

煤矿酸性矿井水中 Fe^{2+} 处理试验研究

范泽文¹ 和丽萍² 徐西蒙² 李宗全¹ 李灿婷³ 黄梅¹

(1. 镇雄县环境科研监测站, 云南 镇雄 657200; 2. 云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034;

3. 云南民族大学 化学与生物技术学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 为了提高煤矿酸性矿井水中 Fe^{2+} 的处理效果, 用石灰乳浊液对矿井水进行处理, 在不曝气氧化的情况下, 采用混凝沉淀烧杯搅拌试验, 研究了 pH 值、絮凝剂投入量对混凝沉淀除 Fe^{2+} 效果的影响。结果表明: 采用滴碱法用 5% 石灰乳浊液将 pH 值调至 8.5 时, Fe^{2+} 去除率达 99.88%, 即确定最佳沉淀 pH 值为 8.5。先加入 0.1% 阳离子型聚丙烯酰胺 (PAM) 1 mL, 再用 5% 的石灰乳浊液调整 pH 值为 8.5, 最后加入 0.1% 聚合氯化铝 (PAC) 30 mL, Fe^{2+} 去除率达 100%, 且悬浮物去除效果优良。

关键词: 高铁酸性矿井水; 无曝气氧化; pH 值; 絮凝剂; 去除效果

中图分类号: X793 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)04-0103-03

The removal of Fe^{2+} in acid coal mine water

FAN Zewen¹, HE Liping², XU Ximeng², LI Zongquan¹, LI Canting³, HUANG Mei¹

(1. Zhenxiong Environmental Research and Monitoring Station, Zhenxiong 657200, China; 2. Yunnan Institute of Environmental Sciences, Kunming 650034, China; 3. Chemical and Biological Technology, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to increase the removal efficiency of Fe^{2+} in acid coal mine water, the coagulant sedimentation without aeration oxidation was carried out to treat acid coal mine water. The effects of pH value and coagulant dosage on the Fe^{2+} removal efficiency is investigated. The results show that the Fe^{2+} removal rate reaches 99.88% when the pH value is 8.5 which is adjusted by 5% lime emulsion. So 8.5 is the optimum pH value. First add 1 mL 0.1% PAM to the acid coal mine water, then adjust the pH value to 8.5 by 5% lime emulsion. At last add 30 mL 0.1% PAC. The removal efficiency of Fe^{2+} can reach 100% and the suspended solids can be removed easily. The appropriate pH value and flocculants dosage can remove Fe^{2+} in acid coal mine water efficiently.

Key words: acid coal mine water with high Fe^{2+} ; non-aeration oxidation; pH value; flocculant; removal efficiency

0 引言

煤矿矿井水中铁多以 Fe^{2+} 形式存在, 不同地区酸性矿井水的物理和化学性质有较大差异, 但共同特征是 pH 值较低, 一般在 2~5。酸性矿井水是由硫化物, 主要是黄铁矿 (FeS_2) 氧化产生, 所以水中的 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度很高。总铁含量 300~800 mg/L, 有些矿井水超过 1000 mg/L, 其中 Fe^{2+} 质量浓度 200~300 mg/L。为实现达标排放, 这些矿井水必须进行处理。国内外处理含高铁矿井水的成熟技术可归纳为 3 种: 空气自然氧化法、强氧化剂直接氧化法和接触氧化法, 其中以空气自然氧化法最为普遍。笔

者在不需要曝气氧化的情况下, 确定技术先进、经济合理的高铁酸性煤矿矿井水除 Fe^{2+} 工艺, 为工程设计提供工艺方案^[1]。初步考虑的技术方案为 pH 值调整 + 混凝沉淀^[2]。本方案与传统煤矿矿井水处理技术相比, 减少了曝气氧化环节, 提高了处理效率。

1 试验原理

在室温条件下, 根据 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 难溶于碱、溶度积常数为 1.8×10^{-16} 的特性, 用石灰乳液调节水样 pH 值, 提高水样碱度, 促进 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀; 并按照沉淀反应中同离子效应的原理, 进一步减少水样中 Fe^{2+} 浓度; 再加入一定量的絮凝剂后使沉淀尽快下

收稿日期: 2014-06-09; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.04.029

作者简介: 范泽文 (1962—), 男, 云南镇雄人, 高级工程师, 本科, 研究方向为水污染控制及环境监测。E-mail: zxfzw@163.com

引用格式: 范泽文, 和丽萍, 徐西蒙, 等. 煤矿酸性矿井水中 Fe^{2+} 处理试验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 103-105, 108.

FAN Zewen, HE Liping, XU Ximeng, et al. The removal of Fe^{2+} in acid coal mine water[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 103-105, 108.

降分层,从而达到除去水样中 Fe^{2+} 的目的^[3]。配制水样: pH 为 4.4, Fe^{2+} 质量浓度为 289 mg/L; 煤矿矿井水实样: pH 为 5.0, Fe^{2+} 质量浓度为 168 mg/L。

2 试验条件

2.1 仪器与试剂

六联电动搅拌器; 723N 分光光度仪; pH 计; 1000 mL 烧杯; 5% 石灰乳液; 0.1% 聚合氯化铝 (PAC); 0.1% 阳离子型聚丙烯酰胺 (PAM)。

2.2 试验水样

试验水样为模拟煤矿矿井水试验配制水样和煤矿矿井水实样,见表 1。

表 1 标准溶液及待测溶液 mL

项目	容量瓶编号						
	1(空白)	2	3	4	5	6	7(10 mL)
标准铁溶液	0	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	—
盐酸羟胺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
邻菲罗啉	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
醋酸钠溶液	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

2.3 试验方法

2.3.1 采用邻菲罗啉分光光度法测定 Fe^{2+} 含量

1) 标准溶液和待测溶液的配制。取 50 mL 容量瓶 7 个,按表 1 所列的量,用吸量管取各种溶液加入容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度,摇匀。即配成以系列标准溶液及待测溶液^[4]。

表 2 pH 调整结果

项目	pH						
	配制水样(4.4)	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
上清液 Fe^{2+} 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	289.00	28.500	13.700	5.520	0.809	0.347	0.954
Fe^{2+} 去除率/%	—	90.14	95.26	98.09	99.72	99.88	99.67

分析原因:

室温条件下, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 难溶于碱,溶度积常数为 1.64×10^{-14} , $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$; 溶度积: $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ (平衡态); 离子积: $\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ (任一条件下); 对于: $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$, 因温度不变,溶度积不变化。加入碱液,溶液 pH 值升高,即增加了 $[\text{OH}^-]$ 浓度,原平衡打破,离子积 $\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ 相应升高。故 $\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) > K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$, 此时溶液为过饱和状态,有沉淀析出,即有助于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的析出^[6]。因此,应适当的控制 pH 值,才能获得最佳絮凝效果。

2) 吸光度的测定。按 N723 型分光光度计的使用方法,选择波长 $\lambda = 508 \text{ nm}$,用空白溶液调整仪器,然后测出所配一系列溶液的吸光度,记录结果。

3) 待测水样中 Fe^{2+} 离子浓度的测定。根据所测得水样的吸光度,即可从标准曲线上查得其浓度。

2.3.2 pH 值调整试验

以体积分数为 5% 的石灰乳浊液为中和剂,用 pH 计—玻璃电极法调节溶液的 pH 值分别为 6.5、7.0、7.5、8.5、9.0; 静置沉淀 10 min,取上清液测定 Fe^{2+} 含量。

2.3.3 絮凝沉淀试验

选用 PAM 和 PAC 为絮凝剂; 试验采用六联电动搅拌器进行。混合时间为 1 min,转速 150 r/min; 反应时间 1 min,转速 40 r/min; 反应后静置沉淀 10 min,取上清液测定 Fe^{2+} 含量并观察絮凝情况。

在烧杯中加入 10 mL 液体石蜡使试验水样不与空气接触,并在搅拌过程中避免产生充氧现象^[5]。

3 结果与分析

3.1 pH 值对混凝沉淀去除 Fe^{2+} 效果的影响

在 1000 mL 模拟水样中快速加入 5% 石灰乳浊液,同时测定不同 pH 值条件下沉淀 10 min 后上清液 Fe^{2+} 含量,结果见表 2。由表 2 得知模拟水样中当 pH 值逐渐增高时 Fe^{2+} 的去除率逐渐增大,当 pH 值调至 8.5 时, Fe^{2+} 的去除率最高,达 99.88%。

3.2 不同投加量和投加顺序对 Fe^{2+} 去除效果影响

1) 不同絮凝剂投加量对 Fe^{2+} 去除效果的影响。在多份 1000 mL 煤矿矿井水实样中加入 5% 石灰浮浊溶液,将 pH 调至 8.5。然后分别加入不同量的 PAC、PAM,10 min 后测定上清液 Fe^{2+} 含量,并观察絮凝沉淀情况,见表 3 和表 4。由表 3、表 4 得知在煤矿矿井水实样中加入 5% 石灰乳浊液, pH 值调至 8.5 时,分别加入不同量的 PAC、PAM 后上清液 Fe^{2+} 去除率均已达到 99.8%,但絮凝沉淀分层时间过长^[7]。

影响水体中胶体的分散稳定性的因素主要有:

①胶粒间的静电斥力; ②胶粒的布朗运动; ③胶粒表

面水化作用。而投加絮凝剂的作用是: ①提供大量正离子, 压缩胶团扩散层, 使 ξ 电位降低, 静电斥力减小, 有利于胶团混凝集聚; ②投加絮凝剂后, 布朗运动由稳定因素转变为不稳定因素, 有利于胶粒的吸附混凝。③水化膜中的水分子与胶粒有固定联系, 具有弹性和较高的黏度, 把这些水分子排挤出去需要克服特殊的阻力, 阻碍胶粒直接接触。有些水

化膜的存在决定于双电层电位, 投加絮凝剂降低 ξ 电位, 有可能使水化作用减弱。絮凝剂水解后形成的高分子物质 (PAM/PAC) 或直接加入水中的高分子物质一般具有链状结构在胶粒与胶粒间起吸附架桥作用, 即使 ξ 电位没有降低或降低不多, 胶粒无法相互接触, 通过高分子链状物吸附胶粒, 也能形成絮凝体^[8]。

表 3 pH 值为 8.5 时 PAC 变化

项目	矿井水	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
pH	5.0	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
PAC 用量/mL	—	—	10	20	30	40
上清液 Fe^{2+} 质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	168	0.380	0.136	0.136	0.134	0.134
矾花描述	—	细小	细小	细小	细小	细小
矾花沉淀距液面 1/2 分层时间/min	—	36	15	15	15	15

表 4 pH 值为 8.5 时 PAM 变化

项目	矿井水	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
pH	5.0	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
PAM 用量/mL	—	—	1	2	3	4
上清液 Fe^{2+} 质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	168	0.380	0.054	0.050	0.044	0.043
矾花描述	—	细小	细小	细小	细小	细小
矾花沉淀距液面 1/2 分层时间/min	—	36	12	12	12	12

因此, 投加适量的絮凝剂有利于沉淀的尽快下降分层, 提高絮凝效果。

2) 不同絮凝剂投加顺序对 Fe^{2+} 去除效果影响。在多份 1000 mL 煤矿矿井水实样中加入 1 mL PAM, 调节 pH, 最后加入不同量的 PAC, 10 min 后测定上清液 Fe^{2+} 含量, 观察絮凝沉淀情况, 见表 5。

表 5 1 mL PAM pH 值为 8.5 时 PAC 变化

项目	1 号	2 号	3 号	4 号
PAM 用量/mL	1	1	1	1
pH	8.5	8.5	8.5	8.5
PAC 用量/mL	10	20	30	40
上清液 Fe^{2+} 质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	0	0	0	0
矾花描述	较大	较大	大	大
矾花沉淀距液面 1/2 分层时间/min	7	6	3	4

由表 5 得知在煤矿矿井水实样中加入 1 mL PAM, 再调节 pH 达 8.5, 最后加入 30 mL PAC 10 min 后, 测定上清液未检出 Fe^{2+} , 去除率均达到 100%, 且絮凝沉淀分层时间快^[9]。

分析 PAM、PAC 石灰乳浊液投加顺序对絮凝效果的影响原因:

①阳离子聚丙烯酰胺 (PAM) 是一种线型高分

子化合物, 具有多种活泼的基团, 在水溶液中可与许多物质亲和、吸附形成氢键, 是常见的絮凝剂。

②阳离子型 PAM 溶液在 pH 小于 5 时稳定, pH 大于 6 时会因水解而迅速失效, 因此, 在调节煤矿矿井水 pH 值前 (溶液 pH 值为 5) 加入 PAM, 有利于絮凝过程的进行。

③PAC 也是一种常见的净水剂或絮凝剂, 是介于 $AlCl_3$ 和 $Al(OH)_3$ 之间的一种水溶性无机高分子聚合物, 化学通式为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$, 其中 m 代表聚合程度, n 表示 PAC 产品的中性程度。PAC 的适用 pH 范围为中性或碱性。因此, 在调节煤矿矿井水 pH 值之后再加入 PAC, 有利于后续絮凝过程的进行^[10]。

因此, 选择恰当的絮凝剂投加顺序, 才能获得最佳的絮凝效果。

4 结 论

1) 通过对不同 pH 条件、不同絮凝和絮凝剂投加量等多因子、多水平的组合试验, 确定组合工艺路线为: PAM—调整 pH 值—PAC—混凝沉淀—出水;

(下转第 108 页)

值按式(1)得出:

$$P = \sum_{i=1}^n C_i K_i \quad (1)$$

式中: P 为评价的二级指标总值; n 为评价的二级指标总数; C_i 为第 i 项三级指标的评价值; K_i 为第 i 项三级指标的权重值。

定量评价二级指标和三级指标均由计算得出, 定性评价二级指标和三级指标均可由专家打分, 按德尔菲方法得到。在综合考虑技术评价的简洁性、实用性、可操作性前提下, 借鉴指标贴近度法、功能费用法和货币化法等思路和方法, 进行综合评价指标的计算, 见式(2):

$$P = K_1 A_1 + K_2 A_2 + K_3 A_3 \quad (2)$$

式中: P 为煤矿区煤层气利用技术综合评价指数; K_1 为技术指标的权重分值; A_1 为技术指标的考核总分值; K_2 为经济指标的权重分值; A_2 为经济指标的考核总分值; K_3 为环境指标的权重分值; A_3 为环境指标的考核总分值。

3 结 语

在中国社会变革、经济结构转型的新时期, 对煤矿区煤层气的开发利用, 逐渐成为我国能源产业发展的重点研究内容, 如何评价煤矿区煤层气开发利用的合理性、科学性及其效益, 不仅是煤炭领域科学研究工作的重点, 也是煤层气开发应用中的焦点问题。通过研究煤矿区煤层气开发利用途径综合评价的一般模型, 提出以技术、经济、环境为主要指标体系为基础的综合评价模型, 结合具体煤矿的特点及

开采条件, 探讨最适宜当地社会经济发展需求、煤层气状况的开发利用途径, 可以为国家煤层气综合利用、企业煤层气最优开发技术选择提供有力支撑。

参考文献:

- [1] Ro land Mader ,Chris Norval ,Karl Schultz. Optimizing profitability and risk management of CMM power projects: The Green gas international model [C]//The 5th International symposium on CBM/CMM in China & /M ethane to Markets Partnership Regional Workshop in China. Beijing [s. n.] 2005.
- [2] 虞晓芬,傅 玳. 多指标综合评价方法综述[J]. 统计与决策, 2004(11): 119-121.
- [3] 袁正赞,张晓军. 对煤层气开发利用的经济评价分析[J]. 煤炭经济研究 2004(4): 10-11.
- [4] 彭贤强,张宝生,储王涛,等. 中国煤层气开发综合效益评价[J]. 天然气工业 2008, 28(3): 47-49.
- [5] 赵路正,姚 飞,陈贵锋. 煤矿区煤层气发电技术评价指标体系的构建初探[J]. 洁净煤技术 2009, 15(5): 5-8.
- [6] 俞珠峰,王金华. 洁净煤技术的评价方法及技术研究报告[R]. 北京: 煤炭科学研究总院 2005: 15-36.
- [7] 任世华,姚 飞,俞珠峰. 洁净煤技术评价指标体系权重确定[J]. 洁净煤技术 2005, 11(1): 9-12.
- [8] 杨永国,王桂梁,秦 勇,等. 煤层气项目经济评价方法及应用研究[J]. 中国矿业大学学报: 自然科学版 2001(2): 3-5.
- [9] 杨永国,秦 勇,张冬明. 层次分析法及其在煤层气项目经济评价中的应用[J]. 煤田地质与勘探 2001(4): 5-6.
- [10] 车长波,邱海峻,刘成林,等. 国家层面的煤层气资源评价思路和方法要点[J]. 中国煤层气 2004(1): 10-12.
- [11] 张邀安. 论中国煤层气开发项目经济评价方法[J]. 中国煤层气, 1996(2): 161-165.
- [12] 王平利,刘启浩,朱才斌. 基于外部性内部化的煤层气项目综合经济评价模型[J]. 天然气工业 2006, 26(3): 146-147.

(上接第105页)

2) 在不曝气氧化的情况下, 用 5% 石灰水悬浮溶液将 pH 调整到 8.0 以上, 10 min 混凝沉淀后可去除水中绝大部分 Fe^{2+} , 去除率大于 99%。其中调整到 8.5 为最佳, 去除率达 99.8%;

3) 在不曝气氧化情况下, 加入 0.1% PAM 1 mL—(5% 石灰水悬浮溶液) 调 pH 值到 8.5—0.1% PAC 30 mL—混凝沉淀后能有效除去大量悬浮物和 100% 的 Fe^{2+} 并增大絮凝效果, 减少絮凝沉淀时间, 便于酸性高铁煤矿矿井水处理, 有效节约治理成本。

参考文献:

- [1] 徐志诚. 酸性矿井水的人工湿地处理方法综述[J]. 矿业安全与环保 2005, 4(2): 40-42.

- [2] 胡文容. 煤矿矿井水处理技术[M]. 上海: 同济大学出版社, 1996: 90-92.
- [3] 魏茂盛. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社 2002.
- [4] 武汉大学. 分析化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社 2011: 5.
- [5] 丛志远,赵峰华,郑晓燕. 煤矿酸性矿井水研究进展[J]. 煤炭环境保护 2002, 16(5): 8-11.
- [6] 宋天佑,程 鹏. 无机化学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 254-255.
- [7] 天津大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社 2010: 3.
- [8] 李福勤,杨 静,何绪文,等. 高铁高锰矿井水水质特征及其净化机制[J]. 煤炭学报 2006, 31(6): 727-730.
- [9] 李亚峰,苏永渤,朱 龙. 石灰-聚丙烯酰胺法处理煤泥水的几个问题探讨[J]. 煤矿环境保护, 1997, 12(1): 53.
- [10] 胡立峰. 酸性矿井水成因及其处理方法[J]. 煤田地质与勘探 2003, 33(8): 64-66.