

Comparison of Total Salt Film Treatment Technology of High Sulfate and Low Chloride Mine Water

Weibo Meng Cuihua Liu

Feicheng Mining Group Liangbaosi Energy Co., Ltd., Jining, Shandong, 272404, China

Abstract

According to the characteristics of mine water quality in China's Liangbaosi Mine, the water treatment technology of high salt-containing mine is compared in detail, and a reasonable, reliable and economical advanced treatment scheme is put forward, which provides scientific basis and engineering reference for mine water treatment with high sulfuric acid and low chloride.

Keywords

high sulfate; mine water; film treatment technology

高硫酸盐、低氯化物矿井水全盐量膜处理工艺对比

孟维玻 刘翠华

肥城矿业集团梁宝寺能源有限责任公司, 中国·山东 济宁 272404

摘要

根据中国梁宝寺矿矿井水水质特点, 详细对比了高含盐矿井水处理工艺, 提出合理可靠、经济可行的深度处理方案, 为高硫酸、低氯化物矿井水治理提供科学依据和工程借鉴。

关键词

高硫酸盐; 矿井水; 膜处理工艺

1 引言

中国济宁市位于南四湖汇水区域内, 境内有 40 多对矿井。随着 2019 年 3 月 10 日 DB37/3416.1—2018《流域水污染物综合排放标准第 1 部分: 南四湖东平湖流域》正式实施, 外排废水全盐量、硫酸盐执行限值为 1600mg/L、650mg/L。济宁市多家煤矿实施矿井水全盐量、硫酸盐治理工程。论文以中国梁宝寺矿为例, 对比矿井水膜浓缩处理工艺, 提出合理可靠、经济可行的深度处理方案。

2 中国梁宝寺矿矿井水水质特点

根据梁宝寺矿水质分析报告, 矿井井下涌水水质类型为“SO₄²⁻-Na⁺+HCO₃⁻-Ca²⁺”型, 含盐量约 2600mg/L, 水量约 3600m³/d。

进水水质指标见表 1。

【作者简介】孟维玻(1984-), 男, 中国山东济宁人, 工程师, 从事环保节能管理研究。

表 1 进水水质指标

检测指标	主要进水指标
pH	8.015
K ⁺ (mg/L)	5.70
Na ⁺ (mg/L)	743.40
Ca ²⁺ (mg/L)	60.72
Mg ²⁺ (mg/L)	28.68
Cl ⁻ (mg/L)	92.53
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1463.99
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	435.55
COD _{Cr} (mg/L)	20
全盐量 (mg/L)	2600

梁宝寺矿矿井水水质具有高含盐量、高硫酸盐、低氯化物及高碱度的特点, 矿井水深度处理主要需要降低的指标为全盐量和硫酸盐; 此外钙、镁离子及碱度的浓度也较高, 在浓缩处理过程中容易结垢、堵塞, 需要考虑结垢影响因素; 最终矿井水经多次浓缩后的高盐水需要固化结晶处理。这三者是处理工艺设计的核心部分, 论文针对全盐量和硫酸盐的

去除对膜浓缩工艺进行进行详细对比^[1]。

3 预处理系统工艺比选

3.1 超滤 (UF)

超滤是一种流体切向流动和压力驱动的过滤过程,并按分子量大小来分离颗粒。超滤膜的孔径大约在 0.002~0.1μm 范围内。

3.2 活性炭过滤 (ACF)

活性炭是用煤、木炭、果核和果壳等为原料,经高温炭化和活化处理而成,具有很大的比表面积(1g 活性炭有 800~2000m²)。

3.3 管式微滤膜 (TMF)

管式微滤膜是一种类似超滤膜元件,由超高分子聚合物制成的多孔膜,膜孔径范围为 0.1~1.0μm。

3.4 管式超滤膜 (TUF)

管式超滤膜是一种陶瓷膜过滤器,核心部件是陶瓷膜过滤元件,其分离层(膜层)膜孔径为 0.1μm。

3.5 工艺比选

表 2 中三种方案均能满足工程需要。

表 2 预处理工艺方案比较表

序号	比对项目	超滤 UF	管式微滤(超滤)工艺 TMF (TUF)	活性炭过滤 ACF
1	处理水量	不限	适合较小流量	不限
2	适用进水水质	硬度 <650, 悬浮物颗粒粒径小于 100 μm	适合范围广	COD、余氯等不宜过高
3	出水 SS	SS<0.5mg/L	SS<0.5mg/L	不检测
4	出水浊度	< 0.1NTU	< 1 (0.1) NTU	不检测
5	产水率	90%	> 96%	95%
6	抗污染能力	一般	较强	较差
7	出水 SiO ₂	去除率 ~50%	去除率 ~50%	去除率 ~0%
8	使用寿命	5 年	5~8 (10) 年	根据进水水质确定
9	自动化程度	高	高	低
10	抗高负荷能力	高	中	低
11	占地面积	较大	较小	大
12	吨水投资	< 1.5 万元 (中)	> 3.5 万元 (高)	0.4 万 (低)
13	运行成本	较高	稍低	根据进水水质

在类似项目中,在过去超滤过滤价格较贵,且没有大范围推广应用时期经常采用活性炭过滤,但近年来,在水处理

中通常超滤已取代了活性炭过滤;管式过滤是近几年发展的新工艺,其适应复杂水质能力强,通常用于零排放处理浓缩液处理中。结合现场实际情况,推荐超滤 (UF) 作为工程离子膜脱盐前过滤工艺。

4 膜脱盐浓缩系统工艺比选

根据水质特点,膜脱盐浓缩系统分为三级脱盐浓缩,矿井水经三级膜浓缩后含盐量控制在 9 万 ~10 万 mg/L 左右。膜脱盐浓缩系统采用的离子膜主要有纳滤膜 (NF)、反渗透膜 (RO)、电渗析膜 (ED) 等,其中反渗透膜 (RO) 分类较多,分为普通膜、苦咸水膜 (BWRO)、海水膜 (SWRO) 以及适合高盐水脱盐浓缩处理的碟管式高压反渗透 (DTRO)、网管式高压反渗透 (STRO) 膜等,高压纳滤及电渗析膜也适合高盐水脱盐浓缩处理^[2]。

脱盐浓缩处理比选表见表 3。

表 3 脱盐浓缩处理比选表

序号	比选项目	淡盐水处理		高盐水处理			
		纳滤 (NF)	反渗透 (RO)	高压反渗透 (DT/STRO)	电渗析 (ED)	薄膜蒸发 (PFET)	高压纳滤 (NF)
1	对预处理要求严格的指标	硬度、悬浮物	硬度、悬浮物、COD	硬度、悬浮物	硬度	硬度	硬度、悬浮物
2	结垢应对方案	阻垢剂	阻垢剂	阻垢剂+化学软化	化学软化	化学软化	阻垢剂
3	维护保养性	易	易	较难	难	难	难
4	对高盐水适应能力	弱	弱	强	强	较强	强
5	回收率	高	较高	低	高	低	低
6	除盐率	低	高	高	低	低	低
7	能耗	低	稍高	高	高	高	高
8	使用寿命	5 年	5 年	3 年	3~5 年	3 年	3 年
9	浓水量	少	少	多	少	多	多
10	设备投资 (万元/t)	低	低	高	高	高	高
11	运行电耗	低	稍低	高	高	高	高
12	近年运行业绩	多	多	多	多	少	少

脱盐浓缩系统选择直接关系到后续固化结晶盐纯度高低,同时与投资、运行费用密切相关。薄膜蒸发 PFET 技术为近年发展起来的高新技术,其运行时需要投加蒸汽,投资及运行费用相对较低,但目前在中国工程业绩尚较少;高压纳滤 (NF) 目前工程业绩也较少。因此,本次膜脱盐浓缩工艺对纳滤 (NF)、反渗透 (RO) 及电渗析 (ED) 进行比选^[3]。

根据表 4 可以看出,针对本工程水质而言,采用了 NF

分盐比 RO 脱盐的方案,在三级浓缩后的浓水中氯离子比例要低,根据计算方案一中固化结晶盐中硫酸钠理论计算纯度 99.6%,而方案二中固化结晶盐中硫酸钠理论计算纯度 97%,且采用方案一蒸发结晶系统母液极少,可以混合在矿井水中

且中国生产厂家也较多,因此价位较低,推荐采用 DTRO 进行高盐水浓缩。

5 结语

可以看出,采用多级 NF 浓缩分盐是提高硫酸钠纯度、降低氯化物含量有效保障措施,一则可以不产生或少产生 NF 膜元件的混盐,二则氯化物含量低可以降低后续蒸发结晶工艺材质要求,如采用 S316L 不锈钢、S2205 双相钢代替钛合金,从而降低了蒸发结晶系统投资,但 NF 膜元件选型应根据本工程的水质特点来选择透水量大、一二价离子选择性高、化学稳定性好、机械强度高、端面自锁连接、极强抗污染、低能耗的特种分盐纳滤膜。

经综合比较,推荐“NF+NF+DTRO”作为脱盐浓缩系统主导方案。

参考文献

- [1] 胡冬冬,杨云龙.高矿化度矿井水除盐方法的研究[J].山西建筑,2008(8):32-33.
- [2] 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(8):56.
- [3] 邵晨钟,吕化浦.高矿化度矿井水处理与利用工程实例[J].水处理技术,2012(6):8.

表 4 三级浓缩处理方案组合比选表

序号	比选项目	方案一 NF+NF+DTRO	方案二 RO+RO+DTRO	方案三 NF+NF+ED
1	维护保养性难度	难	稍难	难
2	投资费用(万元)	5400	5300	5500
3	运行费用(元/m ³)	4.20	4.40	4.42
4	浓水量	高	高	低
5	浓水含盐量(mg/L)	8万~15万	8万~15万	10万~18万
6	浓水氯化钠(mg/L)	224	3806	267
7	对矿井水达标排放影响	低	高	低

外排,水中 TDS 增加不超过 28mg/L,没有影响矿井水达标排放。方案三采用了电渗析 ED,投资比 DTRO 省,设计考虑到国产 ED 比进口 ED 技术尚存在较大差距,可供选择的进口品牌 ED 较少,因此不推荐。目前 DTRO 工程案例较多,