

# 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“SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Na<sup>+</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>”型, 含盐量约 2600mg/L, 水量约 3600m<sup>3</sup>/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 <sup>+</sup> (mg/L)	5.70
Na <sup>+</sup> (mg/L)	743.40
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	60.72
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	28.68
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	92.53
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1463.99
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	435.55
COD <sub>Cr</sub> (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<sup>[1]</sup>。

### 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 0.002~0.1 $\mu\text{m}$  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 800~2000 $\text{m}^2$ )。

#### 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 0.1~1.0 $\mu\text{m}$ 。

#### 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 0.1 $\mu\text{m}$ 。

#### 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 $\mu\text{m}$	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 <sub>2</sub>	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  $\text{mg/L}$  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<sup>[2]</sup>。

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<sup>[3]</sup>。

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、一二价离子选择性好、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 <sup>3</sup> )	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,