

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.02.018

煤矿矿井水处理零排放技术与工程应用

张山山, 姬海宏, 吴巧玲, 王仁雷
(华电电力科学研究院有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘要: 以陕西某煤矿矿井水零排放工程为例,对该工程的预处理、浓缩减量和蒸发结晶的工艺进行研究,并对系统的运行效果、成本及效益进行了分析。结果显示,对于处理水量为1 900 m³/h、总溶解固体(TDS)约3 200 mg/L的矿井水,预处理阶段采用混凝澄清过滤工艺,浓缩减量阶段采用反渗透+碟管式反渗透(DTRO),蒸发结晶阶段采用蒸汽机械再压缩(MVR)能够实现矿井水处理零排放,产水TDS约418 mg/L,满足设计及回用要求。蒸发结晶阶段产生的硫酸钠盐约4.9 t/h,其纯度为99.12%,可作为化工原料使用。

关键词: 矿井水; 零排放; 预处理; 浓缩减量; 蒸发结晶

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)02-0098-06

Zero Discharge Treatment Technology and Engineering Application of Coal Mine Water

ZHANG Shan-shan, JI Hai-hong, WU Qiao-ling, WANG Ren-lei
(Huadian Electric Power Research Institute Co. Ltd., Hangzhou 310030, China)

Abstract: Taking the zero discharge project of a coal mine in Shaanxi Province as an example, the process of pretreatment, concentration reduction and evaporative crystallization is studied, and the operation effect, cost and benefit of the system were analyzed. The results showed that when the amount of coal mine water was 1 900 m³/h and the concentration of TDS was 3 200 mg/L, the mine drainage had achieved zero discharge for a combined process including coagulation, clarification and filtration in pretreatment stage, reverse osmosis and disc tube reverse osmosis(DTRO) in concentration reduction stage, and finally mechanical vapor recompression (MVR) in evaporative crystallization stage to treat the effluent TDS to about 418 mg/L, which could satisfy the design and reuse requirements. The sodium sulfate salt produced in evaporative crystallization stage was about 4.9 t/h with purity of 99.12%, which could be used as chemical raw materials.

Key words: coal mine water; zero discharge; pretreatment; concentration reduction; evaporative crystallization

煤炭作为国民经济的基础生产原料,其战略地位异常重要。在煤炭开采过程中会产生大量的矿井水,据统计我国2019年吨煤产生废水量为2~3 m³,由于我国水资源极度匮乏,水资源和煤炭资源分布呈逆向关系^[1],矿井废水的排放一方面造成了水资源的大量浪费,另一方面因其主要成分及特

性,直接排放对生态环境造成了破坏,产生了较多的环境问题^[2-3]。多地环保部门对矿井水的处置作出了较为严格的要求,如山东省要求鲁西南地区的煤矿矿井水TDS≤1 600 mg/L,内蒙古部分地区要求煤矿企业直接实现矿井水零排放处理。

目前,部分煤矿企业选择对矿井水进行零排放

处理,而废水零排放主要应用于火力发电行业和煤化工行业,在煤矿行业的应用还比较少,已实现矿井水零排放的煤矿企业有内蒙古鄂尔多斯红庆河煤矿、小纪汗煤矿等,这些工程的主流技术路线是预处理+浓缩减量+蒸发结晶^[4-8]。其中,预处理的主要作用是降低原水中总硬度、总碱度、胶体和悬浮物,使出水水质满足后续浓缩减量阶段的进水水质要求。当前预处理技术普遍采用化学软化+过滤,其中化学软化主要包括石灰法、石灰-碳酸钠法、氢氧化钠-碳酸钠法等,过滤包括活性炭过滤器、砂滤、多介质过滤器、超滤等。浓缩减量主要作用是降低水中含盐量,使产水满足回用水水质要求,同时得到尽可能高的回收率,尽量减少浓盐水的产生量。浓缩减量阶段一般分为一次浓缩和二次浓缩,其中一次浓缩部分的来水主要是预处理阶段产水,二次浓缩部分的来水主要是一次浓缩部分产生的浓盐水。目前,一次浓缩部分应用比较广泛的是反渗透膜,二次浓缩一般采用海水反渗透膜、碟管式反渗透膜、振动反渗透膜和电渗析膜等。蒸发结晶的主要目的是将末端浓盐水进行盐分离,从而彻底实现废水零排放。目前,蒸发结晶主要采用多效蒸发(MED)、蒸汽机械再压缩(MVR)工艺。

1 煤矿废水零排放工程应用

1.1 工程简介

陕西某煤矿地处榆林地区,当地煤矿生产排出的矿井水量也不断增加,部分矿区周边已经形成黑湖、咸水湖,并且面积在逐年扩大,产生了土壤滋生盐碱化、不耐盐碱类林木种势削弱、浅层地下水含盐量增大等一系列危害。陕西省环保厅与榆林市环保局已经对榆林地区煤矿矿井水处理利用提出了更严格的要求。该煤矿环境影响报告书的批复要求:提高水资源的综合利用率,落实矿井水和生活污水处理设施。矿井水处理达标后全部回用和综合利用,选煤厂煤泥水实现一级闭路循环,不外排。因此,按照环保部门要求,该煤矿对矿井水进行了零排放改造,矿井水全部回用于生产生活,实现零排放。本工程矿井水水质较稳定,含盐量为 2 600~3 300 mg/L,为中等含盐量苦咸水,可溶性 SiO₂ 约为 23 mg/L,SO₄²⁻ 为 1 700~2 100 mg/L,总体含盐量较高。实测原水水质见表 1。

表 1 原水水质

Tab.1 Raw water quality

项 目	数值
阳离子	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)
	382.0
	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)
	8.73
	Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)
	649.5
	K ⁺ /(mg·L ⁻¹)
阴离子	13.0
	NH ₄ ⁺ /(mg·L ⁻¹)
	6.10
	铁/(mg·L ⁻¹)
	61.7
其他	Al ³⁺ /(mg·L ⁻¹)
	482.3
	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)
	55.3
硬度	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)
	2 084
	HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)
碱度	284.35
	NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)
	0.94
总硬度/(mmol·L ⁻¹)	19.78
总碱度/(mmol·L ⁻¹)	4.66
含固量	总含固量/(mg·L ⁻¹)
	3 191.5
	溶解固形物/(mg·L ⁻¹)
其他	3 086.0
	悬浮固形物/(mg·L ⁻¹)
	105.5
其他	pH 值
	7.8
	浊度/NTU
其他	26.8
	电导率/(μS·cm ⁻¹)
其他	3 850

1.2 工艺设计

根据现有矿井水零排放技术应用以及本工程的矿井水水质及水量情况,该零排放工程按照预处理、浓缩减量和蒸发结晶共 3 个阶段进行设计。

① 预处理

预处理主要是除硬、除硅、除浊,保证脱盐系统正常运行。由于原水中 TDS 和硬度较高,膜元件内不断被浓缩且超过其溶解度极限时,会在膜面上结垢,回收率越高,产生结垢的风险性就越大。去除结垢性物质的常用预处理方法包括药剂软化法和离子树脂软化法。膜处理系统的前段过滤工艺主要包括机械过滤和超滤两种。机械过滤主要为活性炭过滤器、砂滤、多介质过滤器等,应用比较多,但其运行维护工作繁琐,滤料容易污染和破碎,出水浊度相对较高。超滤是一种能将溶液净化、分离、浓缩的膜分离技术,可有效去除水中的悬浮物、胶体微粒、细菌和大部分病毒等,对有机物的去除率为 20%~60%。因此,预处理阶段采用药剂软化+浸没式超滤工艺。

② 浓缩减量

浓缩减量分为一次浓缩部分和二次浓缩部分。一次浓缩部分主要作用是降低原水中含盐量,

使产水满足回用水水质要求,同时得到尽可能高的回收率,尽量减少浓盐水的产生量。目前较多采用反渗透处理工艺,分为常规反渗透(RO)和高效反渗透(HERO)。HERO工艺虽然系统回收率相对较高,但其前段预处理要求高,配备的离子交换设备再生耗酸、碱量大,产生大量难以处理的再生废水。因此,一次浓缩减量部分采用常规反渗透工艺。

二次浓缩减量部分是对一次浓缩部分产生的浓盐水进一步浓缩,一般采用膜法处理,需要解决有机物及生物污染、高浓缩倍数下结垢性污染两个问题。本工程一次浓缩产生的浓盐水量相对较大,为了节省投资,需对高浓盐水进行二次浓缩。高浓盐水的二次浓缩技术除了蒸发浓缩工艺外,应用最广且成本相对低廉的工艺则为高压反渗透、电渗析等膜处理技术。根据工艺比较分析,二次浓缩段采用高密度沉淀池(药剂软化)+V型滤池+弱酸阳床离子交换+脱碳+反渗透+碟管式反渗透(DTRO)工艺。

③ 蒸发结晶

蒸发结晶的来水为二次浓缩后的高浓盐水。这部分废水受水质影响,不能继续回用,必须进行进一步蒸发结晶处理,才能真正实现“零排放”。目前,蒸发结晶成熟应用的技术主要有多效蒸发(MED)、蒸汽机械再压缩(MVR)。由于煤矿企业没有可直接利用的蒸汽源,需单独制备,不宜采用需要大量蒸汽的工艺。因此,蒸发结晶采用MVR强制结晶工艺。

根据上述三段工艺的论述比较,本工程设计工艺为:机械搅拌澄清池+高效旋流净水器→高效澄清池(药剂软化)→变孔隙滤池→超滤→反渗透→高密度沉淀池(药剂软化)→V型滤池→弱酸阳离子交换树脂→脱碳→反渗透→DTRO→混凝沉淀→微滤→AOP氧化→MVR结晶。

1.3 主要设备

主要设备见表2。

表2 主要设备

Tab.2 Main equipment specifications of the project

阶段	项目	设备规格	数量
预处理阶段	高效旋流净化器	配有闪混器, $\varnothing 4\,000\text{ mm} \times 11\,000\text{ mm}$, $Q=200\text{ m}^3/\text{h}$	2台
	高密度沉淀池	钢筋混凝土结构, $Q=1\,000\text{ m}^3/\text{h}$	2座
	超滤装置	陶瓷膜, $Q=250\text{ m}^3/\text{h}$	6套
浓缩减量阶段	反渗透装置	产水 $187\text{ m}^3/\text{h}$, 回收率 75%	6套
	浓水高密度沉淀池	钢筋混凝土结构, $Q=550\text{ m}^3/\text{h}$	2座
	浓水超滤装置	陶瓷膜, $Q=250\text{ m}^3/\text{h}$	2套
	阳离子交换器	$Q=175\text{ m}^3/\text{h}$	4套
	纳滤装置	$Q=250\text{ m}^3/\text{h}$, 回收率 80%	2套
	DTRO装置	$Q=40\text{ m}^3/\text{h}$, 回收率 50%	2套
蒸发结晶阶段	蒸发结晶系统	$Q=40\text{ m}^3/\text{h}$	1套

1.4 运行效果评价

本工程自2019年10月投产后,运行基本稳定,实现了对矿井水的零排放处理。2020年8月,对工程进行性能考核试验,试验结果如下:

① 水平衡测试

使用便捷式超声波流量计等对矿井水零排放系统进行水平衡测试。试验期间的预处理阶段水平衡,浓缩减量阶段的一、二次浓缩部分水平衡,蒸发结晶阶段水平衡分别如图1~4所示。可以看出:试验期间,零排放系统处理水量平均约 $1\,900\text{ m}^3/\text{h}$,基本达到了设计值的要求($1\,950\text{ m}^3/\text{h}$),产水量约 $1\,606.2\text{ m}^3/\text{h}$,产生的硫酸盐约 4.9 t/h ,矿井水零排放系统水量平衡,基本实现了矿井水的零排放处理。

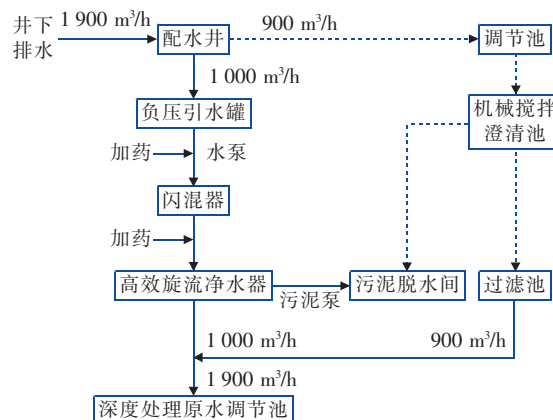


图1 矿井水预处理阶段水平衡

Fig.1 Water balance in mine water pretreatment stage

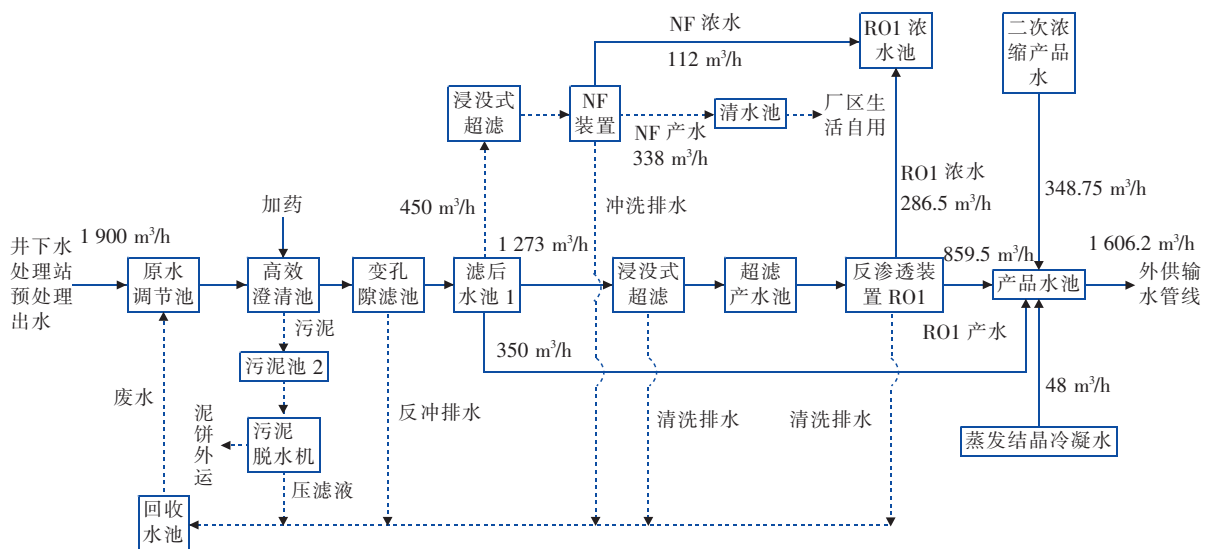


图2 矿井水浓缩减量阶段一次浓缩部分水平衡

Fig.2 Water balance of primary concentration part in concentration and decrement stage of mine water

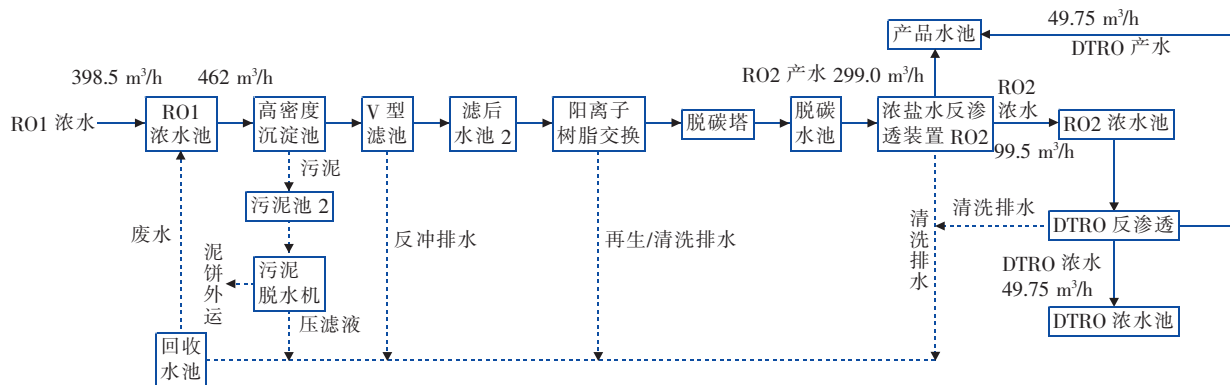


图3 矿井水深度浓缩阶段二次浓缩部分水平衡

Fig.3 Water balance of secondary concentration part in deep concentration stage of mine water

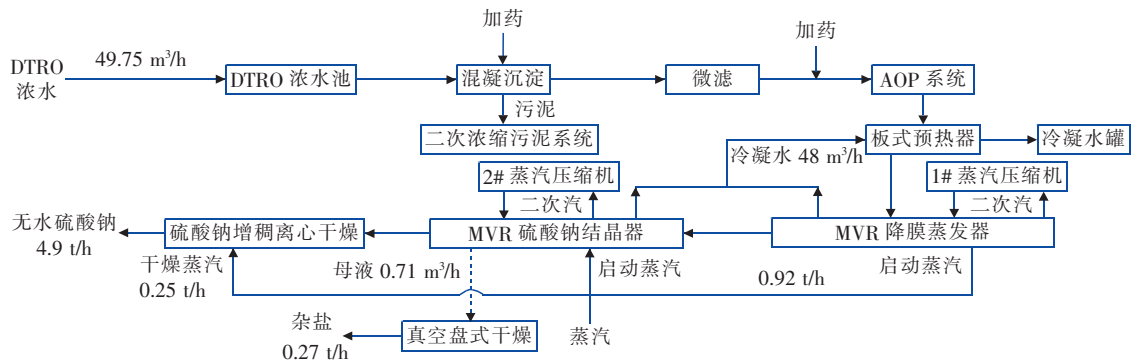


图4 矿井水蒸发结晶阶段水平衡

Fig.4 Water balance in evaporative crystallization stage of mine water

② 系统关键环节盐含量分析

对预处理部分、浓缩减量部分和蒸发结晶部分的主要设备进、出水水质进行了监测,监测结果见

表3。从表3可以看出,矿井水经过预处理、一次浓缩、二次浓缩和蒸发结晶的处理,实现了废水的浓缩减量及末端高盐废水的固化处理。

表3 系统关键技术环节的盐含量

Tab.3 Salt content in key technical links of the system

项 目	预处理阶段	一次浓缩阶段		二次浓缩阶段		蒸发结晶阶段
	产水(原水池)	RO1 产水	RO1 浓水	DTRO 产水	DTRO 浓水	产水(蒸馏水)
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	54.5	2.24	217	0.39	33.5	0.05
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	2 710	14.5	11 500	106.4	102 000	1.9
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	875	9.94	4 920	49.5	40 600	5.3
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	39.1	0.02	16.5	未检出	17.95	未检出
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	280	0.15	88	0.33	107.5	0.02
电导率/(μS·cm ⁻¹)	4 470	49.4	15 900	245	220 000	35.6
全硅/(mg·L ⁻¹)	0.97	0.16	0.4	0.36	1.1	0.25
碱度/(mmol·L ⁻¹)	3.7	0.14	0.78	0.14	0.62	0.35
溶解性固体/(mg·L ⁻¹)	3 990	31	15 100	157.5	142 000	18
总硬度/(mg·L ⁻¹)	859	未检出	284	未检出	339	未检出
暂时硬度/(mg·L ⁻¹)	158	未检出	37	未检出	33.5	未检出

③ 系统产水水质分析

本工程产水主要包括反渗透产水、纳滤产水、DTRO 产水及蒸发结晶系统产水等,均汇合至产品水池后外供。试验期间,从产品水池取水样进行水质分析,水质分析结果见表4。可以看出,本工程产水达到设计出水水质要求,满足回用要求。

表4 设计产水水质和水质分析结果

Tab.4 Design produced water quality and actual water quality analysis results

项 目	设计出水水质	产水水质分析结果
浊度/NTU	≤3	1.05
pH 值	6.5~8.5	7.72
溶解性固体/(mg·L ⁻¹)	≤600	418
总硬度/(mg·L ⁻¹)	≤450	13
总碱度/(mg·L ⁻¹)	≤350	46
铁/(mg·L ⁻¹)	≤0.3	3.48×10 ⁻²
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	≤180	4.46
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	≤250	57.5
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	≤250	176
COD/(mg·L ⁻¹)	≤20	11
Al ³⁺ /(mg·L ⁻¹)	≤0.2	4.19×10 ⁻³

④ Na₂SO₄ 结晶盐理化分析

根据《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014)中工业无水硫酸钠相关定义、分类、检测方法,对废水 Na₂SO₄ 结晶进行检测分析,本工程废水的结晶产物 Na₂SO₄ 纯度为 99.12%,基本达到《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014) I 类一等品标准,可作为化工原料使用。

1.5 成本及效益分析

① 成本分析

本工程运行稳定,系统总回收率达到 84.5%,总体直接运行费用约为 9.19 元/m³,预处理及浓缩减量处理直接运行费用合计 6.52 元/m³(包括预处理 2.98 元/m³,浓缩处理-RO 单元 3.55 元/m³,浓缩处理-DTRO 单元 12.19 元/m³),蒸发结晶处理 80.19 元/m³。

② 效益分析

本工程运行稳定,实现了矿井水的零排放处理,减少了矿井水外排量约 1 900 m³/h,避免了环境污染。系统产水供园区其他企业使用,按 1 600 m³/h 水量计算,水价约 1.2 元/m³,可产生直接经济效益约 1 920 元/h,且产生的 Na₂SO₄ 盐满足化工原料使用标准,具有一定的经济效益。

2 结论

陕西某煤矿矿井水处理水量为 1 900 m³/h,TDS 浓度约 3 200 mg/L,预处理阶段采用混凝澄清过滤工艺,浓缩减量阶段采用反渗透+DTRO,蒸发结晶阶段采用蒸汽机械再压缩(MVR),能够实现矿井水零排放处理;产水 TDS 约 418 mg/L,满足设计及回用要求;蒸发结晶阶段产生的硫酸钠盐约 4.9 t/h,其纯度为 99.12%,可作为化工原料使用。随着环保要求的进一步严格,矿井水的合理化处置及零排放处理将是未来矿井水处理发展的必然趋势。

参考文献:

[1] 周学双,赵秋月. 对我国煤炭利用与煤化工产业发展的

- 的环保思索[J]. 中国煤炭, 2009, 35(11): 106-109.
- ZHOU Xueshuang, ZHAO Qiuyue. Environmental thinking of China's coal use and coal chemical industry [J]. China Coal, 2009, 35 (11): 106-109 (in Chinese).
- [2] 顾大钊, 张勇, 曹志国. 我国煤炭开采水资源保护利用技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(1): 1-7.
- GU Dazhao, ZHANG Yong, CAO Zhiguo. Technical progress of water resource protection and utilization by coal mining in China[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(1): 1-7(in Chinese).
- [3] 张洪瑞. 矿井水危害分析与治理技术[D]. 青岛: 山东科技大学, 2013.
- ZHANG Hongrui. Mine Water Hazard Analysis and Control Technology [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2013(in Chinese).
- [4] 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(in Chinese).
- [5] 郭强. 煤矿矿井水井下处理及废水零排放技术进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 33-37, 56.
- GUO Qiang. Technical progress of underground mine water treatment and zero discharge of waste water [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24 (1): 33-37, 56 (in Chinese).
- [6] 王小强, 赵泽盟, 林金平. MVR技术在矿井水零排放及资源化中的应用[J]. 煤炭技术, 2020, 39(2): 112-114.
- WANG Xiaoqiang, ZHAO Zemeng, LIN Jinping. Application of mechanical vapor recompression on zero discharge and resource of mine water [J]. Coal Technology, 2020, 39(2): 112-114(in Chinese).
- [7] 郭中权. 高矿化度矿井水处理技术及应用[J]. 矿业安全与环保, 2012, 39(3): 72-76.
- GUO Zhongquan. Treatment technology and application of mine water with high salinity [J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2012, 39 (3): 72-76 (in Chinese).
- [8] 唐刚, 马燕燕. 矿井废水零排放处理技术方案的研究[J]. 东方电气评论, 2014, 28(4): 76-80.
- TANG Gang, MA Yanyan. Study on zero discharge technology program of mine wastewater [J]. Dongfang Electric Review, 2014, 28(4): 76-80(in Chinese).

作者简介: 张山山(1987-), 男, 安徽芜湖人, 硕士, 工程师, 主要从事火电厂水污染防治技术研究工作。

E-mail: zhangshanshanww@163.com

收稿日期: 2020-11-23

修回日期: 2020-12-28

(编辑: 衣春敏)

积极践行人与自然和谐共生理念
全面加强水生态文明建设