



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110451707 A

(43)申请公布日 2019.11.15

(21)申请号 201910585591.6

(22)申请日 2019.07.01

(71)申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

(72)发明人 沈江南 唐聪

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务有限公司 33201

代理人 黄美娟 俞慧

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C02F 5/08(2006.01)

C02F 103/10(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种矿井废水零排放处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种矿井废水零排放处理方法,该方法是将矿井废水先后经预处理系统、膜浓缩系统以及蒸发结晶系统进行处理,其中预处理系统处理包含絮凝沉降、石英砂过滤、活性炭过滤和软化工艺,以去除水质中的杂质和降低废水硬度;所述膜浓缩系统处理包含反渗透浓缩(RO)和电渗析浓缩(ED);膜浓缩系统出来的浓水进入蒸发结晶系统作蒸发结晶处理,和预处理中的杂质沉淀一起,蒸干之后固废可以用于建筑材料制备,蒸馏水可以储存再利用。本发明的矿井废水零排放处理方法处理效果好、所需能耗低、运行成本低,能将废水中的水和杂质成分分别回用,大大提高了资源利用率。

1. 一种矿井废水零排放处理方法,其特征在于:所述方法是将矿井废水先后经预处理系统、膜浓缩系统以及蒸发结晶系统进行处理;

所述的预处理系统处理包括以下步骤:

(1) 絮凝沉降:使矿井废水进入絮凝沉降池中进行处理,得到沉淀1和清液1;

(2) 无阀滤池:使步骤(1)得到的清液1进入无阀滤池进行处理,得到沉淀2和清液2;

(3) 石英砂过滤:使步骤(2)得到的清液2进入石英砂过滤装置进行过滤,得到沉淀3和滤液3;

(4) 活性炭过滤:使步骤(3)得到的滤液3进入活性炭过滤装置进行处理,得到沉淀4和滤液4;

(5) 软化:使步骤(4)得到的滤液4进入软化系统,所述软化系统包含2个部分,第一部分是向滤液4中依次加入碳酸钠和氢氧化钠,产生碳酸钙沉淀和氢氧化镁沉淀,过滤得到沉淀5和滤液5;第二部分是使滤液5进入732螯合树脂深度处理钙镁,得到沉淀6和滤液6;滤液6进入水箱,并用酸调节pH至6~8;

所述的膜浓缩系统处理包括以下步骤:

(a) RO浓缩:使步骤(5)得到的水箱中的水进入RO系统进行初步浓缩,浓缩至产水电导不高于1mS/cm,得到浓水1和产水1,其中产水1回收,浓水1进入ED系统;

(b) ED浓缩:使步骤(a)得到的浓水1进入装配有阳离子交换膜和阴离子交换膜的两隔室电渗析系统进行进一步浓缩,电渗析处理至浓水电导不再上升时停止,得到浓水2和淡水2,其中淡水2回到步骤(5)的水箱,浓水2进入蒸馏结晶系统;

所述蒸发结晶系统包括蒸馏系统,是将沉淀1、沉淀2、沉淀3、沉淀4、沉淀5、沉淀6和浓水2进行蒸馏处理,得到蒸馏水和蒸干产物。

2. 如权利要求1所述的矿井废水零排放处理方法,其特征在于:所述的絮凝沉降具体采用如下条件:使矿井废水进入絮凝沉降池中,加入絮凝剂PAC或PAM,絮凝剂添加量为1~3ppm,絮凝沉降时间为24~36h。

3. 如权利要求1所述的矿井废水零排放处理方法,其特征在于:步骤(a)中,通过RO系统使水箱中的水中盐浓度浓缩5~7倍。

4. 如权利要求1所述的矿井废水零排放处理方法,其特征在于:步骤(b)中,通过ED系统使浓水1的盐浓度浓缩3~5倍。

5. 如权利要求1或4所述的矿井废水零排放处理方法,其特征在于:步骤(b)中,所述的阳离子交换膜采用德国FKB,所述的阴离子交换膜采用德国FAM。

6. 如权利要求5所述的矿井废水零排放处理方法,其特征在于:电渗析处理条件设置为:膜堆由5组两隔室的电渗析单元组成,每张膜的有效膜面积为189cm²,各隔室的进料速率保持一致并控制在20~40L/h,控制电压5~10V,控制反应温度为20℃~40℃。

一种矿井废水零排放处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理领域,尤其涉及一种矿井废水零排放处理方法。

技术背景

[0002] 煤矿开采过程中会使用大量的水资源,并且会产生大量的矿井废水。该废水含有高盐高硬度,随意排放不仅会造成严重环境污染,而且也是一种资源的浪费。

[0003] 因此需要一种矿井废水零排放处理系统,来对矿井废水进行处理。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种处理效果好、所需能耗低、运行成本低的矿井废水零排放处理方法,能将废水中的水和杂质成分分别回用,大大提高了资源利用率。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种矿井废水零排放处理方法,所述方法是将矿井废水先后经预处理系统,膜浓缩系统以及蒸发结晶系统进行处理;

[0007] 所述的预处理系统处理包括以下步骤:

[0008] (1) 絮凝沉降:使矿井废水进入絮凝沉降池中进行处理,得到沉淀1和清液1,该步骤主要用于去除废水中的粗体颗粒物杂质;

[0009] (2) 无阀滤池:使步骤(1)得到的清液1进入无阀滤池进行处理,得到沉淀2和清液2;

[0010] (3) 石英砂过滤:使步骤(2)得到的清液2进入石英砂过滤装置进行过滤,得到沉淀3和滤液3,该步骤的目的是进一步除去泥沙、胶体、金属离子和有机物;

[0011] (4) 活性炭过滤:使步骤(3)得到的滤液3进入活性炭过滤装置进行处理,得到沉淀4和滤液4;该步骤的目的是进一步进行脱色吸附,去除少量的有机物、重金属和病毒等;

[0012] (5) 软化:使步骤(4)得到的滤液4进入软化系统,所述软化系统包含2个部分,第一部分是向滤液4中依次加入碳酸钠和氢氧化钠,产生碳酸钙沉淀和氢氧化镁沉淀,过滤得到沉淀5和滤液5;第二部分是使滤液5进入732螯合树脂深度处理钙镁,得到沉淀6和滤液6;滤液6进入水箱,并用酸(例如盐酸、硫酸等)调节pH至6~8,此时钙镁离子含量均低于0.1ppm;

[0013] 所述的膜浓缩系统处理包括以下步骤:

[0014] (a) RO浓缩:使水箱中的水进入RO系统进行初步浓缩,浓缩至产水电导不高于1mS/cm,得到浓水1和产水1,其中产水1回收,可用于设备反洗以及采矿过程,浓水1进入ED系统;

[0015] (b) ED浓缩:使步骤(a)得到的浓水1进入电渗析系统进行进一步浓缩,所述电渗析系统的膜堆叠法采用C/A/C/A叠法,电渗析处理至浓水电导不再上升时停止,得到浓水2和淡水2,其中淡水2回到水箱,浓水2进入蒸馏结晶系统;

[0016] 所述蒸发结晶系统包括蒸馏系统,是将沉淀1、沉淀2、沉淀3、沉淀4、沉淀5、沉淀6和浓水2进行蒸馏处理,得到蒸馏水和蒸干产物,其中蒸馏水回收,可以用于生活用水或饮用水,蒸干产物可用于建筑材料加工。

[0017] 作为优选,所述的絮凝沉降具体采用如下条件:使矿井废水进入絮凝沉降池中,加入絮凝剂PAC或PAM,絮凝剂添加量为1~3ppm,絮凝沉降时间为24~36h。

[0018] 本发明对于石英砂过滤装置和活性炭过滤装置无特别要求,本领域技术人员可以根据实际需要购买市售商品。

[0019] 本发明步骤(5)中,碳酸钠和氢氧化钠的加入量可根据滤液4中的钙硬度和镁硬度确定,使碳酸钠和氢氧化钠略微过量即可。

[0020] 本发明步骤(a)中,R0系统可使用市售商品,如反渗透膜可由杭州赛特膜技术有限公司提供,操作压力控制在10~20MPa。作为优选,通过R0系统使水箱中的水中盐浓度浓缩5~7倍。

[0021] 本发明步骤(b)使用的电渗析系统采用两隔室电渗析装置,所述两隔室电渗析装置包括直流电源、与所述直流电源正极连接的阳极板、与所述直流电源负极连接的阴极板和置于所述阳极板与所述阴极板之间的膜堆,所述膜堆由阳离子交换膜、阴离子交换膜依次间隔排列组装而成,且最外层的膜均为阳离子交换膜,相邻两张膜之间由一张隔板隔开,相邻的一组阳离子交换膜、阴离子交换膜、阳离子交换膜构成一个两隔室(浓室/淡室)的电渗析单元,所述膜堆中的电渗析单元至少为一个;所述的阳极板、阴极板分别与相邻的阳离子交换膜之间形成极液室;所述浓室外接浓水罐并通过循环泵形成回路;所述淡室外接淡水罐并通过循环泵形成回路;所述的极液室分别外接极液罐并通过循环泵形成回路。

[0022] 本发明步骤(b)的操作具体为:将浓水1加入到淡水罐中,纯水加入到浓水罐中,极液加入极液罐中,开启循环泵,使淡水罐、浓水罐和极液罐中的液体不断通入相应的淡室、浓室、阳极室和阴极室进行循环,对电渗析装置通电使之在恒压状态下进行电渗析处理,最后在浓水罐中得到浓水2,在淡水罐中得到淡水2。作为优选,所述的极液为3wt.%的硫酸钠溶液。

[0023] 作为优选,步骤(b)中,通过ED系统使浓水1的盐浓度浓缩3~5倍。

[0024] 作为优选,所述的阳离子交换膜采用德国FKB,所述的阴离子交换膜采用德国FAM。作为进一步的优选,电渗析处理条件设置为:膜堆由5组电渗析单元组成,每张膜的有效膜面积为189cm²,各隔室的进料速率保持一致并控制在20~40L/h,控制电压5~10V(优选为10V),控制反应温度为20℃~40℃。

[0025] 借由上述方案,本发明能将废水中的水和杂质成分分别回用,至少具有以下优点:

[0026] 1. 本发明方法不仅能解决废水污染的问题,而且在反渗透浓缩过程中的产水可以回收,重新利用于煤矿开采工作,蒸发结晶过程中的蒸馏水还可以用于生活用水方面,最终废料干燥之后的固体可以用于建筑材料的制备,大大提高了资源利用率。

[0027] 2. 本发明方法处理效果好、所需能耗低、运行成本低。

[0028] ①本发明的软化采用先沉淀后树脂交换的方法,不仅在除钙镁含量方面效果显著,而且采用的732螯合树脂性价比高,效果好,可再生。而且通过将料液软化可以有效避免电渗析过程中由于高硬度料液带来的膜结垢问题。

[0029] ②本发明通过R0浓缩和ED浓缩双重浓缩处理,与现有技术相比不仅大大提高了浓缩效率,工艺流程短、运行及投资成本低;

[0030] ③本发明浓缩中的ED技术,电渗析膜使用寿命长,对进水水质要求低,但浓缩倍数高,使后续蒸发器运行负荷低,既可有效避免浓水侧结垢,又可减少浓缩系统的能耗成本,

从而降低整体系统电耗,降低运行总本低。

附图说明

[0031] 图1为一种矿井废水零排放处理系统的流程图

[0032] 图2为RO系统浓缩工作示意图

[0033] 图3为ED浓缩工作示意图

具体实施方式

[0034] 为了使本发明的操作过程,目的更加清楚,以下将结合具体实施案例对本发明的具体内容进行更加清楚的阐述,显然该案例并不是本发明的所有案例。基于本发明的实施例,本发明所涉及的技术要点,本领域普通技术人员在没有创造性技术更新前提下实施,都属于本发明的保护范围。

[0035] 本实施例的处理对象是山东济宁矿井废水,该矿井废水水质检测报告如下表:

[0036]

检测项目	计量单位	原水水质
------	------	------

[0037]

pH		8.25
钠	ppm	517.44
钾	ppm	20.03
钙硬	ppm	344.73
镁硬	ppm	129.79
暂时硬度	ppm	210.12
永久硬度	ppm	1185.24
总硬度	ppm	1395.37
总碱度	ppm	210.12
氨氮	ppm	<0.025
Fe ³⁺	ppm	<0.8
SO ₄ ²⁻	ppm	1968.59
HCO ₃ ⁻	ppm	256.2
Cl ⁻	ppm	225.14
H ₂ SiO ₃	ppm	19.36

[0038] 实施例1

[0039] 1、使矿井废水进入絮凝沉降系统中,按照絮凝剂PAC投加量为2ppm(也可用PAM替代),絮凝沉降时间为36h,得到沉淀1和清液1,沉淀1进入蒸馏系统。通过絮凝沉降,除去废水中粗体颗粒物杂质以及悬浮物。

[0040] 2、清液1进入无阀滤池进行处理,得到沉淀2和清液2,沉淀2进入蒸馏系统。

[0041] 3、清液2进入石英砂过滤装置进行过滤,得到沉淀3和滤液3,沉淀3进入蒸馏系统。石英砂过滤可进一步除去泥沙,胶体,金属离子和有机物。

[0042] 4、滤液3进入活性炭过滤装置进行处理,得到沉淀4和滤液4,沉淀4进入蒸馏系统。活性炭过滤的目的进一步进行脱色吸附,去除少量的有机物、重金属和病毒等。

[0043] 5、滤液4进入软化系统,软化系统包含2个部分,第一部分是向滤液4中依次加入碳酸钠和氢氧化钠(加入量可参考山东济宁矿井废水水质检测报告,钙硬度为344.73ppm,镁硬度为129.79ppm。则每取1L矿井废水,加入的碳酸钠为0.913g,加入氢氧化钠为0.216g。),产生碳酸钙沉淀和氢氧化镁沉淀,过滤得到沉淀5和滤液5。第二部分是使滤液5进入732螯合树脂深度处理钙镁,得到滤液6和沉淀6,滤液6进入水箱,沉淀5和6进入蒸馏系统。此时出水中钙镁离子含量均低于0.1ppm。

[0044] 6、滤液6进入水箱后,用3%盐酸调节pH到8左右。

[0045] 7、经步骤6处理后,取10L水箱中的水进入RO系统初步浓缩,在浓缩过程中,操作压力为20bar,RO膜为浙江赛特膜技术有限公司提供,型号为R012110408,实验数据如下:

[0046] RO浓缩:

[0047]

时间 (min)	压力 (bar)	膜通量 (L/m ² ·h)	浓水电导 (mS/cm)
0	20	40.5	7.46
40	20	30	38.6

[0048] 随着反应时间进行,膜通量呈现先上升后下降趋势。主要是实验初期还不稳定,产水、浓水电导逐步上升。实验结束时得到产水体积8.6L,浓水体积1.4L,产水回收率86%。实验平均膜通量40.31L/m²·h,初始浓水电导7.46mS/cm,实验结束时浓水电导38.6mS/cm,浓缩5.17倍,实验之后产水回用,浓水进入ED系统。浓水盐含量约为40000mg/L,产水盐含量为100mg/L。产水膜通量由原来40.5 L/m²·h降至30 L/m²·h,存在膜污染现象,随后用2%柠檬酸洗一段时间,产水膜通量即可得到恢复。

[0049] 8、步骤7得到的浓水进入ED系统进一步浓缩,该电渗析系统中膜堆叠法采用C/A/C/A叠法,具体参照图3,膜堆构建均为浙江赛特膜技术有限公司提供,其中膜采用德国阴阳膜(FKB、FAM),叠法为阳/阴,5组,每张膜尺寸为11cm*27cm,有效膜面积为189cm²。在这一步浓缩过程中,最开始浓水罐和淡水罐中都加入步骤7得到的浓水,淡水罐中液体体积与浓水罐中液体体积之比为6:1,极液罐中加入3wt.%的硫酸钠溶液,开启循环泵使料液开始循环,控制各隔室流量为30L/h,控制电压为10V,控制反应温度为25℃,电渗析处理1h。最后浓

室罐得到的浓水相比于步骤7得到的浓水的电导38.6mS/cm上升至110mS/cm,浓缩近4倍。淡水罐得到的淡水回到水箱,浓水进入蒸馏系统。浓水盐含量为150000mg/L左右。

[0050] 所述矿井废水经各项处理后钙镁检测结果如下:

[0051]

样品名称	电导率 mS/cm	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	Fe ³⁺ mg/L
原料	4.28	344.73	129.79	<0.8

[0052]

软化后料液	7.38	低于检测限	低于检测限	低于检测限
RO 浓水	37.8	低于检测限	低于检测限	低于检测限
ED 浓水	110	1.128	0.732	2.183

[0053] 在本实施例中,所述的一种矿井废水零排放处理系统,蒸馏系统蒸馏,蒸馏器为减压蒸馏器,操作压力为0.1~0.3MPa,工作温度为180℃,蒸馏水回收,可以用于生活用水或饮用水,蒸干产物可用于建筑材料加工。

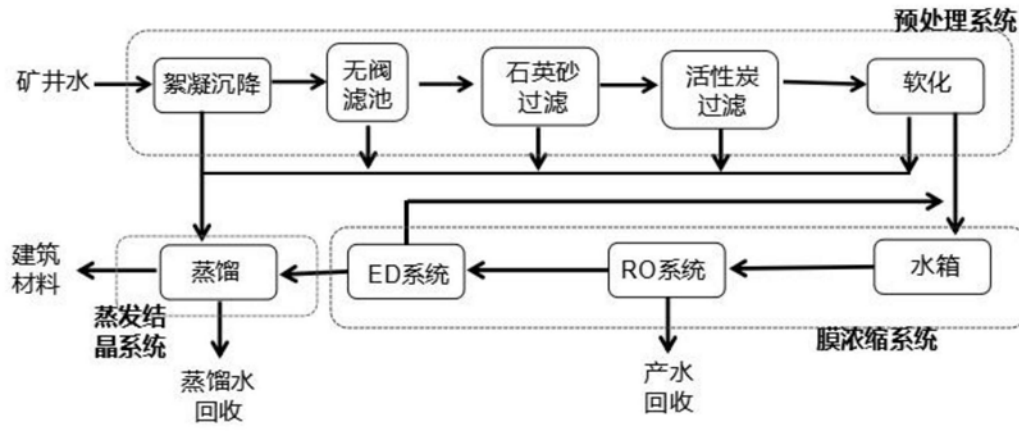


图1

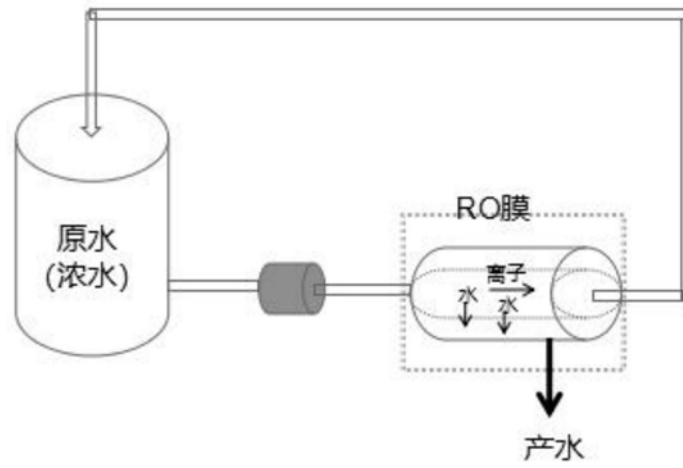


图2

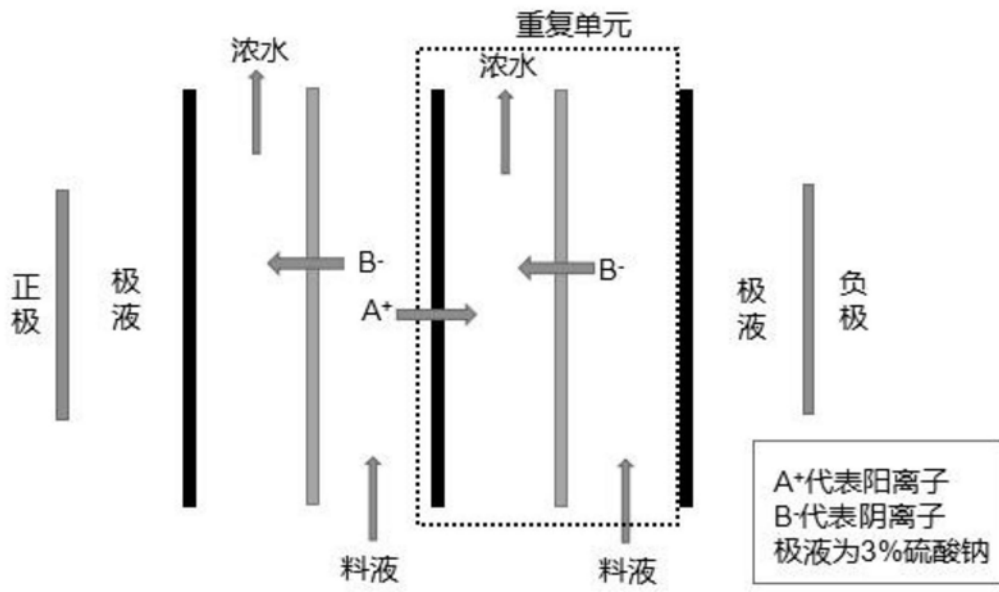


图3