能源环境保护, 2000, 14(1): 10-12.
- [6] 杨静, 李福勤, 邵立南, 等. 矿井水中悬浮物特征及其净化关键技术[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2008, 27(3): 458-460.
- [7] 李福勤, 李硕, 何绪文, 等. 煤矿矿井水处理工程存在的问题及对策[J]. 中国给水排水, 2012, 28(2): 18-20.
- [8] 王晓雷. 高浓矿井水预处理新工艺试验研究[J]. 煤炭工程, 2021, 53(7): 151-155.
- [9] 蒋小友, 于望, 吴军, 等. 一种高盐废水去除硬度的方法及最佳工艺参数探讨[J]. 绿色科技, 2017(24): 49-51, 55.
- [10] 李剑, 龚苏俊, 张再红, 李瑞元. 反渗透膜进水预处理及水质硬度过大的对策[J]. 水处理技术, 2006, 32(8): 83-85.
- [11] 蒋展鹏, 杨宏伟. 环境工程学[M]. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2013: 149-159.
- [12] 田彩莉, 姜红静, 杨维之, 刘振法, 高玉华. 适用于高硬度水质的反渗透阻垢剂的研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(11): 38-41.
- [13] 肖艳, 刘海东, 郭中权, 等. 超滤-反渗透工艺处理高矿化度矿井水设计与运行[J]. 中国给水排水, 2014, 30(20): 94-97.
- [14] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. 电化学水处理技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 677-696.
- [15] 郝亚超, 张成凯, 李亮, 刘祺, 郝润秋, 付春明, 肖彩英, 李亚宁, 周立山. 利用电渗析和反渗透耦合处理高盐废水的研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 44-47.
- [16] 李昆, 王健行, 魏源送. 纳滤在水处理与回用中的应用现状与展望[J]. 环境科学学报, 2016, 36(8): 2714-2729.
- [17] 曹珊珊, 吝珊珊, 蒋雪, 温超, 程刚. 电吸附技术在水处理领域的应用与研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(9): 1767-1770.
- [18] 邵晨钟, 吕华浦. 高矿化度矿井水处理与利用工程实例[J]. 水处理技术, 2012, 38(6): 129-132.
- [19] 荆波湧, 史元腾, 陈哲. 膜分离技术在高盐矿井水深度处理中的应用[J]. 煤炭工程, 2019, 51(6): 47-51.
- [20] 王越, 苏保卫, 徐世昌, 王志, 王世昌. 反渗透海水淡化技术最新研究动态[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(2): 49-52.
- [21] 闫玉. 高效反渗透技术处理电厂循环水排污水研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2014: 13-25
- [22] 靳孝兴, 王伟, 潘汝东. 高盐矿井水膜浓缩组合工艺选择与应用实例技术经济评价[J]. 煤炭加工与综合利用, 2021(4): 53-57.
- [23] 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.
- [24] 张旭. 蒸发结晶工艺在煤化工高盐废水零排放中的应用[J]. 现代化工, 2021, 41(9): 226-231.

-
- [25] 肖艳. 煤矿高矿化度矿井水零排放处理技术现状及展望[J]. 能源环境保护, 2021, 35(2): 7-13.
- [26] 高丽丽, 张琳, 杜明照. MVR 蒸发与多效蒸发技术的能效对比分析研究[J]. 现代化工, 2012, 32(10): 84-86.
- [27] 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): 112-115.
- [28] 杨利, 吴翔, 梁汉东. 淮南矿区高矿化度矿井水淡化工艺实例[J]. 环境工程, 2010, 28(2): 4-6.
- [29] 罗延歆. 淮南矿区矿井水处理及电吸附技术应用[J]. 煤炭工程, 2017, 49(5): 66-68.