

矿井水深度处理后浓盐水资源化处理技术综述

牛玉亭¹ 程方志远² 黄世伟¹ 程慧¹ 刘少敏^{2*}

1. 淮南矿业(集团)有限责任公司, 中国·安徽 淮南 232001

2. 安徽理工大学, 中国·安徽 淮南 232001

摘要: 矿井水经深度处理后的浓盐水既是水害, 又是宝贵的水资源。合理选择处理技术是矿井水资源化利用关键。论文对高盐度矿井水处理技术进行了总结, 提出矿井水经过预处理、深度处理和脱盐处理三个阶段实现资源化利用。本研究对现阶段处理技术进行了经济技术对比, 对处理技术进行分析和评估。希望为实际工程中高矿化度矿井水深度处理后的浓盐水零排放提供可行的技术方案。

关键词: 高矿化度; 矿井水; 电渗析; 反渗透

Overview of Resource Utilization Technology for Concentrated Saltwater after Deep Treatment of Mine Water

Yuting Niu¹ Zhiyuan Chengfang² Shiwei Huang¹ Hui Cheng¹ Shaomin Liu^{2*}

1. Huainan Mining (Group) Co., Ltd., Huainan, Anhui, 232001, China

2. Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui, 232001, China

Abstract: After deep treatment, the concentrated saltwater in mine water is not only a water hazard, but also a valuable water resource. Reasonable selection of treatment technology is the key to the utilization of mine water resources. The paper summarizes the high salinity mine water treatment technology and proposes that mine water can be utilized as a resource through three stages: pretreatment, deep treatment, and desalination treatment. This study conducted an economic and technological comparison of current processing technologies, and analyzed and evaluated the processing techniques. I hope to provide a feasible technical solution for zero discharge of concentrated salt water after deep treatment of highly mineralized mine water in practical engineering.

Keywords: high mineralization; mine water; electro dialysis; reverse osmosis

0 前言

煤炭在开采过程中, 平均每开采 1 吨原煤可产生 1.87m³ 矿井水, 每年产生煤矿矿井水约 6.8×10⁹m³, 煤矿矿井水平均利用率约为 35%, 利用率较低, 煤矿生产形成的高矿化度矿井水主要含有 SO₄²⁻、Cl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、HCO₃⁻ 等, 含盐量大多在 1000~10000mg/L, 硬度普遍较高。直接排放会损坏设备, 破坏周边植被环境, 抑制水生物种和陆生动物的活动和繁殖。开展高矿化度矿井水深度处理后的浓盐水利用研究, 对于实现资源循环利用和环境保护具有重要意义。

1 高矿化度矿井水处理工艺

现代煤矿在处理高矿化度矿井水时, 主要的技术流程分为三大阶段: 预处理、深度处理及蒸发结晶。

1.1 预处理

预处理阶段, 采用一系列综合的化学、物理和离子交换等技术, 包括加药软化澄清和混凝浓缩等方法, 旨在去除含盐废水中的悬浮物、硬度、碱度、色度、重金属及有机物。这些预处理技术显著减轻了后续膜处理工艺的压力, 有效防

止了膜组件的堵塞, 从而延长了膜的使用寿命, 并降低了整体运营成本。

1.2 深度处理

1.2.1 超滤

①超滤原理。

超滤(UF)技术, 作为一种先进的膜分离工艺, 通过半透膜在特定压力下实现水和溶质的高效分离。其核心在于超滤膜的特殊孔径设计, 通常介于 1~100nm, 能够精准拦截细菌、病毒、悬浮微粒以及特定大小的分子, 同时允许水分子和小分子溶质顺畅通过。能够有效去除废水中的大分子有机物、悬浮固体以及微生物, 为后续的反渗透处理提供更为纯净的水源, 从而显著降低后续处理的难度和成本。

超滤过程的效果受到多个关键操作参数的影响, 如跨膜压力、流体流速、膜材料的选择以及进水的水质条件等。

传统上, 超滤被视为一种筛分过程, 其中膜表面的孔隙大小是决定分离效果的关键因素。截留溶质不仅取决于膜孔径大小、膜的特性, 还需要注意操作温度、PH 等条件。

②超滤形式。

超滤的形式可根据项目具体情况设置为浸没式超滤或

压力式超滤两种方式。

压力式超滤系统是一种采用加压方式过滤进水的装置,其核心组件为超滤膜件。此系统能有效截留各类杂质,确保水质满足脱盐系统的进水标准。在过滤过程中,水从膜的内部流向外部的方式被称为内压式,反之则为外压式。经过超滤处理后的水会进入收集水箱,供后续使用。为了保持超滤系统的持续高效运行,系统会按照“产水—反洗—正冲—产水”顺序运行,并间隔一定时间进行上述操作,以确保膜组件的清洁和过滤效果。

1.2.2 微滤

微孔滤膜孔隙率在 80% 左右,孔径均匀。这些微孔滤膜的核心功能是通过筛分作用来有效截留溶液中的胶体颗粒和悬浮微粒。在微滤膜的分类中,由孔膜和直孔膜因其结构差异而呈现出不同的截留机制,包括机械截留、架桥截留和网络内部截留,同时吸附和电性能等因素也会对截留效果产生影响。

在过滤过程中,液体和小分子溶质能够轻易穿越膜层,并收集为透过液。而粒子则因膜的过滤作用被截留,形成浓缩物并被收集。而当膜的孔径大于粒子尺寸时,粒子虽然能够穿透孔隙,但一旦接触到孔壁并附着在上面,它们就会被从悬浮液中移除,这种在膜孔隙内部进行的过滤机制被称为深度过滤机制。

1.2.3 反渗透法

反渗透作为一种先进的水处理技术,其应用范围广泛,这一技术不仅具有盐度适用范围大的显著特点,而且运行和操作管理方便,为用户提供了极大的便利。

然而,尽管反渗透法具有诸多优点,但其核心部件——RO 膜的价格却相对较高。为了延长 RO 膜的使用寿命,减少损耗,通常在 RO 前增加预处理工艺。预处理工艺可以去除水中的悬浮物等杂质,这些预处理措施能够显著降低 RO 膜的污染风险,延长其使用寿命。

此外,为了解决反渗透膜的结垢和堵塞问题,还需要在反渗透系统中加入阻垢剂。阻垢剂能够与水中的钙、镁等离子结合,形成不易沉淀的化合物,从而防止结垢的产生。同时,阻垢剂还能够抑制微生物的生长,减少生物污染的可能性。通过加入适量的阻垢剂,可以显著提高反渗透系统的运行效率和稳定性,确保产水水质的长期稳定。

深度处理阶段,目前广泛采用的是双膜技术,即“超滤+反渗透”的组合,该技术能够高效实现离子浓缩和水资源的回收。国内外许多煤矿都应用此技术,通常能回收约 65% 的清水,大大提高了矿井水的再利用效率^[1]。

1.3 脱盐处理

矿井水经过深度处理后产生的浓盐水需进一步处置。目前主要有蒸发结晶工艺对含盐废水进一步浓缩。如今,主要利用和研究的蒸发结晶技术主要包括机械压缩再蒸发(MVR)、多效蒸发(MED)、多级闪蒸(MSF)和膜蒸

馏(MD)等技术。实际蒸发结晶单元存在结垢和腐蚀现象严重等问题,运行维护成本高,难以实现长周期稳定运行。

在膜法脱盐技术中,电渗析(ED)和反渗透(RO)是两种最为常用的工艺。电渗析技术依赖于电力驱动,通过电场的作用使水中的离子向电极移动,从而实现脱盐。这种方法具有操作简便、自动化程度高等优点,适用于各种规模的水处理系统。而反渗透技术则是通过压力驱动,使水分子在压力的作用下通过半透膜,而盐分则被截留在膜的另一侧,从而实现脱盐。反渗透技术具有脱盐效率高、出水水质好等优点,因此在海水淡化、工业废水处理等领域得到了广泛应用。

这两种膜法脱盐技术因其高效性和实用性,在市场上占据了重要地位。它们不仅能够有效地去除水中的盐分,还能够去除水中的其他杂质和有害物质,提高出水水质。同时,这两种技术还具有操作简便、自动化程度高、占地面积小等优点,使得它们成为现代水处理领域中的主流技术之一。

蒸馏法是另外一种脱盐技术。其核心原理是通过加热使水蒸发,将盐分留在原液中,从而实现水的纯化和盐的提纯。这种方法需要借助热源进行持续加热,因此它只适用于那些拥有丰富热源资源的场所,如火力发电厂、化工厂等。可以利用废热或余热进行蒸馏,既实现了资源的有效利用,又达到了脱盐的目的。

对于离子交换法而言,其适用范围则有限。这种方法主要适用于盐质量浓度在 500mg/L 以下的环境,这种浓度下,离子交换树脂能够有效地吸附和去除水中的盐分。离子交换法也存在一些局限性。一方面,它的工艺系统相对复杂,需要精细的操作和管理。另一方面,由于树脂的吸附容量有限,因此无法实现连续出水,需要定期更换或再生树脂,增加了运行成本和复杂性。

2 脱盐处理技术

2.1 反渗透脱盐

反渗透(RO)膜形成两个水分子纯水层,在外加力作用下,小分子离子被膜截留下来,而水分子通过毛细管穿过 RO 膜,实现盐分离。反渗透法以其高脱盐率和出色的产水水质,赢得了业界的广泛认可。脱盐率高达 99% 以上。

肖艳等人的研究^[2]中,成功采用反渗透(RO)技术来降低黄陵一号煤矿矿井水中的总溶解固体(TDS)含量,经过处理后,进水中的 TDS 质量浓度显著下降,从原先的 5068mg/L 降至仅 34.1mg/L。

寇雅芳等人^[3]针对神东矿区煤矿矿井水进行了深入研究,他们运用反渗透装置,并配备了先进的陶氏聚酰胺复合膜元件。这一装置不仅实现了 TDS 平均去除率超过 90% 的显著效果,而且矿井水的硬度也能被有效去除,去除率高达 96% 以上。

谭金生等人^[4]则采用了超滤与反渗透相结合的技术来

处理冀中能源某煤矿的矿井水,以去除其中的 TDS。经过处理后的水质达到了可再利用的标准,成功替代了其他水源,作为煤化工的生产水及循环水补水,实现了矿井水的综合高效利用。

国家能源集团新疆公司乌东煤矿采用“超滤+反渗透”,装置产水率高于 70%,产水量 58m³/h,回收率 ≥ 70%,共 90 支膜,RO 产水达到电厂循环冷却水标准,目前该矿仍用该套装置,并且正常运行。

2.2 电渗析法脱盐

2.2.1 电渗析法原理

电渗析法采用直流电场驱动,利用阴阳离子交换膜的选择性渗透特点,实现离子的富集、淡化、分离与净化。电渗析膜是电渗析的核心,其结构由阴阳离子交换膜构成,阳离子膜通过阳离子,阴离子膜通过阴离子,阴阳离子向内迁移的室称为浓室,向外迁移的室为淡室(见图 1)。

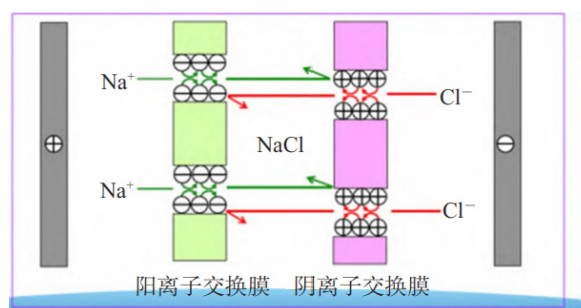


图 1 电渗析原理图

2.2.2 电渗析技术应用

崔莉^[5]等人提出了一种结合混凝和电渗析技术的方法来治理山西西山某矿井水。经过实验验证,并综合考虑脱盐效率和能耗,他们确定了在电压 10V、反应时间 100 分钟的条件下进行实验,这一组合被证明是最佳的实验条件,能够实现高于 90% 的脱盐率,且能耗相对较低。Li^[6]根据中国典型煤矿高 TDS 矿井水深度处理成本分析,发现蒸发、电渗析、高压渗透这些技术虽然能有效处理浓盐水,但其能源成本为处理总成本的 64%、45%、61%,因此他们提出太阳能和风能电渗析。

G.A.Tsalidis^[7]以波兰某煤矿为例,由原本的工艺反渗透+电渗析的深度处理,它采用了双污泥纳滤作为第一步,从源头将矿井水分流处理,他们实验得出后续电渗析用电量降低了 20%,改善了盐水管理,回收了二次盐,但其纳滤和反渗透阶段需要更换膜。

Zhang^[8]等人研究了 EC 范围为 3.9~4.14mS cm⁻¹ 的 RO 精矿 ED 脱盐,发现获得了 97.5% 的给水回收率。Medina^[9]等人在处理 RO 浓缩液时,使用电渗析反应(EDR)获得 92% 的水回收率。He 等人在 EDR 使用之前运用预处理系统进行浓盐水电渗析处理,获得 96% 的给水回收率。

Wang^[10]等人注意到了与其他膜工艺类似,ED 工艺的

污染降低了迁移率和离子选择性,并最终由于不可逆污染而改变膜的特性。Marian^[11]以波兰煤矿为例采用逆流模式的电渗析和膜间距离较小的电渗析来减少因 ED 浓缩和稀释浓度的主要差距而起的问题为探讨各高矿化度矿井水脱盐技术的适用条件和适用环境。

2.3 纳滤法脱盐

2.3.1 纳滤原理

纳滤膜作为一种荷电膜,展现出了电性吸附的特性。在相同的水质和环境条件下进行水处理时,纳滤膜所需的工作压力明显低于反渗透膜。从分离机制来看,纳滤与反渗透既存在共通之处,也展现出各自的特点。纳滤膜的性能主要源于其精心设计和独特构造的孔径与表面特性。这些独特的孔径结构允许水分子和特定大小的溶质分子在压力下通过,而同时又能拦截住较大或特定性质的分子和离子。其表面特征则赋予了纳滤膜对不同电荷和价数的离子具有各异的 Donnan 电位,这意味着它能够根据离子的电荷和大小进行精确的筛分。

纳滤膜的分离过程融合了筛分、溶解扩散和电荷排斥效应等多种机制。这种综合效应使得纳滤膜能够高效去除二价和多价离子,这些离子在水中往往难以被其他方法去除。同时,纳滤膜还能够有效拦截分子量超过 200 的物质,如有机溶剂、色素和某些微生物等。此外,它甚至能在一定程度上去除某些单价离子和分子量较小的物质,如某些金属离子和溶解性有机物。

与超滤和微滤相比,纳滤膜的分离性能更为卓越。

而纳滤膜则能在部分去除单价离子的同时,保持较低的渗透压和操作压力,从而大大降低了能源消耗和运行成本。

2.3.2 纳滤法处理矿井水现状

葛光荣等人^[12]研发出一种矿井水脱盐的新工艺,经过实验验证,他们发现纳滤膜在脱盐过程中显示出卓越的性能,允许超过 95% 的一价离子通过,同时有效截留大部分的二价离子,显示出良好的选择性透过特性。此外,纳滤膜在不同工艺条件下表现出 37.4%~98.25% 的脱盐率,在微咸矿井水适度脱盐领域具有显著优势。与反渗透膜相比,纳滤膜因其较低的运行压力和较大的孔径,展现出更佳抗污染性能。

2.4 蒸馏脱盐

蒸馏法作为一种盐水淡化技术,虽然效果较为显著,但其能耗巨大,主要适用于含盐量超过 3000mg/L 的高矿化度矿井水。近年来,随着技术的进步,低品位热能的开发利用逐渐在脱盐领域找到了用武之地,如多效蒸发、太阳能蒸馏、加湿-除湿(HD)处理技术、自然真空脱盐和膜蒸馏等。其中,加湿-除湿(HD)处理技术作为一种新兴技术,在国外备受关注和研究。

在太阳能脱盐系统中,加湿-除湿过程是最常见的过程,

因为它有一系列优点:

①多效蒸发 (MED) 和自然真空脱盐 (NVD) 要保证工作压力低于大气压力, 而加湿-除湿 (HD) 蒸馏需要压力要维持在大气压, 确保更高的可靠性和耐久性。

②膜蒸馏 (MD) 技术目前较有前景, 但对膜的要求较高, 需要膜具有疏水性、高孔隙率、高电阻等特性。

③加湿-除湿 (HD) 技术避免了收集器与盐水之间的直接接触, 从而显著降低了设备的腐蚀和结垢问题。但当前太阳能技术的投资成本仍较高, 并且受限于地域环境、气象条件等因素, 使得其在大规模工业应用上受到一定限制。

鉴于热力法脱盐是一个高度依赖能源消耗的过程, 在淡化的各个环节中, 节能措施变得尤为关键。值得注意的是, 部分工业企业已经巧妙地利用工业余热作为热源, 既补充了所需的热能, 又实现了“变废为宝”的环保理念, 从而降低了脱盐成本。这种创新的做法不仅具有显著的经济效益, 还对环境保护具有积极意义, 值得我们深入研究和推广。

参考文献:

- [1] 龙涛,王珍,杨玮,等.高矿化度矿井水脱盐技术应用现状及研究进展[J].水处理技术,2023,49(5):11-16+25.
- [2] 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.
- [3] 寇雅芳,朱仲元,姚苏红,等.神东矿区矿井水深度除盐处理效果论证[J].节水灌溉,2011(6):41-43+47.
- [4] 谭金生,黄昌凤,郭中权.高悬浮物高矿化度矿井水处理工艺及工程实践[J].能源环境保护,2013,27(3):30-32+42.
- [5] 崔莉,邱瑞芳,吴锦涛,等.混凝-电渗析法联合处理高矿化度矿井水的研究[J].山西大学学报(自然科学版),2010,33(4):591-595.
- [6] Ting L, Jingfeng L. Concentrated Brine Treatment using New Energy in Coal Mine Evaporation Ponds[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science,2017:100012013-012013.
- [7] G A T, Panteleaki K T, K M, et al. Assessing the environmental performance of a novel coal mine brine treatment technique: A case in Poland[J]. Journal of Cleaner Production,2022:358.
- [8] Zhang Y, Ghyselbrecht K, Vanherpe R, et al. RO concentrate minimization by electro dialysis: Techno-economic analysis and environmental concerns[J]. Journal of Environmental Management,2012:10728-36.
- [9] Medina F V, Johnson L J, Waisner A S, et al. Development of a Treatment Process for Electro dialysis Reversal Concentrate with Intermediate Softening and Secondary Reverse Osmosis to Approach 98-Percent Water Recovery[J]. Journal of Environmental Engineering,2015,141(7):4015002.
- [10] Wang Q, Yang P, Cong W. Cation-exchange membrane fouling and cleaning in bipolar membrane electro dialysis of industrial glutamate production wastewater[J]. Separation and Purification Technology,2011,79(1):103-113.
- [11] Turek M. Electro dialytic desalination and concentration of coal-mine brine[J]. Desalination,2004:162355-359.
- [12] 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.

作者简介: 牛玉亭 (1980-), 男, 中国河南平顶山人, 本科, 高级工程师, 从事能源企业环境保护管理研究。

通信作者: 刘少敏 (1997-), 男, 中国安徽宿松人, 博士, 教授, 从事水污染控制研究。

基金项目: 淮南矿业集团“矿井水深度处理后浓盐水综合处置研究”。