

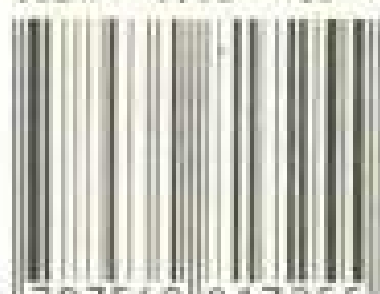
煤矿矿井水处理技术

胡文容 编著

ONGJI UNIVERSITY PRESS

同济大学出版社

ISBN 7-5608-1725-4



9 787560 817255 >

ISBN 7-5608-1725-4/TB·32

定价: 11.00 元

煤矿矿井水处理技术

胡文容 编著

同济大学出版社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了煤矿各种类型的矿井水成因、水质特征,并结合我国煤炭系统现有矿井水处理站的运行情况,重点阐述了各种矿井水的无害化处理及回用技术。

本书可作为煤炭系统管理干部、广大环保工作者的培训教材,也可作为相关院校环保专业师生参考用书。

责任编辑 卞玉清

封面设计 王肖生

煤矿矿井水处理技术

胡文容 编著

同济大学出版社出版发行

(上海四平路 1239 号)

同济大学印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 5 字数: 120 千字

1996 年 9 月第 1 版 1996 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—1000

ISBN 7-5608-1725-4/TB·32 定价: 14.00 元

前 言

煤炭工业是我国的基础产业。在我国的一次能源消耗中,煤炭占 70% 以上,而且在今后相当长的时间内,这种局面不会有根本性的改变。然而,在煤炭开采过程中,也产生了严重的环境污染。据不完全统计,我国每年外排矿井水约 22 亿立方米,这些矿井水因受采煤等影响,含有悬浮物等污染物,若未经处理直接外排,势必造成严重的环境污染。我国又是一个水资源紧缺的国家,人均拥有水量仅是世界人均水量的四分之一。因我国大部分煤矿位于北方,矿区缺水相当严重。所以,处理利用矿井水,实现矿井水资源化具有重大的环境意义、社会效益。

近些年来,随着煤矿环保工作的开展和人们对水资源短缺问题的认识,研究开发了多种合理可行的煤矿矿井水处理技术,煤矿矿井水的处理达标率和回用率明显提高。为了实现 2000 年矿井水排放达标率达 80% ~ 85% 和利用率达 25% ~ 30% 的奋斗目标,推广煤矿矿井水的处理技术已成为一个迫切需要解决的问题。

为了满足煤矿实际的需要,提高现有矿井水处理站的管理水平,本书作者依据近些年的研究成果,结合收集到的一些资料,编写成《煤矿矿井水处理技术》一书。重点介绍了各种类型的矿井水的水质特征、无害化处理及回用技术,内容比较全面,可作为从事煤矿矿井水处理工作的研究人员、工程技术

AB122/26

人员的参考读物。

由于作者水平有限,书中不妥之处难免,请读者批评指正。

胡文容
1996年6月

目 录

绪论	(1)
第一章 含悬浮物矿井水处理技术	(3)
第一节 概述	(3)
第二节 混凝	(4)
第三节 沉淀和澄清	(20)
第四节 过滤	(25)
第五节 消毒	(30)
第六节 实例	(33)
第二章 高矿化度矿井水的处理	(38)
第一节 概述	(38)
第二节 脱盐方案的选择	(39)
第三节 电渗析脱盐原理	(43)
第四节 电渗析技术脱盐方式和工艺流程	(47)
第五节 电渗析器调试及操作运行	(61)
第六节 实例	(82)
第三章 煤矿酸性矿井水的处理技术	(88)
第一节 概述	(88)
第二节 煤矿酸性矿井水的成因及水质特征	(89)
第三节 煤矿酸性矿井水的处理方法	(94)
第四章 含特殊污染物矿井水的处理	(136)

第一节	概述	(136)
第二节	含氟矿井水的处理	(136)
第三节	含重金属矿井水的处理	(138)
第四节	含放射性污染物矿井水处理	(141)
第五节	碱性矿井水的处理	(143)
主要参考文献		(146)

绪 论

煤矿矿井水是指在采煤过程中,所有渗入井下采掘空间的水。据 1986 年不完全统计,全国煤矿年排矿井水约 22 亿立方米,平均吨煤涌水量约 4.0 立方米,但不同地区有较大差异。我国南方矿区因受当地气候条件、地理环境等影响,矿井涌水量大,平均吨煤涌水量在 10.0 立方米左右。北方矿区矿井水主要来自于奥陶纪灰岩水、煤系薄煤层灰岩水、煤系砂岩裂隙水、老空水、溶洞水、第四纪冲积层水等,因此,涌水量也较丰富,平均吨煤涌水量约 3.8 立方米。东北大部分矿井涌水主要来自于第四纪冲积层水和二迭纪砂岩裂隙水,一般矿井吨煤涌水量在 2~3 立方米之间。西北的新疆、甘肃、陕西中部、宁夏、内蒙西部地区矿井涌水量普遍较少,吨煤涌水量大部分在 1.6 立方米以下。由此可见,在煤炭开采过程中,必须外排大量的矿井水,才能保证矿井安全生产。

煤矿矿井水本身的水质主要受当地水文地质、气候、地理等自然条件的影响。当矿井水流经采煤工作面时,将带入大量的煤粉、岩粒等悬浮物;由于受到井下矿工的生活生产活动等影响,矿井水往往含有较多的细菌,对于开采高硫煤层的矿井,由于煤层及其围岩中硫铁矿的氧化作用,使矿井水呈现酸性和高铁性等。根据矿井水含污染物的特性,一般可将其划分为:洁净矿井水、含悬浮物矿井水、高矿化度矿井水、酸性矿井水、碱性矿井水及含特殊污染物矿井水,如含高氟矿井水,含重金属矿井水及含放射性污染物矿井水等。

洁净矿井水一般是指奥灰水、砂岩裂隙水、第四纪冲积层及老空积水等。主要分布在我国的东北、华北等地。此类矿井水水质好,pH 值为中性,低矿化度,不含有毒、有害离子,低浊度,有的还含有多种有益微量元素。通过井下单独布置的排水管道将其排出,经过消毒处理后,即可作为生活饮用水。这类矿井水因本身水质好,处理工艺十分简单,因此,本书不涉及其处理技术。

含悬浮物矿井水是指除悬浮物、细菌及感观性状指标外,其它理化指标不超过我国生活饮用水卫生标准的矿井水。高矿化度矿井水指的是溶解性总固体高于 1000mg/L 的矿井水,其往往还含有较高的悬浮物、细菌;感观性状指标一般也不能达到生活饮用水的标准。酸性矿井水是指 pH 值小于 6.0 的矿井水,pH 值大于 9.0 的称碱性矿井水。酸性矿井水,除呈酸性外,还含有较高的铁、悬浮物、细菌等,碱性矿井水往往含有较高的溶解性总固体及悬浮物。含特殊污染物的矿井水目前因大部分矿区缺乏必要的监测手段还无法作全面的调查,到目前为止,主要发现含高氟矿井水、重金属矿井水、放射性矿井水等。

如上所述,煤矿矿井水含有各种各样的污染物,若未经处理,直接外排,势必造成矿区周围环境的污染。我国又是一个淡水资源贫乏的国家,人均拥有水量仅是世界人均水量的四分之一。据调查,全国煤矿约有 70% 面临缺水,有 40% 严重缺水,尤其是近些年来,随着煤炭开采量的增加和矿区经济的发展,生产生活用水更趋紧张。如我国北方地区,煤炭总储量约占全国总量 80% 以上,但水资源只占 20% 左右,显然,北方矿区缺水相当严重。所以,处理利用煤炭开采过程中涌出的矿井水,已成为一个必然。

第一章 含悬浮物矿井水处理技术

第一节 概述

含悬浮物矿井水的主要污染物是来自矿井水流经采掘工作面时带入的煤粒、煤粉、岩粒、岩粉等悬浮物(SS)。因此,这种矿井水多呈灰黑色,并带有一定的异味,混浊度也比较高。但其 pH 值呈中性,含盐量小于 1000mg/L,含微量金属离子或者未检出,不含有害有毒离子。在正常情况下,矿井水一般要在井下水仓停留 4~8h。在这段时间里,较大颗粒的煤粒、岩粒等产生沉淀得到去除。取地面蓄水池矿井水分析表明,其 SS 的含量一般在 100~400mg/L 范围内,其粒径在 50 μ m 以下的约占 85%。颗粒物的平均密度约为 1.2~1.3g/cm³。

含悬浮物矿井水的另一水质特征是细菌含量较多,COD_{cr}偏高。大量的调查、分析表明,矿井水中细菌主要来自井下工人的生活生产活动;COD_{cr}主要来源于矿井水中的煤粉,其原因是矿井水中煤粉的粒径小,在强氧化剂重铬酸钾的作用下,将被氧化而显示较高的 COD 值,但随煤粒等悬浮物去除,COD 值随之降低。

调查发现,在我国北方一些矿区,如平顶山、焦作、开滦、峰峰、郑州、邯郸及华东、东北的大部分矿井的外排矿井水属含悬浮物矿井水。其水量约占我国北方部分重点国有煤矿矿井涌水量的 60%。目前,上述这些矿区生活生产用水均比较紧张,许多煤矿将这类矿井水当作饮用水水源加以处理。因这种矿井水主要污染物是粒径极为细小的煤岩粉,显然,利用

自然沉淀的方式去除这些悬浮物是困难的,必须借助混凝剂,采用混凝沉淀的处理方法以实现对悬浮物的去除。实践证明,含悬浮物的矿井水经混凝、沉淀、过滤、消毒等工序处理后,出水水质能达到我国生活饮用水水质标准要求,所以,本章主要介绍矿井水的混凝、沉淀、过滤、消毒处理的有关理论及工艺。

第二节 混凝

矿井水混凝阶段所处理的对象主要是煤粉、岩粉等悬浮物及胶体杂质,它是矿井水处理工艺中一个十分重要的环节。实践证明,混凝过程的完善程度对矿井水后续处理如沉淀、过滤影响很大,所以,在矿井水的处理中,应给予足够的重视。

投加化学混凝剂是混凝工艺的前提。混合和反应是混凝工艺的两个阶段,为了提高混凝去除矿井水中悬浮物的效果,应结合矿井水本身水质特征选用性能良好的化学药剂,创造适宜的水力和化学条件,使混凝工艺发挥最大作用。下面将探讨有关这方面的理论和技术问题。

1. 混凝机理

1.1 水中胶体的稳定性

粒径微小的悬浮物以及胶体杂质,能在水中保持长期的分散悬浮状态的特性,称为稳定性。粒径微小的悬浮物与胶体杂质均具有稳定性,所以,下面将以胶体稳定性作为讨论对象。

研究发现,胶体稳定性主要与其布朗运动、胶体微粒间的静电斥力和胶体颗粒表面的水化作用等因素有关。

分散于水中的各种胶体微粒因粒径小、质量轻,在水分子

热运动的作用下,在水中作无规则的高速运动,即“布朗运动”,并趋于分散状态,这是布朗运动使胶体具有稳定性的一个方面;布朗运动又提供了胶体微粒在无规则运动中相互碰撞接触的机会,因胶体微粒的粒径小,表面吸附能大,一旦碰撞接触,各微粒必将彼此吸附凝聚,颗粒逐渐变大,最终使布朗运动消失而导致重力沉淀,这是布朗运动导致胶体微粒不稳定的另一方面。但因带有同性电荷的胶粒间存在静电斥力和表面的水化作用,使得胶体微粒虽然在水中作布朗运动,彼此却无法接触,因此,水中胶体能处于长期稳定状态。

水中胶团结构可用图 1-1 表示。胶团的中心是由数十到

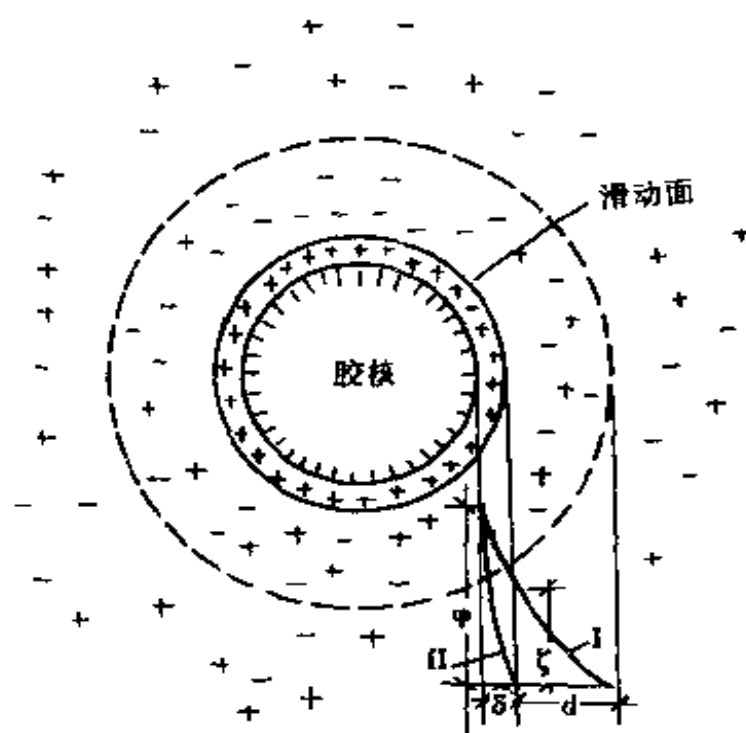


图 1-1

数千个不溶于水的胶体分子聚合成的胶核。在其表面选择吸附了一层带同号电荷的离子,这些离子可以是胶核表面分子

离解产生,也可以是水中原来就存在的 H^+ 、 Na^+ 等阳离子或 OH^- 等阴离子,这层离子称为胶体的电位离子,它决定了胶粒的电荷多少和符号,即构成了双电层的内层。由于电位离子的静电引力,在其周围的溶液里又吸引了众多的异号离子,形成反离子层,它构成了双电层的外层,其中紧靠电位离子的反离子被电位离子牢固地吸引着,当胶核运动时,它也随着一起运动,组成了吸附层,它和电位离子一起组成胶团的固定层。固定层以外的反离子,由于热运动和液体水化作用而向外扩散,因此,受电位离子的引力较弱,不随胶核一起运动,它们围着吸附层形成了扩散层。固定层与扩散层之间的交界面称为滑动面,滑动面以内的部分称为胶粒,它是带电微粒。胶粒与扩散层一起构成了电中性的胶团。当胶粒运动时,扩散层中的大部分反离子就会脱离胶团,向溶液主体扩散。其结果必然使胶粒产生剩余电荷,则胶粒与扩散层之间形成一个电位差,称为电动电位,常称为 ζ 电位。 ζ 电位变化可用图 1-1 中电位曲线 I 表示。由胶体化学知, ζ 电位愈高,两胶粒间静电斥力愈大,胶粒愈不易相互接触以至凝聚。此外,胶体颗粒表面水化膜也阻碍胶粒凝聚。胶粒间除了静电斥力外,还存在着相互引力——范德华引力。所以,水中胶体微粒能否相互接近乃至结合,取决于布朗运动的动力、静电斥力和范德华引力的合力。当水温一定时,布朗运动的动能基本上为一定值。静电斥力和范德华引力所产生的势能与微粒间距有关。由于胶体微粒的粒径远大于分子,所以,两胶粒间的范德华引力所具有的吸引势能与分子间引力势能不同,可以近似地认为与胶粒间距的 2 次方成反比或者 3 次方成反比。当胶粒间距较大时,该吸引势能可忽略不计。当两胶体微粒扩散层未发生重叠交联时,即两者间距大于两胶体半径之和时,静电斥力不

存在。当扩散层发生重叠时,胶粒之间产生静电斥力,其静电排斥势能与胶粒间距大体按指数关系成反比例变化。将排斥势能和吸引势能随颗粒表面间距的变化而变化的关系表示于图 1-2 中。图中排斥势能为正,吸引势能为负。合成势能为排斥势能和吸引势能两者的代数和,其随颗粒间距的变化而变化的关系如图 1-2 中合成势能曲线 I 所示。由合成势能 I

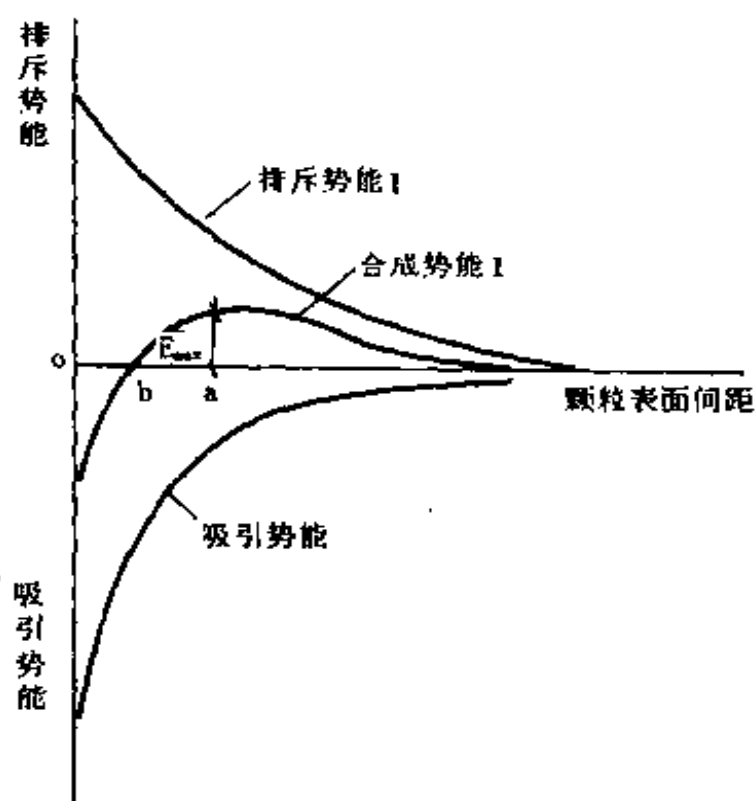


图 1-2

曲线可知,当两胶粒间距为 $o-a$ 时,相互间排斥势能最大,称排斥能峰 E_{max} ,当两胶粒间距大于 $o-a$ 而小于两者半径之和时,两胶粒间斥力占优势,当两胶粒间距小于 $o-b$ 时,胶粒间引力占优势。若布朗运动的动能足以越过排斥能峰,则两胶粒间的作用力便进入引力范围,使胶粒互相接近,最终导致相互结合。研究发现,水中胶粒排斥能峰 E_{max} 比布朗运动的动

能约大几百甚至数千倍,故胶粒处于长期稳定状态。

使微粒不能相互结合的另一因素是水化作用,由于胶粒带电,在其周围的极性水分子在电场作用下,被吸引到胶粒的周围,形成一层水化膜。水化膜同样能阻止胶粒间相互接触。不过,水化膜是伴随胶粒带电而产生的,一旦胶粒 ζ 电位消除或减弱,水化膜将随之消失或减弱。

1.2 混凝机理

混凝机理是迄今尚未完全解决的一个理论问题。因为它涉及到水中杂质成分和浓度、水温、水的 pH 值、碱度、混凝剂性能及其投加量,混凝过程中水力条件等。所以,不同类型的混凝剂,其作用机理有所不同。即使同一种混凝剂,水力条件不同或者投加量不同,作用机理也有所不同。下面仅介绍一些有关的基本概念。

(1) 双电层作用机理

从上述胶体的稳定性理论可知,要使胶粒碰撞结合,必须降低或消除排斥势能峰 E_{\max} 。因为吸引势能与胶体电荷无关,主要取决于构成胶粒的物质种类、颗粒大小和密度,所以,只有通过降低或消除 ζ 电位,才能降低或消除排斥能峰。研究表明,在水中投入适量的电解质即混凝剂可实现此目标。

假定水中的胶核带负电荷,在投入能提供大量正离子的混凝剂后,由于离子的扩散作用,大量的正离子将会涌入胶体扩散层乃至吸附层。因为胶核表面总电位不变,增加扩散层及吸附层中正离子浓度,为保持胶团电性中和所要求的扩散层厚度减薄,胶体滑动面上的 ζ 电位降低。当大量正离子涌入吸附层致扩散层完全消失时, ζ 电位变为零(如图 1-1 电位曲线 II 所示),称这种状态为等电状态。当 $\zeta = 0$ 时,胶体间排斥势能完全消失,胶粒最易发生凝聚。实际上,只要 ζ 电位

降至某一程度而使胶粒间排斥势能峰小于布朗运动动能时,胶粒便开始明显凝聚,这时的 ζ 电位称为临界电位。这种通过投加电解质即混凝剂压缩扩散层以导致胶粒间相互凝聚的作用,简称压缩双电层作用机理。胶粒因 ζ 电位降低以致失去稳定性的过程,称为胶体脱稳,脱稳胶粒相互聚结,通常称为凝聚。

双电层作用机理在胶体化学上是用以阐述胶体凝聚的一个重要理论。它特别适用于低价电解质或电解质所提供的仅是简单离子的情况。在给水混凝理论上,双电层作用机理被视为一种主要理论,尤其对无机盐混凝剂是如此。但是,这种理论也存在许多缺陷。例如,若用三价铝盐或铁盐作混凝剂时,投加量过多,其混凝效果反而降低。又如,在等电状态下,混凝效果应该最好,但生产实践表明,混凝效果最佳时的 ζ 电位通常大于零。至于高分子混凝剂的优异混凝效果,更非双电层作用机理所能解释,于是,便有了其他的混凝机理。

(2) 吸附架桥作用机理

吸附架桥作用机理是基于高分子物质的吸附和架桥作用。作为混凝剂的高分子物质以及一些无机盐如硫酸铝、三氯化铁等溶于水后,经水解和缩聚反应所形成的高聚物,均具有线型结构。胶体微粒与这类高分子物质之间具有强烈的吸附作用,这种吸附力可能来自范德华力,共价键、氢键或其它物理化学作用。

当这类高分子线型结构某一链节上的基团吸附某一胶粒后,另一链节上的基团可伸展于水中又吸附另一胶粒,于是形成“胶粒-高分子物质-胶粒”的聚集体,见图 1-3(1)。胶体微粒通过高分子吸附架桥,颗粒逐渐变大,最终形成肉眼可见的粗大絮凝体(俗称矾花)。由高分子物质吸附架桥而使微粒相互

粘结的过程,通常称为絮凝。

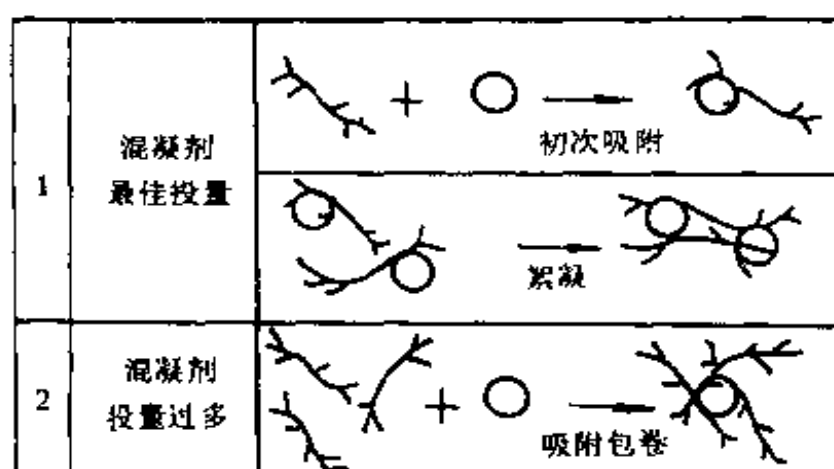


图 1-3

生产实践表明,高分子物质投加量过多时,由于胶体微粒被高分子物质所包裹,使微粒失去被其它高分子物质吸附的空白吸附位,吸附架桥无法实现,胶体微粒又重新处于稳定状态,见图 1-3(2),混凝效果反而降低。所以,投加适量的混凝剂是混凝处理的关键之一。

(3) 沉淀物的卷扫作用

当铝盐或铁盐混凝剂投加量很多即形成大量高聚合度的氢氧化物时,可以吸附卷带水中胶粒进行沉淀分离,这种现象称沉淀物卷扫作用。卷扫作用所需混凝剂投加量很大。一般情况下,只有当原水浊度很低而难于处理时,方可考虑采用。

上述几种混凝机理,对不同类型的混凝剂以及在不同条件下,发挥的程度不同。对高分子混凝剂特别是有机高分子混凝剂来说,吸附架桥起决定性作用;对硫酸铝等金属盐混凝剂来说,将同时具有吸附架桥和压缩双电层作用。当投加量很多时,还具有卷扫作用。

2. 混凝剂和助凝剂

2.1 混凝剂

混凝过程中,为使悬浮微粒或胶体变成易于去除的大絮凝体而投加的主要化学药剂称为混凝剂。混凝剂是通过其或者其水解产物对水中胶体压缩双电层、中和电性以及吸附、架桥等作用完成的。在以矿井水为水源净化成生活饮用水的混凝处理中,混凝剂应符合下列几点要求:对矿井水中所含的煤、岩粉与悬浮物具有良好的混凝去除作用;对人体健康无害;使用方便,货源充足,价格低廉。

目前,应用于矿井水处理中的混凝剂种类较多,归纳起来主要有两大类:金属类混凝剂和高分子混凝剂。

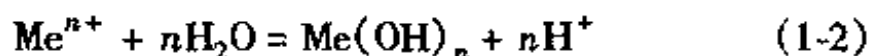
(1) 金属类混凝剂

在金属类混凝剂中,常用的为铝盐和铁盐。铝盐主要有硫酸铝和明矾两种,有时也用三氯化铝。铁盐主要有硫酸亚铁和硫酸铁及三氯化铁。

为使混凝作用有效进行,并不使水中留有铝、铁离子,必须控制良好的水解条件。金属类混凝剂水解反应方程式可用下式表示:



离子式:



式中:Me——代表金属类混凝剂中的阳离子;

A——代表混凝剂中的阴离子。

则水解进行速度 v :

$$v = K[\text{Me}^{n+}] \quad (1-3)$$

式中 K 为反应速度常数。

由式 1-3 可知,水解速度与混凝剂的阳离子浓度成正比。

也就是说与混凝剂的投加量成正比。此外,温度的影响也是很大的,每当温度增加 10°C 时,水解速度就增加约一倍。而混凝剂的水解速度主要取决于水解后生成的氢氧化物的溶度积,溶度积越小,则其水解进行得越完全。

一些氢氧化物的溶度积如表 1-1 所示:

表 1-1 几种氢氧化物溶度积

名 称	溶 度 积
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3.8×10^{-38}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-33}
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	4.8×10^{-16}

由表 1-1 可知,三价铁盐的水解比铝盐进行得完全,而二价铁盐的水解程度要小得多。此外,近些年研究证实,某些铝盐在胃肠中的吸收率可达 $1\% \sim 25\%$,并可富集于脑、骨、肾、肝、甲状腺等处。70 年代证实人类早老痴呆、肾透析性脑病等,均系环境铝暴露水平升高而致脑铝升高,以致神经元损伤。由此可知,不仅一次性过量摄取铝可致病,微量铝亦可通过富集作用累积致病。铁是人体必需的微量元素之一,过量的铁亦可导致某些疾病,但至今尚未发现有关铁可富集于人体的报导,另外,因可溶性三价铁盐在 $\text{pH} \geq 3.7$ 时,可认为完全水解成为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,而铁离子密度较大,易沉淀而得到去除,所以,在以矿井水作为生活饮用水源处理中,已逐渐趋向于用铁盐作为混凝剂。

(2) 高分子混凝剂

高分子混凝剂分无机和有机两类。

① 无机高分子混凝剂

无机高分子混凝剂主要有聚合氯化铝和聚合氯化铝铁。

聚合氯化铝是以铝灰或含铝矿物作为原料,采用酸溶或碱溶法加工制成的。作为混凝剂其作用机理与硫酸铝并无差别,主要是各种形态的水解铝的聚合物发挥混凝作用。聚合氯化铝铁是在聚合铝的基础上研究开发的又一种高效无机高分子混凝剂。由于引进了密度较大的铁离子,改善了絮凝体的沉降性能,对去除矿井水中的煤、岩粉比聚合氯化铝效果更佳,所以,在煤矿矿井水混凝处理中,得到广泛的重视。下面是煤科总院杭州环保所利用聚合铝铁对矿井水处理的实验结果。

a. 聚合铝铁对矿井水水温变化的适应性

表 1-2 矿井水水温对混凝去浊效果的影响

水温(℃)	6	12	25
聚合铝铁去浊率(%)	93	97	98
硫酸铝去浊率(%)	55	86	94

表 1-2 结果表明,聚合铝铁混凝去浊效果受水温影响很小,其主要原因是因为聚合铝铁本身具有大量能产生混凝作用的带高正电荷的聚合体铝离子,使其受水温影响较小,能在寒冷地区使用,而硫酸铝在低温下由于水解作用受阻,混凝去浊效果严重恶化,故在寒冷地区矿井水处理中,很少采用硫酸铝作混凝剂。

b. 聚合铝铁对矿井水 pH 值变化的适应性

图 1-4 是矿井水的 pH 值对混凝去浊能力的影响关系图。从图 1-4 可知,聚合铝铁在 $\text{pH} > 4.0$ 时,均具有良好的混凝去浊效果,但硫酸铝只有在 $\text{pH} > 6.0$ 时才有较好的去浊能力,而当 $\text{pH} > 9$ 时,去浊能力又显著下降。这是由于 $\text{pH} < 6$,硫酸铝水解很不完全,不易生成带高正电荷的聚合体铝离子,而当 $\text{pH} > 9$ 时,又将会生成带负电的络合阴离子,降低了混凝效

果。聚合铝铁因本身具有带高正电荷的聚合体铝铁离子,不受水解作用的左右,所以受 pH 值影响较小。

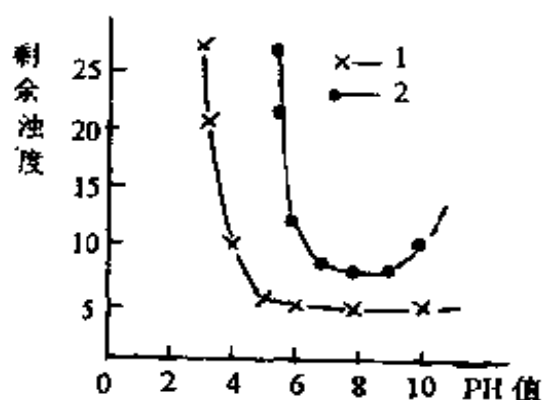


图 1-4

c. 聚合铝铁对矿井水浊度变化的适应性

表 1-3 示出了矿井水原水浊度对聚合铝铁混凝去浊效果的影响。

表 1-3 矿井水原水浊度对聚合铝铁混凝去浊效果的影响

原水浊度(度)	1600	1000	640	200	100	50
剩余浊度(度)	22	11	7	4	3	3
去浊率(%)	98.6	98.9	98.9	98.0	97.0	94.0

从表中结果可以看出,随原水浊度增大,剩余浊度也相应增大,但去浊率随之提高,对于高浊度的矿井水,可以通过增加投药量来提高去浊效果,从表中结果还可以看出,当浊度达到 1600 度,剩余浊度仍可降低至 22 度,不会对过滤池产生很大的负荷冲击。

② 有机高分子混凝剂

有机高分子混凝剂有天然的和人工合成的两种。人工合成的日益增多并居主要地位。这类混凝剂均为巨大的线性分

子。每一大分子由许多链节组成,链节间以共价键结合。每一链节即为一个单体,链节数即为聚合度,聚合度可多达数千乃至数万。其分子量即为单体分子量之和。由于有机分子混凝剂结构上的特殊性,作为混凝剂,其具有优异的混凝去浊性能。主要表现在其分子上的链节与水中胶体微粒有强烈的吸附作用。即使阴离子型高聚物,对负电荷胶体也具有吸附作用。阳离子型的吸附作用尤为强烈,而且在吸附同时,对负电荷胶体还起电中和脱稳作用。故阳离子型高聚物作为混凝剂尤为合适。在有机高分子混凝剂中,我国目前使用较多的是聚丙烯酰胺。

有机高分子混凝剂虽然混凝效果优异,但其制造生产过程复杂,价格昂贵。此外,它们的毒性问题始终为人们所注意。如聚丙烯酰胺的毒性主要在于单体——丙烯酰胺,其在聚合物中剩余少量单体是确定的。所以,有机高分子混凝剂在矿井水作生活水源水处理中很少使用。

2.2 助凝剂

当单用混凝剂不能取得良好效果时,需投加某些辅助药剂以提高混凝效果,这种辅助药剂称为助凝剂。助凝剂也有很多种,大体分以下两类:

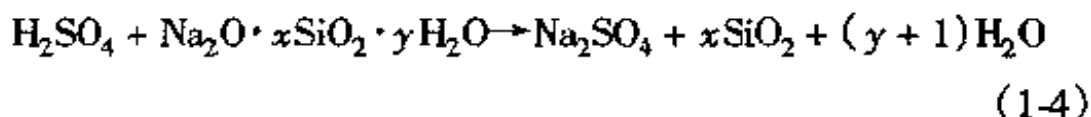
(1) 改善絮凝体结构的高分子助凝剂

当使用铝盐或铁盐混凝剂产生的絮凝体细小而松散时,可利用高分子助凝剂的强烈吸附架桥作用,使细小松散的絮凝体变得粗大而紧密。在我国,一般常用的高分子助凝剂有聚丙烯酰胺,活化硅酸等,其中活化硅酸用得最早、最普遍。它配合铝盐或铁盐使用效果较好,尤其对处理低温、低浊水更为有效。

硅酸是一种高分子化合物,活化硅酸是在水玻璃(一般用

钠水玻璃)溶液中加入酸制成。

钠水玻璃的化学式是： $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，其加酸反应为：



水玻璃溶液的浓度以 SiO_2 的若干百分数表示。一般采用 1% ~ 1.5% SiO_2 ，浓度大、太粘，投药困难。另外，硅酸溶液放置一段时间后，便变成冻胶而失去助凝作用，故配制好后，应在规定时间内用完。

(2) 调节或改善混凝条件的药剂

当原水碱度不足而使混凝剂水解困难时，可投加碱剂（通常用石灰）以提高水的 pH 值。如用硫酸铝作混凝剂处理矿井水时，通常要投加少量的熟石灰，以维持矿井水的碱度，促使硫酸铝水解，这类碱剂本身不起混凝作用，只能起辅助混凝的作用。所以，也属于助凝剂。

3. 影响混凝效果的因素

影响混凝效果的因素错综复杂，其中包括水温、水质、水力条件、混凝剂投量、投配方法等，下面仅作一简单的探讨。

3.1 水温

水温对混凝效果有明显的影响。如在低水温下，采用金属类混凝剂，由于其水解属于吸热反应，混凝剂水解困难，若采用硫酸铝为混凝剂，当水温低于 5℃ 时，水解速度极其缓慢，因此，絮凝体的形成速度非常缓慢，而且结构松散，颗粒细小，沉淀性能差。另一方面，水温低的水，粘度大，水中杂质微粒的布朗运动强度减弱，彼此碰撞机会减少，不利于脱稳胶粒相互凝聚。

为提高低温水的混凝效果，常用的办法是增加混凝剂投

加量和投加高分子助凝剂。但这种办法不仅增加制水成本和操作麻烦,而且仍不能获得理想的效果,故低温水的处理属于须进一步研究的课题。

3.2 水的 pH 值

原水 pH 值对混凝剂的影响程度,视混凝剂品种不同而异。一般认为 pH 值对金属类混凝剂影响大于高分子混凝剂,而有机高分子混凝剂混凝效果受 pH 值影响较小。几种常见混凝剂的最佳 pH 值如表 1-4 所示。

表 1-4 几种常见混凝剂的最佳 pH 值

混凝剂	最佳 pH 值范围
硫酸铝	6.5 ~ 7.5
三价铁盐	6.0 ~ 8.4
二价铁盐	8.1 ~ 9.6
有机高分子	受 pH 值影响很小

3.3 水力条件

水的混凝过程包括混合过程和反应过程。混合是混凝的第一阶段,其作用是将被处理的水与混凝药剂进行混合掺混,最终使水中细小颗粒和胶体物质迅速脱稳。因水中杂质颗粒尺寸微小,所以,需要剧烈搅拌,其目的是使药剂迅速均匀地扩散于水中,以利于混凝剂快速水解、聚合、颗粒脱稳并借助于布朗运动进行凝聚。一般情况下,混合过程要求在 10 ~ 30s 中完成,至多不超过 2min。目前,煤矿矿井水混凝处理中,混合的方法和设备主要有:水泵混合、水力混合、管式混合和机械混合。各种方法的优缺点如表 1-5 所示,具体采用何种方法,要依具体情况而定。

表 1-5

各种混合方法的优缺点及适应场合

混合名称	优 点	缺 点	适应场合
水泵混合	混合快速充分,效果好,设备简单,占地少,不另消耗动能	投资大,设备安装和日常维护管理麻烦	适应于井下矿井水的间歇、提升
水力混合	能充分利用井下水泵提升矿井水时的剩余扬程,无需单独另建混合设备,投药系统简单,投资少,用地省,混合效果好	投资大,设备安装和日常维护管理麻烦,操作要求高,适应性差	适用于矿井水量大且井下矿井水连续提升并没有沉砂池或预沉池的场合
管式混合	设备简单,占地少,无需另建混合设施,可利用井下提升水泵的剩余扬程,混合效果较好	适应性差,混合效果不如前两者	适用于水量较小,流量比较稳定,矿井水连续提升或是水厂工作时间与井下水泵工作时间一致的场合
机械混合	混合效果最好,水头损失小	需单独建造机械搅拌池,耗能和日常运行费用较高,维护管理较麻烦	正常情况下很少采用

反应是混凝过程的第二个阶段,反应的作用是使混合后水中脱稳的细小悬浮颗粒和胶体物质相互碰撞聚合逐渐成长为大而密实的矾花(系指在混凝过程中,通过机械或水力搅拌造成颗粒碰撞,使小颗粒聚集成大颗粒絮状物的过程。该絮状物称絮凝体,俗称矾花)。以便有效地沉降去除。目前,煤

矿矿井水混凝处理中,反应阶段主要是采用水力反应池。水力反应池的类型主要有隔板式、孔室旋流式、旋流式等。其优缺点及运用场合如表 1-6 所示。

表 1-6 常见反应池结构的优缺点及适应场合

反应池结构	优 点	缺 点	适用场合
隔板式	构造简单,施工方便,反应效果较好	容积较大,占地面积大	适用于水量较大的场合(一般大于 $1.5 \times 10^4 \text{t/d}$)
旋流式	构造最简单,容积小,投资省,水头损失小	池体深,反应效果差	适用于小水量场合(一般小于 5000t/d)
孔室旋流式	构造简单,施工方便,反应效果较好	抗负荷冲击能力差,易积泥	适用于水量变化不大的小水量场合(一般小于 $1 \times 10^4 \text{t/d}$)

3.4 混凝剂投加量和投配方法

在混凝处理中,投药量的大小及其准确与否将直接影响到混凝效果的好坏,是混凝处理中的重要环节。一般情况下,混凝剂投加量需通过混凝沉淀实验来确定。若实在没有条件做实验,可以通过调研,参照类似情况下的实际运行数据。

混凝剂投配方法目前主要有两种,即干投法和湿投法。湿投法因投药均匀稳定、节省药剂、混凝效果好,所以,在现有各矿井水处理系统中,几乎都是采用湿投法。

第三节 沉淀和澄清

1. 沉淀

1.1 沉淀池形式选择

水中悬浮颗粒依靠重力作用,从水中分离出来的过程称为沉淀。颗粒相对密度大于1时表现为下沉,小于1时表现为上浮。沉淀过程简单易行,分离效果又比较好,是水处理的重要过程之一,是矿井水处理系统中,不可缺少的一种单元过程。沉淀过程的主要设备是沉淀池。沉淀池的形式根据水在池中流动的方向,可分为平流式、竖流式和辐流式、斜板、斜管沉淀池。目前,在煤矿矿井水沉淀处理中,所采用的沉淀池主要有平流式沉淀池、竖流式和斜板(管)沉淀池。这三种沉淀池的优缺点及适用条件如表1-7所示,选择何种沉淀池,应根据水质、水量、净水厂平面和高程布置要求,并结合反应池结构形式等因素确定。

表 1-7 沉淀池形式比较

形 式	优 缺 点	适用条件
平流式	优点: 1. 造价较低; 2. 操作管理方便,施工较简单; 3. 对原水浊度适应性强,潜力大,处理效果稳定; 4. 带有机械排泥设备时,排泥效果好 缺点: 1. 占地面积较大; 2. 不采用机械排泥装置时,排泥较困难	一般用于大、中型净水厂

续表

形 式	优 缺 点	适用条件
竖流式	优点： 1. 排泥较方便； 2. 一般与反应池合建，不需另建反应池 3. 占地面积较小 缺点： 1. 上升流速受颗粒沉降速度所限，出水量小，一般沉淀效果较差； 2. 施工较平流式困难	一般用于小型净水厂
斜管 (板式)	优点： 1. 沉淀效率高； 2. 池体小、占地少 缺点： 1. 斜管(板)耗用较多材料，老化后尚需更换，费用较高； 2. 对原水浊度适应性较平流式差； 3. 不设机械排泥装置时，排泥较困难；设机械排泥装置时，维护管理较平流式麻烦	1. 可用于各种规模水厂； 2. 宜用于老沉淀池的改建、扩建和挖潜

1.2 各种排泥方法

在沉淀池运行管理中，排泥难易程度是衡量沉淀池运行管理是否可靠方便的重要因素。目前，排泥方法一般可分多斗底重力排泥、穿孔管排泥和机械排泥等三种。各种排泥方法比较见表 1-8。具体选择何种方法，要依具体情况而定。

表 1-8

各种排泥方法比较

排泥方法	优 缺 点	适 用 条 件
多斗底重力排泥	<p>优点: 1. 可以分斗排泥, 排泥均匀而无干扰;</p> <p>2. 与穿孔管排泥相比, 排泥管不易堵塞;</p> <p>3. 排泥浓度较高</p> <p>缺点: 排泥不彻底, 仍需定期人工清洗</p>	<p>1. 原水浊度不高;</p> <p>2. 一般用于中小型水厂</p>
穿孔管排泥	<p>优点: 1. 少用机械设备;</p> <p>2. 耗水量少;</p> <p>3. 池底结构较简单</p> <p>缺点: 1. 孔眼易堵塞, 排泥效果不稳定</p> <p>2. 检修不便;</p> <p>3. 原水浊度较高时, 排泥效果差</p>	<p>1. 原水浊度适应范围较广;</p> <p>2. 穿孔管长度不太长;</p> <p>3. 新建或改建的水厂</p>
机械排泥	<p>优点: 1. 排泥效果好;</p> <p>2. 可连续排泥;</p> <p>3. 池底结构较简单;</p> <p>4. 劳动强度小, 操作方便可以配合自动化</p> <p>缺点: 1. 耗用金属材料多;</p> <p>2. 设备和维修工作量较多</p>	<p>1. 原水浊度较高</p> <p>2. 排泥次数较多</p> <p>3. 地下水位较高</p> <p>4. 一般用于大、中型水厂</p>

2. 澄清

2.1 概述

澄清池是利用池中积聚的泥渣与原水中的杂质颗粒相互接触、吸附,以达到泥水较快分离的净水构筑物,可较充分发挥混凝剂的作用和提高澄清效率,也是矿井水处理中,常采用的一种净水构筑物。它的特点是综合混凝和泥水分离过程于一体。与竖流式沉淀池相比,澄清池具有生产能力高,处理效果好等优点。

2.2 澄清池形式的选择

在煤矿矿井水净化处理中,常用的澄清池型式主要有机械搅拌、水力循环和脉冲澄清池。

澄清池型式的选择,主要应根据原水水质、出水要求、生产规模以及水厂布置、地形、地质、排水等条件。其一般优缺点及适用范围见表 1-9。

表 1-9 常用澄清池的优缺点及适用范围

形 式	优 缺 点	适 用 条 件
机械搅拌澄清池	<p>优点:</p> <ol style="list-style-type: none">1. 处理效率高,单位面积产水量较大;2. 适应性较强,处理效果较稳定;3. 采用机械刮泥设备后,对处理高浊度水(进水悬浮物含量 3000mg/L 以上)也有一定适应性 <p>缺点:</p> <ol style="list-style-type: none">1. 需要机械搅拌设备;2. 维修较麻烦	<ol style="list-style-type: none">1. 进水悬浮物含量一般小于 5000mg/L,短时间内允许达 5000~10000mg/L;2. 一般为圆形池子;3. 适用于中、小型水厂

续表

形 式	优 缺 点	适 用 条 件
水力循环澄清池	优点： 1. 无机械搅拌设备； 2. 构造较简单 缺点： 1. 投药量较大 2. 要消耗较大的水头 3. 对水质、水温变化适应性较差	1. 进水悬浮物含量一般小于 2000mg/L, 短时间内允许 5000mg/L; 2. 一般为圆形池子; 3. 适用于小型水厂
脉冲澄清池	优点： 1. 机械设备较为简单； 2. 混合充分、布水较均匀； 3. 池深较浅便于布置。也适用于平流式沉淀池改建 缺点： 1. 真空式需要一套真空设备, 较为复杂; 2. 虹吸式水头损失较大, 脉冲周期较难控制; 3. 操作管理要求较高; 4. 对原水水质和水量变化适应性较差	1. 进水悬浮物含量一般小于 3000mg/L, 短时间内允许达 5000~10000mg/L; 2. 可建成圆形、矩形或方形池子; 3. 适用于大、中、小型水厂

第四节 过滤

1. 概述

在煤矿矿井水处理过程中,过滤一般是指以石英砂等粒状滤料层截留水中悬浮杂质,从而使水获得澄清的工艺过程。过滤在矿井水处理中具有重要的作用。它不仅能进一步降低水的浊度,而且水中有机物、细菌乃至病毒等将随浊度的降低而被去除。至于残留于滤后水中的细菌、病毒等在失去浑浊物的保护或依附时,在滤后消毒过程中也将容易被杀灭,这就为滤后消毒创造了良好条件。所以,在矿井水处理成生活饮用水中,过滤是不可缺少的,它是保证矿井水处理成生活饮用水卫生安全的重要措施。

目前,滤池的型式有多种,在以矿井水为生活水源水的处理中,所涉及到的滤池类型主要有:普通快滤池、双阀滤池、虹吸滤池、无阀滤池等。所有上述各种滤池,过滤原理是一样的,即过滤过程是悬浮颗粒与滤料颗粒之间粘附作用的结果,过滤操作过程也相同,即过滤和冲洗交错循环。下面以快滤池为例,简要介绍一下过滤原理。

2. 过滤机理

水流中的悬浮颗粒能够粘附于滤料颗粒表面上,涉及两个问题。一是被水流挟带的颗粒如何与滤料颗粒表面接近或接触,这就涉及颗粒脱离水流流线而向滤料颗粒表面靠近的迁移机理。研究发现,颗粒向滤料表面迁移主要由拦截、沉淀、惯性、扩散和水动力作用等引起的。图 1-5 为上述几种迁移机理的示意图。

图 1-5 中 a 图表明,当水流中颗粒粒径较大时,这些颗粒会直接碰到滤料表面产生拦截作用。b 图表示具有较大沉速的颗粒在重力作用下脱离流线,产生沉淀作用。而当颗粒具有较大惯性时,将受到惯性力作用脱离流线与滤料表面接触(惯性作用)(c 图),若颗粒粒径较小,由于受到布朗运动的剧烈作用,产生扩散至滤料表面(扩散作用)(d 图)。在过滤过程中,由于在滤粒表面附近存在速度梯度,非球体颗粒由于在速度梯度作用下,产生转动而脱离流线与颗粒表面接触(水动力作用)(e 图)。

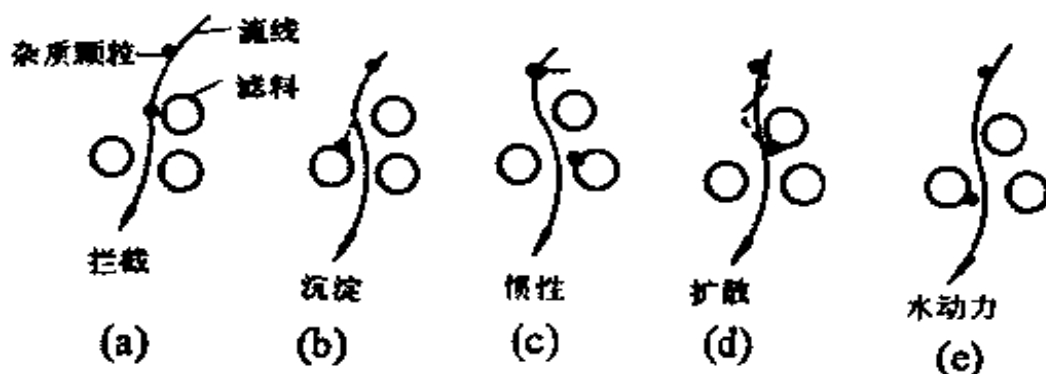


图 1-5

过滤机理所涉及的第二方面是当颗粒与滤料表面接触或接近时,依靠哪些力的作用使它们粘附于滤料表面上,即粘附机理。

研究表明,粘附作用是一种物理化学作用。当水中颗粒迁移到滤料表面上时,在范德华引力和静电力相互作用下,以及某些化学键和某些特殊的化学吸附力作用下,被粘附于滤料颗粒表面上,或者粘附在滤料表面上原先粘附的颗粒上。此外,某些絮凝颗粒的架桥作用也会存在。所以,粘附作用主要决定于滤料和水中颗粒的表面物理化学性质。过滤效果主要取决于颗粒表面性质而无需增大颗粒尺寸。关于粘附力的

来源,其相对数值及作用范围,至今仍然是个有待研究的复杂问题。

与颗粒粘附的同时,还存在由于孔隙中水流剪力作用而导致颗粒从滤料表面上脱落的趋势。粘附力和水流剪力相对大小,决定了颗粒粘附和脱落的程度。在过滤初期,滤料较干净,孔隙率较大,孔隙流速较小,水流剪力较小,因而粘附作用占优势。随着过滤时间的延长,滤层中杂质逐渐增多,孔隙率逐渐减小,水流剪力逐渐增大,以至最后粘附上的颗粒将首先脱落下来,或者水流挟带的后续颗粒不再有粘附现象,于是,悬浮颗粒便向下层推移,下层滤料截留作用渐次得到发挥。随着滤层中杂质截留量的逐渐增加,滤料层中水头损失也相应增加。当水头损失增至一定程度以致滤池产水量锐减,或由于滤过水质不符合要求时,滤池便须停止过滤进行反冲洗。

3. 滤池的选择

如上所述,以煤矿矿井水为生活水源水的处理中,过滤工序所涉及到的滤池主要有普通快滤池等 4 种型式滤池,其特点及适用条件如表 1-10 所示,煤矿生产单位可依据具体情况选择不同类型的滤池。

表 1-10

各种滤池的优缺点和适用条件

滤池形式	滤池特点	优 缺 点	适 用 条 件	
			滤前水悬 浮物含量 (mg/L)	规模和其它
普通快滤池	下向流、砂滤料的四阀式滤池	优点： 1. 有成熟的运转经验，运行稳妥可靠； 2. 采用砂滤，材料易得，价格便宜； 3. 采用大阻力配水系统，单池面积可做得较大；池深适中； 4. 可采用降速过滤，水质较好 缺点： 1. 阀门多，检修工作量较多 2. 必须设有全套冲洗设备	小于 10，个别达 15	1. 一般适用于大、中型水厂； 2. 单池面积一般不宜大于 100m^2 ； 3. 有条件时尽量采用表面冲洗或空气助洗设备
双阀滤池	下向流、砂滤料的双阀式滤池	优点： 同普通快滤池的 1、2、3、4； 5. 减少两只阀门，相应降低了造价和检修工作量 缺点： 1. 必须设有全套冲洗设备； 2. 增加形成虹吸的抽气设备		与普通快滤池相同

续表

滤池形式	滤池特点	优 缺 点	适 用 条 件	
			滤前水悬浮物含量 (mg/L)	规模和其它
虹吸滤池	下向流、砂滤料、低水头互洗式无阀池	优点： 1. 不需大型阀门； 2. 不需冲洗水泵或冲洗水箱； 3. 易于自动化操作 缺点： 1. 土建结构较复杂； 2. 池深大，单池面积不能过大，反冲洗时要浪费一部分水量； 3. 变水头等速过滤，水质不如降速过滤	小于 10，个别达 15	1. 适用于中型水厂（水量 $2 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ）； 2. 单池面积一般不宜大于 $30 \sim 25 \text{ m}^2$
无阀滤池	下向流、砂滤料、低水头带水箱反冲洗的无阀滤池	优点： 1. 不需设置阀门； 2. 自动冲洗，管理方便； 3. 可成套定型用钢制作，上马快 缺点： 1. 运行过程看不到滤层情况； 2. 清砂不便； 3. 单池面积较小； 4. 反洗时要浪费部分水量； 5. 变水头等速过滤，水质不如降速过滤		1. 适用于小型水厂，一般在 $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 以下； 2. 单池面积应小于 25 m^2

第五节 消毒

1. 概述

水经净化处理后,细菌、病毒、有机物及臭味等并不能得到较好的去除。所以,必须进行消毒处理。

水的消毒处理一般是生活饮用水处理工艺中的最后一道工序。消毒的目的在于杀灭水中的有害病原微生物(病原菌、病毒等),防止水致传染病的危害。其方法分化学法和物理法两类。化学法是在水中投加化学药剂,如氯、臭氧、重金属、其它氧化剂等。物理法是在水中不加药剂,而进行加热消毒、紫外线消毒等。在以煤矿矿井水为生活水源水处理中,目前主要采用的是氯消毒法。

2. 消毒方法的选择

目前,绝大部分煤矿在矿井水消毒处理中,采用氯消毒,消毒剂主要有:液氯、漂白粉(精)、氯胺、次氯酸钠等,各种消毒剂消毒的优缺点列于表 1-11 中,煤矿生产单位可依此表结合实际情况进行选择。

表 1-11

常用消毒方法

方法	分子式	优 缺 点	适用条件
氯 消 毒	液 氯	优点: 1. 具有余氯的持续消毒作用; 2. 成本较低; 3. 操作简单,投量准确; 4. 不需要庞大的设备 缺点: 1. 原水有机物高时会产生有机氯化物,尤其在水源受有机物污染而采用折点投加; 2. 水中含酚时产生氯酚味; 3. 氯气有毒,使用时需注意安全,防止漏氯	液氯供应方便的地点
	漂 白 粉	优点: 1. 具有余氯的持续消毒作用; 2. 投加设备简单; 3. 价格较液氯低廉; 4. 漂粉精含有效氯达 60% ~ 70%,使用方便 缺点: 1. 同液氯,易产生有机氯化物和氯粉味; 2. 易受光、热、潮气作用而分解失效,须注意贮存; 3. 漂白粉的溶解及调制不便;	适用于生产能力较小的水厂; 漂粉精尚可在水质突然变坏时作临时补充投加
	漂 粉 精	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 4. 漂白粉含氯量只有 20% ~ 30%,因而用量大,设备容积大	

续表

方法	分子式	优 缺 点	适用条件
氯 消 毒	次 氯 酸 钠	NaOCl 优点： 1. 具有余氯的持续消毒作用； 2. 操作简单，比投加液氯安全、方便； 3. 成本虽较液氯高，但较漂白粉低 缺点： 1. 不能贮存，必须现场制取使用； 2. 目前设备尚小，产气量少，使用受限制； 3. 需耗用一定电能及食盐	适用于小型给水
紫 外 线 消 毒		优点： 1. 杀菌效率高，需要的接触时间短； 2. 不改变水的物理、化学性质，不会生成有机氯化物和氯酚味； 3. 已具有成套设备，操作方便 缺点： 1. 没有持续消毒作用，易受重复污染； 2. 电耗较高，灯管寿命还有待提高	适用于集中用户用水，不适用于管路过长的供水

第六节 实例

1. 门头沟煤矿矿井水处理技术

1.1 概况

门头沟煤矿属北京矿务局,位于北京市门头沟区东辛房地区,距市中心 30 余公里,年产无烟煤 98.5 万吨,有职工 7500 多人。

门头沟煤矿因所处的地势较高,生产、生活用水非常紧张。而在煤矿开采过程中,为保证矿井的安全和生产的正常进行,井下涌出的矿井水汇入水仓,然后用水泵抽送至地面并直接排入永定河水系,因矿井水所含悬浮物等污染物超标,造成对永定河水系的污染,煤矿每年要交纳排污费。为了解决该矿生产、生活用水及保护永定河水系的环境,门头沟煤矿于 1982 年投资 47 万元,建造生产能力为 0.8t/d 的矿井水处理站,并于 1983 年正式投入运行至今。

1.2 水质特征

门头沟煤矿因井下各工作面距水仓较远,在矿井水流向井下水仓过程中,相当一部分悬浮物沉淀于井下排水沟内而得到去除,矿井水在井下水仓停留过程中,又有一部分悬浮物得到沉淀去除,所以,地面蓄水池取样分析表明,该矿矿井水除悬浮物、浊度、色度及肉眼可见物四项指标超过我国生活饮用水水质标准外,其他指标均符合要求,其中悬浮物约 30 mg/L,浊度约 80 度,属于一种水质比较简单的含悬浮物的矿井水。

1.3 处理工艺流程

由上述水质特征分析可知,处理利用该矿矿井水的关键

是去除悬浮物和色度,所以,主要处理工序为混凝、沉淀、过滤,其工艺流程见图 1-6。

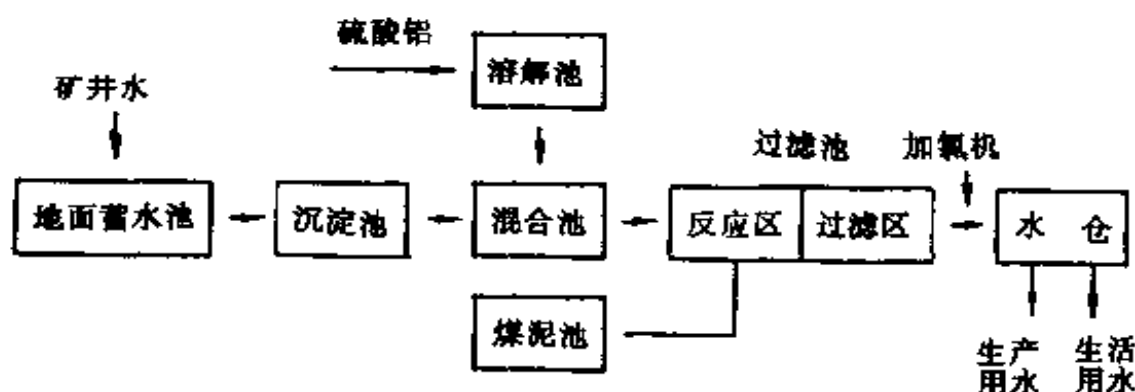


图 1-6 门头沟煤矿矿井水处理工艺流程图

来自井下水仓的矿井水经水泵提升至地面蓄水池,在重力作用下,蓄水池出水自动进入沉淀池,沉淀池出水在混合池中与混凝剂硫酸铝充分混合后进入过滤池,该过滤池分成两个部分,滤池底部实际上是一个絮凝反应区,凝聚微粒在此区通过絮凝以形成具有良好沉淀性能的大的絮凝体并产生沉淀,得以去除。反应区上部为过滤区,混凝沉淀处理后的矿井水经此区过滤后,出水经消毒处理后进入水仓,水仓中的水经门头沟卫生防疫站取样分析表明,各项指标都符合我国生活饮用水水质标准。

1.4 经济效益和社会效益

表 1-12 为门头沟煤矿矿井水处理经济技术一览表。从表中可知,吨水处理成本约 0.08 元,远低于北京市的自来水价格,所以,该矿每年因使用矿井水节约自来水费约 19.55 万元,3 年内将全部收回工程总投资。此外,解决了职工家属用水难的问题,消除了对永定河水系的污染,具有重要的环境意义、经济效益和社会效益。

表 1-12

矿井水处理经济技术表

项目	单位	指标
净化矿井水	万吨/年	170
工程总投资	万元	47
土建投资	万元	40
设备投资	万元	7
设备动力	kW	6.5
电 耗	kW·h	5.5
占地面积	m ²	5000
建筑面积	m ²	300
定 员	人	9
运行费用(年)	万元	13.6
处理成本	万元/吨	0.08

2. 平顶山矿区矿井水处理技术

2.1 概述

平顶山矿区是解放后由我国自行勘探、设计建设起来的重点煤炭基地,目前共有生产矿井 13 对;设计能力 1606 万吨/年,实际产量已达 1830 万吨/年。因该矿区地处我国北方,生产生活用水紧张,所以,该矿区于 1977 年就投资建成一座实际产水量为 2.6 万吨/天的矿井水处理站,到 1993 年平顶山矿务局已建成 6 座矿井水处理站,日产水量 6.0 万立方米。目前,正在继续开展矿井水资源化的研究工作和工程建设。

平顶山矿区的矿井水属含悬浮物矿井水,其水质比较简单,除悬浮物、细菌、色度、浊度等感观指标外,其他理化指标均能满足生活饮用水卫生标准。

2.2 工艺流程

平顶山矿务局的矿井水属含悬浮物矿井水,水质简单,其处理工艺原则上采用常规的混凝、沉淀、过滤、消毒工艺。因该矿务局自 1977 年以来,一直不断地进行着矿井水净化利用工作,所以,所设计的工艺流程得到不断更新和改进,依据各矿矿井水处理站运行经验表明,五矿于 1981 年建成的处理能力为 1.5 万吨/天的矿井水处理站工艺流程最为合理。其流程如图 1-7 所示。

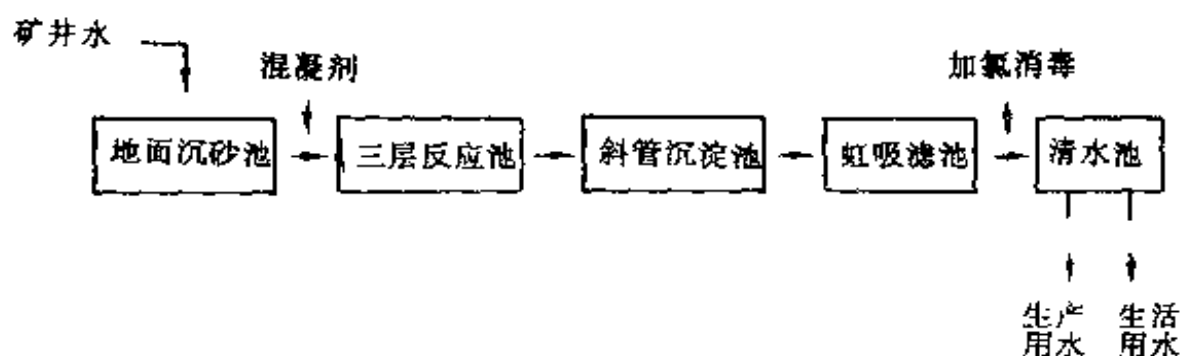


图 1-7 平顶山五矿矿井水处理工艺流程

煤矿矿井水经排水泵抽至地面沉砂池,出水与混凝剂混合后进入三层反应池(下面两层为隔板式反应池,上层为回转式反应式),三层反应池出水经斜管沉淀池沉淀处理后进入虹吸滤池过滤,滤池出水经氯气消毒后,出水水质达到我国生活饮用水水质标准,送入清水池供该矿生活、生产用水。

2.3 经济效益和社会效益

平顶山矿务局至 1993 年,已建成矿井水处理站 6 座,日产水量 6 万立方米。因该矿务局矿井水水质简单,所以,吨水处理成本约 0.12 元,按平顶山市 1990 年水价:生活用水 0.17 元/吨,工业用水 0.32 元/吨计,平顶山矿务局全年创产值 500 多万元,净盈利 273 万元。其中不包括免缴排污费的间接效益。矿井水净化利用不但使平顶山矿务局获得良好的经济效

益,而且解决了矿区生产和职工家属生活用水紧张问题,也改善了矿区环境,同时也安置了部分待业青年。

第二章 高矿化度矿井水的处理

第一节 概述

高矿化度矿井水是指含盐量大于 1000mg/L 的矿井水。据不完全统计,我国煤矿高矿化度矿井水的含盐量一般在 $1000 \sim 3000\text{mg/L}$ 之间,少量矿井的矿井水达 4000mg/L 以上。如甘肃靖远矿务局大部分矿井的矿井水含盐量在 4000mg/L 以上。因这类矿井水的含盐量主要来源于 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- 等离子,所以,其硬度往往较高,有些矿井的矿井水硬度可达 100 德国度。因受采煤等作业的影响,这类矿井水还含有较高的煤、岩粉等悬浮物,浊度大。据调查,这类矿井水水量约占我国北方国有重点煤矿矿井涌水量的 30%,主要分布于甘肃、宁夏、内蒙西部、新疆的大部分矿井及陕西的中部、东部,河南的西部、安徽的淮北、江苏的大屯、徐州,山东的龙口,辽宁的抚顺、阜新等矿务局的部分矿井。产生高矿化度矿井水的主要原因有:①由于西北地区降雨量少,蒸发量大,气候干旱,蒸发浓缩强烈,地层中盐分增高,地下水补给、径流、排泄条件较差,使地下水本身矿化度较高,故矿井水的矿化度也高。②当煤系地层中含有大量碳酸盐类岩层及硫酸盐薄层时,矿井水随煤层开采,与地下水广泛接触,加剧可溶性矿物溶解,使矿井水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 增加。③当开采高硫煤层时,因硫化物氧化产生游离酸,游离酸再同碳酸盐矿物、碱性物质发生中和反应,使矿井水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 等离子增加。④有的地区

地下咸水侵入煤田,使矿井水呈高矿化度,如山东龙口一些矿井,因海水入侵,使矿井水呈高矿化度。

如前所述,我国北方地区煤炭储量丰富而水资源紧张,所以,处理利用这部分矿井水是解决北方矿区生活、生产用水紧张状况的良好途径。因高矿化度矿井水盐含量高,处理工艺除包括第一章混凝、沉淀等工序外,其关键工序就是脱盐,所以,本章主要叙述高矿化度矿井水的脱盐处理。

第二节 脱盐方案的选择

煤矿高矿化度矿井水的含盐量一般在 $1000 \sim 3000\text{mg/L}$ 之间,属于我国大部分地区的苦咸水的含盐量范围,所以,有些煤矿也称高矿化度矿井水为苦咸水。目前,苦咸水脱盐方法在我国主要有两种。电渗析和反渗透脱盐技术,下面,将从电渗析和反渗透脱盐技术的进水水质、运行费用、运行可靠性等方面,对这两种脱盐方法作一简要的比较。

1. 进水水质要求

反渗透和电渗析脱盐技术均属于膜分离技术,对进水水质均有严格的要求,以防止膜污染。产生膜污染的因素主要来自三个方面:悬浮物、胶体和微粒;溶解性的无机物;溶解性的有机物。针对这三种污染物质,一般预处理方法有下列几种:

(1) 利用混凝、沉淀、过滤,去除水中的悬浮固体微粒和胶体物质。

(2) 利用活性炭等吸附剂进行过滤,去除水中油类等可溶性的有机物。

(3) 利用接触氧化等方法,除去铁、锰等金属离子,防止

这些物质在膜表面产生氢氧化物沉淀,并尽量降低进水硬度,防止产生 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀等污垢。

(4) 利用氯气消毒,杀灭细菌、藻类等微生物。防止这些微生物及其分泌的粘状物质在膜表面产生软垢。

上述的这些预处理步骤,对于电渗析和反渗透脱盐技术一般都是必要的。由于反渗透脱盐技术操作压力高,装置也比电渗析复杂,若膜受到污染,清洗更为困难。所以,反渗透脱盐技术对进水水质要求比电渗析高,其预处理的设备投资和操作费用就相应增多。

2. 运行费用

在进水含盐量为 $1000 \sim 3000\text{mg/L}$ 的条件下,电渗析和反渗透脱盐技术的操作费用与进水流速关系如图 2-1 所示。其

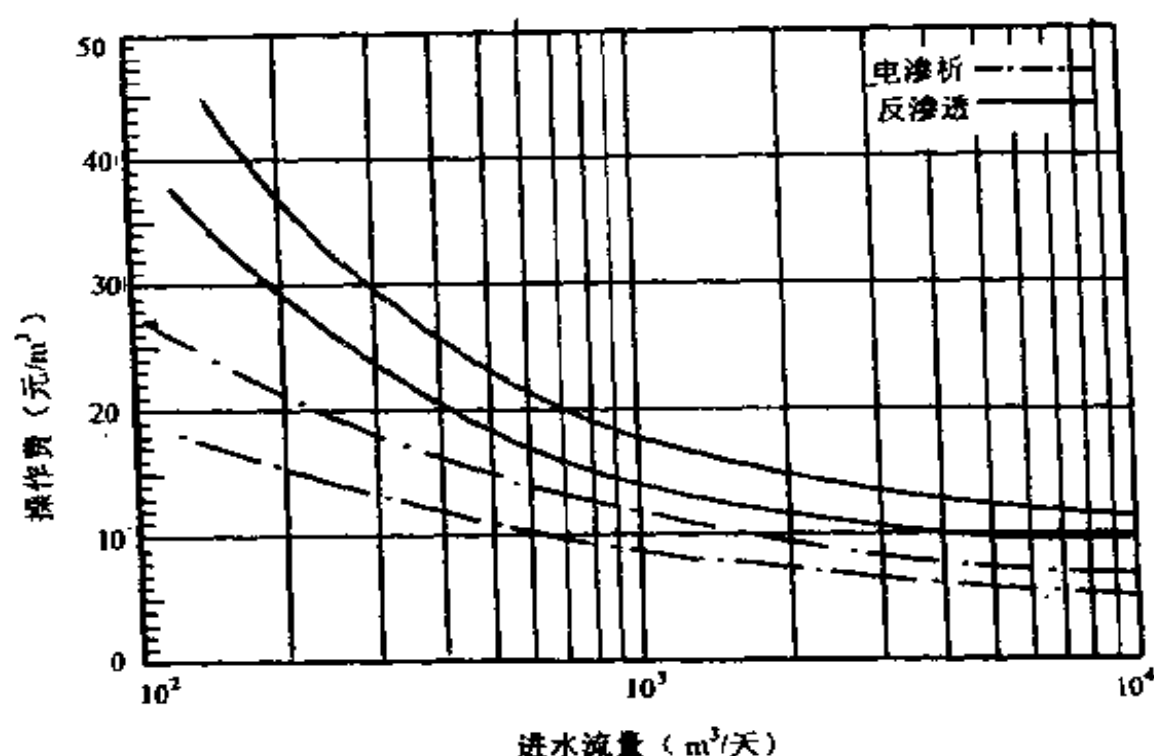


图 2-1

中,操作费用包括工人工资,能量消耗和膜的损耗费用。

图 2-1 表明,反渗透脱盐技术的操作费比电渗析高。原因有三个:①电渗析膜的寿命比反渗透长。据统计,在苦咸水淡化中,电渗析膜的寿命平均为 7 年,而反渗透膜的平均寿命仅为 3 年;②图 2-2 表明,采用反渗透技术生产 1m^3 淡水的能耗比电渗析高。

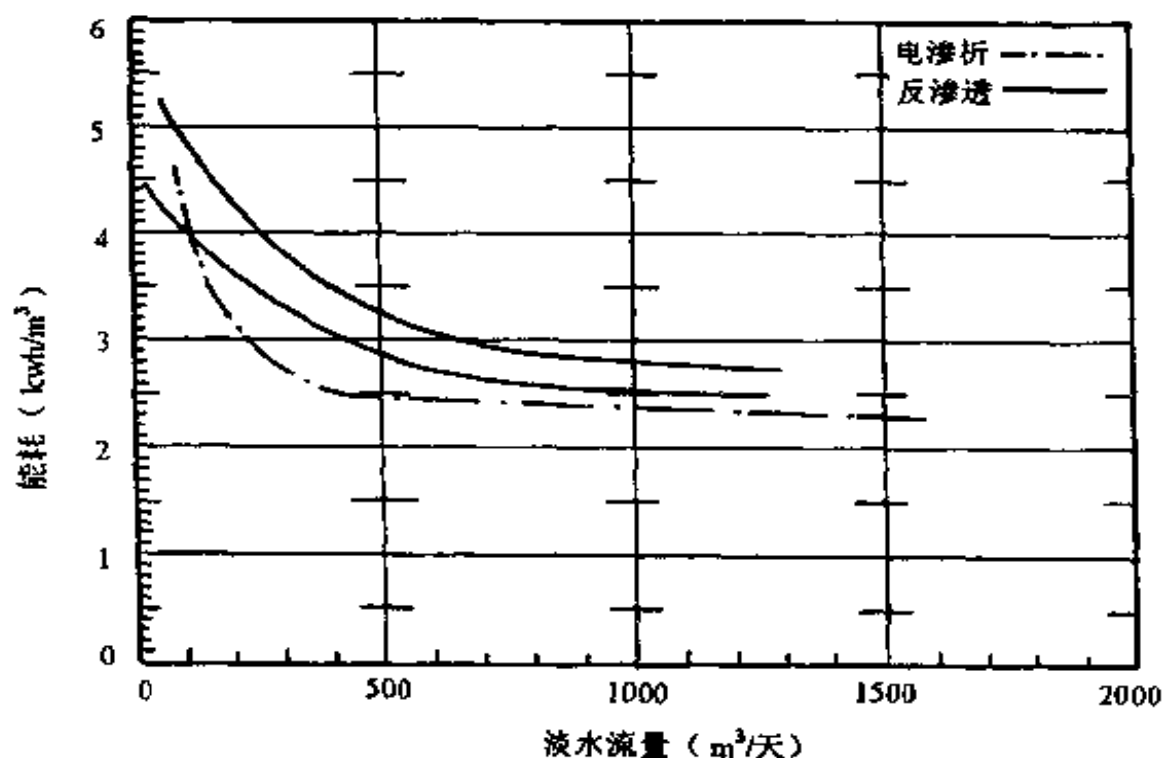


图 2-2

3. 投资费用

投资费用包括市政工程和水处理设备。电渗析和反渗透脱盐技术的投资费用与进水流量关系如图 2-3 所示。

图 2-3 表明,在相同进水流量、淡水产率的条件下,反渗透技术投资费用比电渗析低。其主要原因是电渗析技术的脱盐效率和淡水产率一般比反渗透低。要得到同样的脱盐率和淡水产率,电渗析技术必需增加脱盐设备。

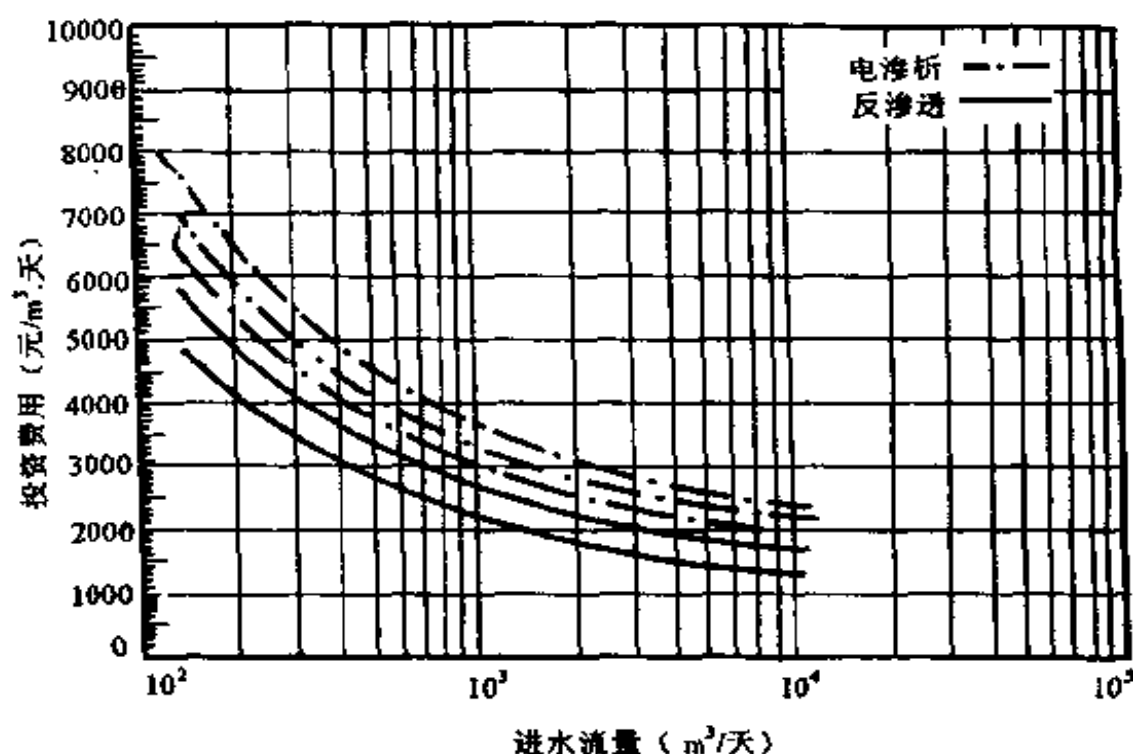


图 2-3

4. 运行可靠性

电渗析和反渗透脱盐技术均属于膜分离技术,为了保证设备正常运转和膜不受污染,要求操作人员具有较高操作水平和严格按操作步骤进行。因反渗透脱盐技术操作压力高,设备复杂,在系统运转和设备维护上要求就更加严格。电渗析脱盐技术自 50 年代末期引入我国以来,现已在苦咸水淡化,高、中压锅炉给水处理,水污染控制等方面得到了广泛的利用。而反渗透脱盐技术目前在国内仍处于深入研究和试用阶段。

综合考虑上述各因素认为,在煤矿高矿化度淡化处理中,采用电渗析脱盐技术较为可靠。因煤矿高矿化度矿井水中, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 浓度高,采用电渗析脱盐技术就更具优越性。所以,目前煤矿均选择电渗析脱盐技术作为高矿化度矿

井水的脱盐技术。

第三节 电渗析脱盐原理

现假设将两种不同浓度的盐水用一张离子交换膜隔开,浓盐水中的电解质离子将穿过膜扩散到淡盐水中。这种物理现象称为渗析过程,是一种自然发生的物理现象。若在膜的两边施加一个直流电场,溶液中离子在这个电场作用下,将作定向迁移。这种离子迁移过程称为电渗析过程。在电渗析过程中,离子交换膜起到了决定性的作用。所以,在叙述电渗析脱盐原理之前,必须先了解离子交换膜的特性。

1. 离子交换膜特性

离子交换膜是一种由高分子材料制成的具有离子交换基团的薄膜。水处理中一般常用的阴膜是季铵型,阳膜是磺酸型。

离子交换膜具有选择透过性、阴膜只允许水中阴离子透过而阻挡阳离子;阳膜只允许阳离子透过而阻挡阴离子。其交换机能如图 2-4 所示。造成离子交换膜具有选择透过性的原因主要是膜具有孔隙和离子基团。膜上孔隙的作用:在膜的高分子链之间存在足以容纳离子进出的孔隙,从膜的正面看,孔隙是直径为几十埃(\AA)($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)到几百埃的微孔,从膜的侧面看,孔隙是一条曲曲弯弯的通道,水中离子在电场作用下,通过这些迂回曲折的通道作定向迁移,由膜的一侧进入另一侧。

膜上孔隙的作用:在膜的高分子链上,连接着可以在水中产生解离作用的活性基团——碱性活性基团和酸性活性基团。在水溶液中,这些活性基团发生解离作用,如图 2-5 所示,阴

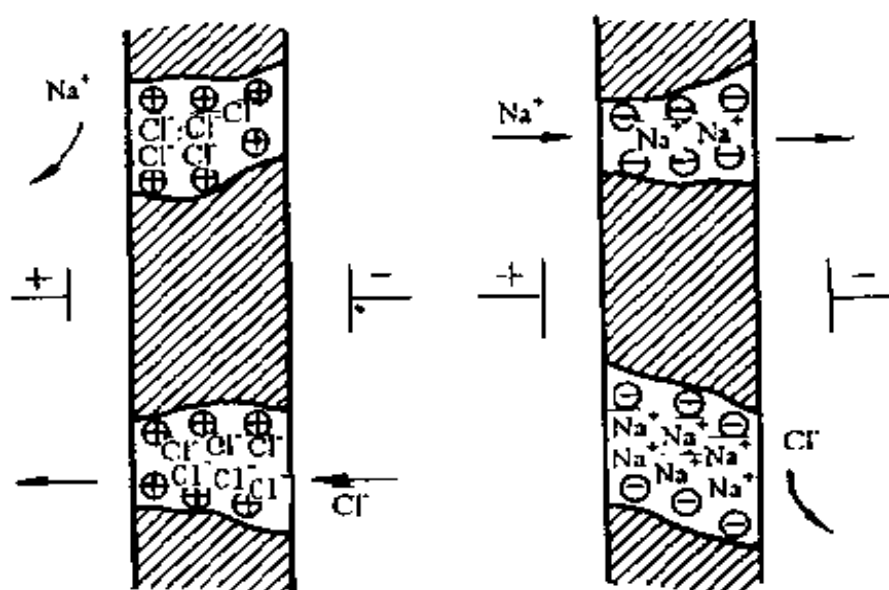


图 2-4

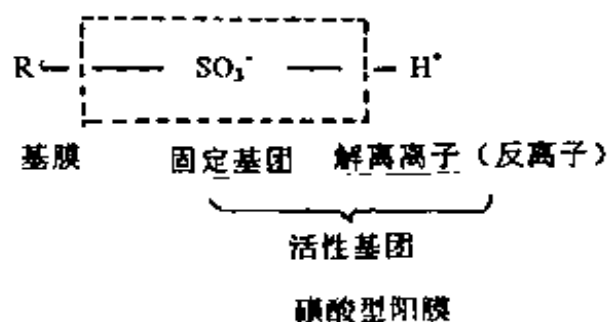
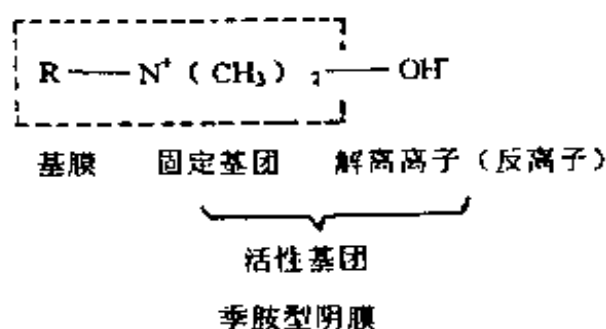


图 2-5

膜上解离出来的 OH^- 与阳膜上解离出来的 H^+ 一起进入溶液中,因此,阴膜上留下了带正电荷的固定基团,阳膜上留下了带负电荷的固定基团。由于正电荷排斥水中的阳离子,负电

荷排斥水中的阴离子。所以,阳膜只允许水中阳离子通过,阴膜只允许水中的阴离子通过。

2. 电渗析脱盐原理

将一张阳膜、阴膜与另一张阳膜、阴膜连续交替排列起来,在膜与膜之间放置具有一定水流通道的隔板,便组成了若干个相互独立的隔室,在各个隔室中通入待脱盐的原水,并在两端设置电极,接上直流电源后,就开始了电渗析脱盐过程,如图 2-6 所示。在图 2-6 中,进入 1、3、5、7 室水中的离子,在直流电场作用下,作定向移动。阳离子向阴极移动,透过阳膜进入极水室和 2、4、6、8 室。阴离子向阳极移动,透过阴膜进入 2、4、6、8 室。因此,从第 1、3、5、7 室出来的水,阴、阳离子数含量降低,成为淡水。

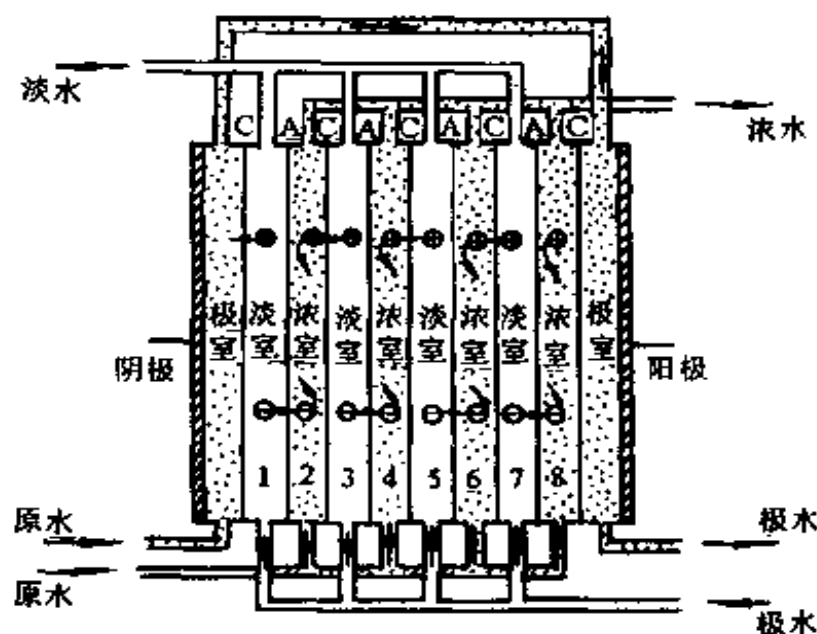


图 2-6

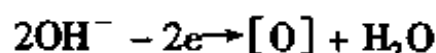
进入 2、4、6、8 室水中的离子,在直流电场作用下,同样作定向移动。阳离子向阴极迁移。但由于受阴膜的阻挡而仍留

在室中；阴离子向阳极迁移，由于受阳膜阻挡也仍留在室中。1、3、5、7室中的阴、阳离子由于受电场作用，穿过膜进入2、4、6、8室中，所以，2、4、6、8室中离子数增加，含盐量升高，成为浓水。利用导管分别汇集淡水和浓水，可得到一股淡水和一股浓水。

3. 电极反应

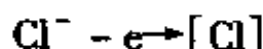
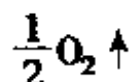
电渗析器通电以后，两端的电极表面上还有电化学反应发生（在电极与溶液界面上发生反应称为电化学反应，以区别于在溶液中发生的化学反应）。以含盐水溶液为例，反应如下：

在阳极： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$



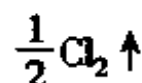
（称为新生态氧或初生态氧）

↓

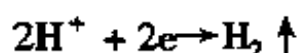


（称为新生态氯或初生态氯）

↓



在阴极： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$



在阳极室，由于 OH^- 减少，极水呈酸性，并产生性质非常活泼的原子状态氧 $[\text{O}]$ （或称为初生态氧）和氯气，对电极造

成强烈的腐蚀。所以一定要考虑电极材料的耐腐蚀性。在阴极室,由于 H^+ 离子减少,极水呈碱性,当极水中有 Ca^{++} 、 Mg^{++} 和 HCO_3^- 等离子时,则与 OH^- 离子生成 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 等水垢,结集在阴极上,同时阴极室还有氢气排出。

靠近电极的隔室(极室)需要通入极水,以便不断排除电极过程的反应产物,保证电渗析器的正常安全运行。阴极室和阳极室的流出液(极水)中,分别含有碱或酸和气体,因为浓度很低,一般都废弃不用。

考虑到阴膜容易损坏并防止 Cl^- 离子透过进入阳极室,所以在阳极附近一般不用阴膜,而应用一张阳膜(或一张抗氧化膜)。在电渗析技术脱盐过程中,能量主要消耗于克服电流通过电渗析器时所受的阻力和电极反应两方面,电极反应虽然不能产生淡水,但为使电流不断通过电渗析器,电极反应是必不可免的,为降低这部分能量消耗所占的比率,实际应用中都是采用装有成百对阴、阳离子交换膜的多层式电渗析器。

第四节 电渗析技术脱盐方式和工艺流程

1. 电渗析设备简介

电渗析器是由膜堆、极区和夹紧装置三部分组成的。其中膜堆是由交替排列的浓、淡室隔板和阴、阳离子交换膜所组成,是电渗析器除盐的主要地方。极区包括电极、极水框和保护室,用以供给直流电,通过及引出极水,排出电极反应产物,从而保证电渗析器的正常工作。此外,在电渗析技术脱盐处理中,还需要一些辅助设备,主要有整流器、水泵、过滤器、流量计、水箱、仪器仪表等。

2. 电渗析器的组装方式

电渗析脱盐过程是在隔板的流水道中进行,因此,隔板流水道的流程总长度对处理后出水水质有极大的影响。流程长度长,则出水水质好。另外,电渗析器的产水量与并联的隔板总数有关,并联隔板数越多,产水量就越大。

由于原水的水源,以及对出水水质和水量的要求不同,电渗析器的本体组装方式也不同。一般为了增加产水量,可以增加膜对并联数;为了提高出水水质,可以多段串联,增加处理流程长度。为了以后叙述方便,先介绍几个概念。

2.1 基本概念

(1) “膜对”

“膜对”(简称“对”)是电渗析器中的一个最简单的脱盐单元。它是由一张阳膜,一张浓(或淡)室隔板,一张阴膜,一张淡(或浓)室隔板组成。

(2) “级”

电渗析器内部,一对电极之间的膜堆部分称为级。

(3) “段”

电渗析器中,浓、淡水隔板水流方向一致的膜堆部分称为一段。凡是水流方向每改变一次,段的数目就增加 1。

(4) “台”

用夹紧装置将各部件锁紧成一个电渗析器本体,称为“台”。它可以是一级一段,一级多段,一段多级或多级多段等形式。

(5) “系列”

多台电渗析器串联起来,一次脱盐流程的整体,称为“系列”。

2.2 膜堆组装形式

(1) 并联组装

①一级一段并联(图 2-7)。这种组装形式,在一台电渗析器内,浓、淡室的水流方向是不变的。一般适用于产水量较大,水质要求不高,无回路或短回路隔板的电渗析器,多台串联组成一个系列,以满足一定的出水水质要求。对单台电渗析器来说,产水量与“膜对”数成正比,水质决定于一块隔板的流程长度。

②两级一段并联(图 2-8)。这种形式一般较少选用,它与一级一段并联组装相似,唯一不同处就是增加一个共电极。电渗析器运行总电压可以降低,要求整流器输出的直流电压也可以相应减小。在膜与隔板厚度不均匀时,可以调整组装偏差,提高一台电渗析器的装膜对数。

(2) 串联组装

①一级两段串联(图 2-9)。这种组装形式,在一台电渗析

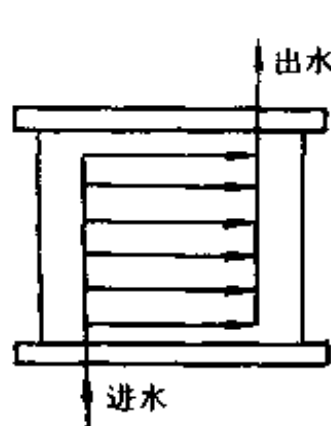


图 2-7

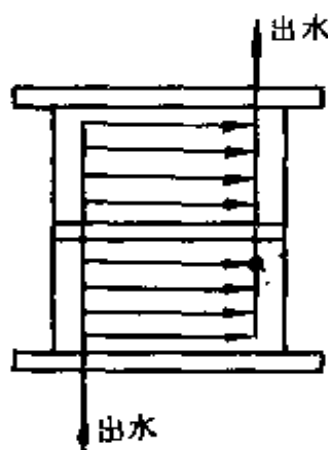


图 2-8

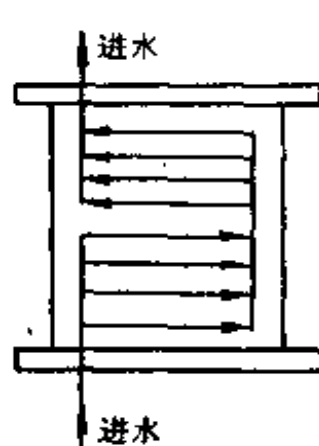


图 2-9

器里,使用了一对电极,浓、淡室的水流方向改变了一次。一般适用于处理水量较小、脱盐率要求较高的一次脱盐流程的电渗析器。其产水量与单段的膜对数成正比,水质决定于两

段流程长度之和。运行电压为两段膜堆电压的总和。但极限电流较低。

②两级两段串联(图 2-10)。这种形式要比一级两段串联组装使用得广泛。膜对的放置与一级两段相似,仅中间多加了一个共电极,组成两对电极。电渗析器的运行电压为单段的膜电压,这样就可较低电压下操作,适当提高每级的极限电流。

(3) 并联、串联综合组装

例如四级两段并串联综合组装(图 2-11),第一级与第二级的膜堆并联,第三级与第四级的膜堆并联,并联后的两大膜堆再行串联。这种组装形式称为并、串联综合组装。其运行电压较低,仅为单级膜堆电压。它的产水量为两段膜堆的产水量之和,水质也决定于两段的流程长度。因此,这种形式组装的电渗析器,它的产水量、水质以及运行电压均较适宜,一般适用于中小产水量的电渗析站。

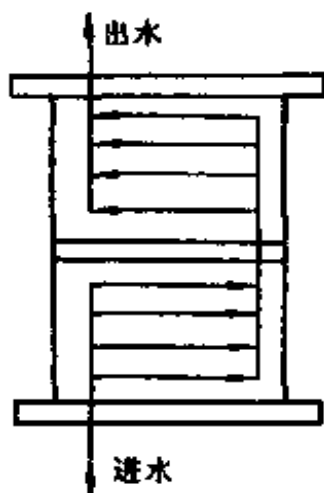


图 2-10

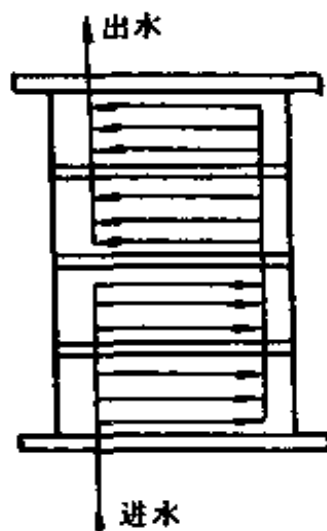


图 2-11

以上介绍的几种组装方式适用于不同的场合,一般水质

要求较高时,串联的段数就要增多些。根据各使用单位的经验,认为每级中一段比一级中多段要好,其原因为:①一级多段时,段与段之间水流是逆向的,在两段之间转折倒向的膜两边,膜一边的进水部位(压力高),正好是膜的另一边的出水部位(压力低),因此有压力差存在于这张膜上,促使膜凸入压力较小的一室,导致该室膜间距离或通道过小,产生水流不畅,发生结垢,甚至堵塞而影响电渗析器的正常运转。②在一级多段中,第二段的进水正好是第一段的出水,水中含盐量势必比第一段的进水为小。极限电流的大小是与浓度有关的(浓度越低,极限电流越小),故一级多段中,极限电流只决定于浓度最低的一段。这样就迫使电渗析器的操作电流降低,从而降低了电渗析器的效率。

2.3 浓、淡室水流流向

在组装一个膜堆时,尤其在无回路或短回路隔板的电渗析器中,浓、淡室的水流方向可以是并流,也可以是逆流或错流。

(1) 并流(图 2-12)

在膜堆内,浓、淡室的水流方向是平行同向的。此种组装形式,在浓、淡室隔板的每一个相应部位,压力分布基本上平衡,故不存在浓、淡室间的压力差,这样有利于水流均匀分布和流畅。但是,随着脱盐流程的增加,浓、淡室隔板在相应部位的浓度差异增大,从防止浓差渗析的观点来看,对脱盐是不利的。目前,国内使用并流形式较多。

(2) 逆流(图 2-13)

在膜堆内,浓、淡室的水流方向是平行反向的。该组装形式,在浓、淡室隔板每一个相应部位,其压力分布是不平衡的,在两室之间存在压差,膜将向压力小的一室凸陷,造成水流通

道狭小或阻塞,不利于水流均匀分布。但是,在浓、淡室隔板相应部位上的浓度差异,要比并流形式小,从防止浓差扩散角度来分析,对脱盐是有利的。

(3) 错流(图 2-14)

在膜堆内浓、淡室的水流方向是交叉垂直的。在浓、淡室隔板的相应部位上,压力和浓度的差异情况比较错综复杂;但从避免隔板浓、淡水内部渗漏角度来说,较并流、逆流形式为好,产水量也有所增高。这是值得进一步研究的一种形式。

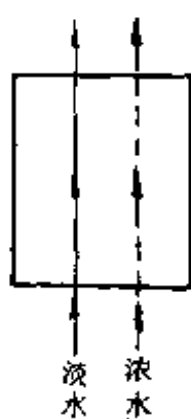


图 2-12



图 2-13

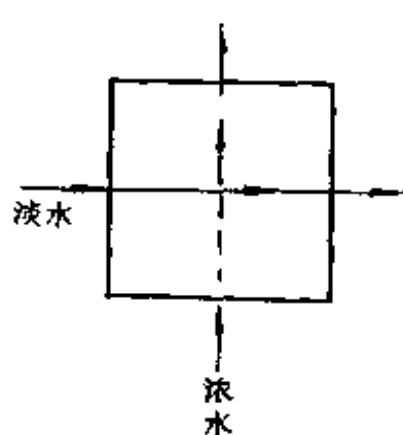


图 2-14

2.4 浓、淡室进出水管的布置方式

隔板和膜上的进出水孔叠合组装,就构成电渗析器内部的浓淡水进出口连接导管。通过隔板上的布水道,将水分布在电渗析器内部的每个隔室。若水流分配不均匀,某些隔室的流量不足,将产生局部极化而影响电渗析器的运行效果、耗电量和运转周期。

一般来说,电渗析器浓、淡室的进出水管布置方式(也即向本体的供水方式)有如下三种:

图 2-15 所示,浓、淡室的进口和出口在电渗析器的相对方向(也即进口管在一个方向,出口在另一个方向),根据试验表明,水流分配不均匀。

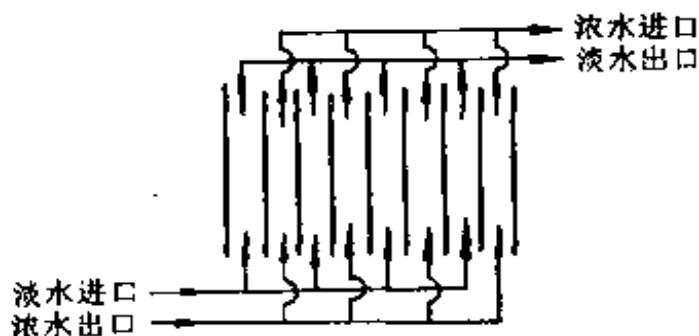


图 2-15

图 2-16 所示,进口和出口在电渗析器的同一方向(也即浓淡水进口管在一个方向,出口也在这一方向),水流分配比较均匀,然而随着隔室数目的增多,水流分配均匀性逐渐变坏。

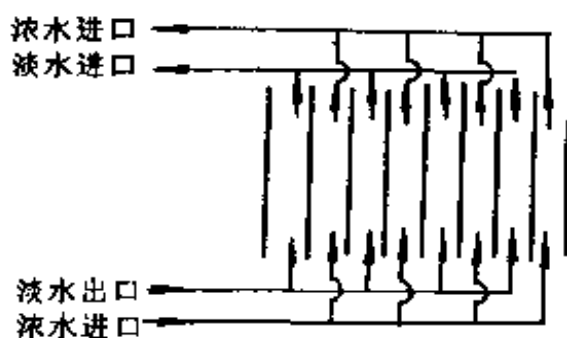


图 2-16

图 2-17,浓水和淡水同时在电渗析器的两侧进出,水流分配均匀性最好。这是由于降低了管内流速,使水流向各隔室均匀分配变得容易起来。

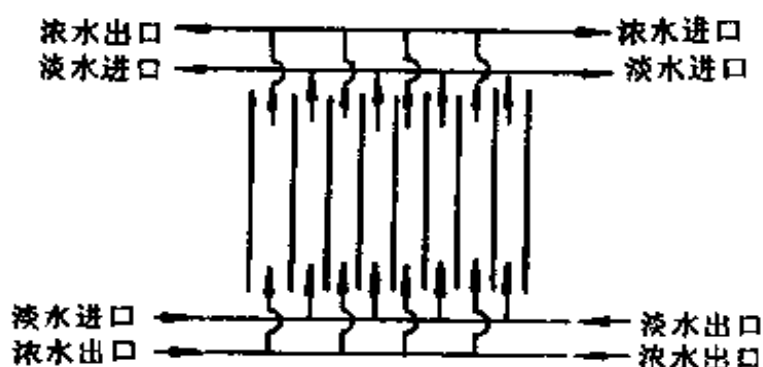


图 2-17

3. 电渗析器的本体组装

在确定电渗析器本体的组装方式后,在组装中应注意:电极、极框、阴离子交换膜、浓淡水隔板等的排列顺序,绝不可搞错和颠倒,否则将影响电渗析器出水的水质。图 2-18 为电渗析器组装示意图。

组装时,要注意隔板布水道的部位和浓、淡室的进出水孔的关系,不能搞错,否则浓水进入淡室,而淡水窜进浓室,影响出水水质。因此在组装前,要作好充分的准备工作,按图中各零部件排列的程序,事先安排就序,组装时可减少错乱现象。

组装时,还要注意膜的孔位与隔板的进出水孔一致,应使膜孔稍大于隔板的进出水孔,一般孔径大于 $2 \sim 3\text{mm}$,这样可改善进出水孔的阻力以及布水道处因膜的塌陷而产生的阻力。

图 2-18 中表示的导水板,是将浓、淡、极水由外界引入电渗析器和由电渗析器中引出的装置,起过道的作用,故又可称为配水板。一般分两种:一种是仅起上述配水作用,另一种既是导水板又是电极板(即电极镶嵌在导水板的中间)。

导水板,一般是一块聚氯乙烯硬板。设置在电渗析器两

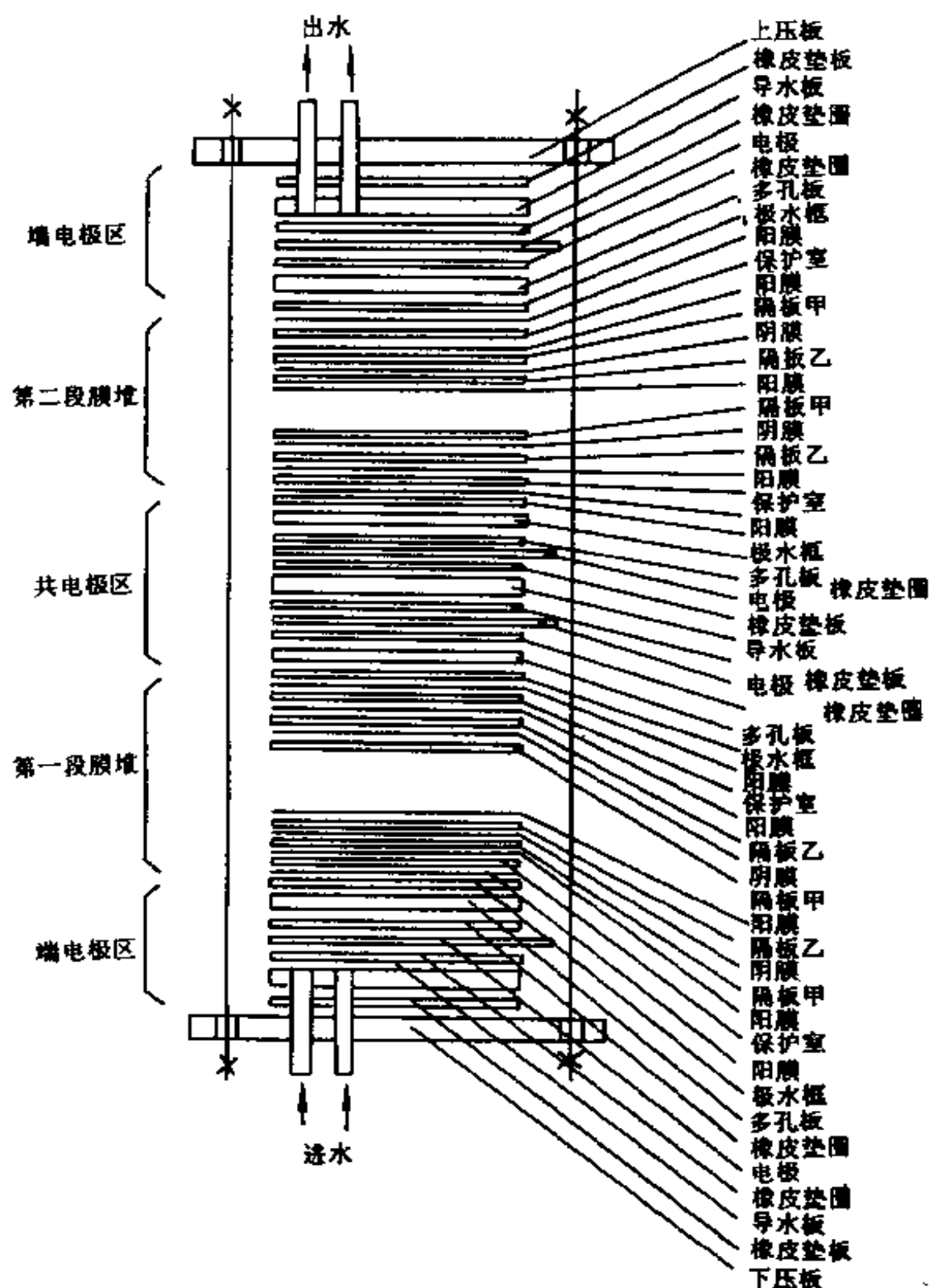


图 2-18

端的称端导水板,视膜堆厚度的不同,端导水板厚度一般采用30~50mm;设置在电渗析器内部多级中的导水板称中间导水板,当采用内管路系统时,中间导水板可适当薄一些,厚度一般取20~30mm。

导水板与外管道的连接有两种方式:一种是端边引水,即在导水板端边上钻孔与进出水相通,再焊上管子与外管道接通;另一种是板面引水,即在导水板板面上与进出水孔相对应的地方开孔,导水板中挖开长沟,根据水量大小,板面向外的一侧开1~2个与外管道连接的口。

电渗析器的放置形式,对其性能有着明显的影响。对无回路隔板的电渗析器来说,立放的效果较好。对长回路隔板的电渗析器,采用平放,但要水平,否则容易产生水流死角,不易赶走电渗析器内的气泡。若有气泡存在的情况下通电,有可能发生烧坏离子膜的事故。

4. 电渗析技术脱盐方式

目前,电渗析技术脱盐的常见脱盐方式主要有三种类型:

(1) 直流式脱盐是一种连续式的操作。原水经水泵送入电渗析器脱盐后,出来的淡水就是符合要求的脱盐水,其工艺流程如图2-19所示。

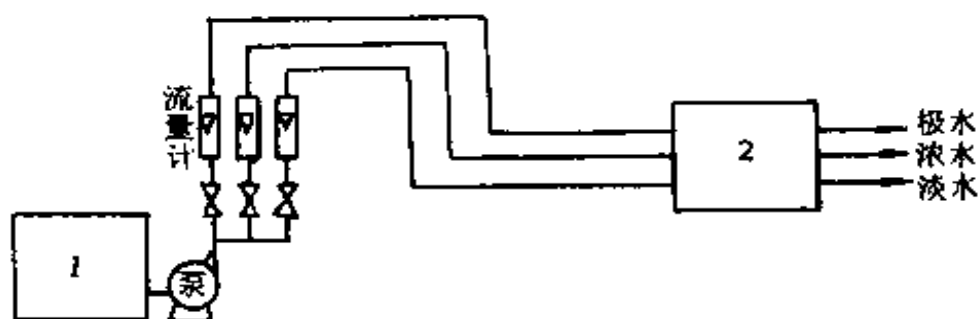


图 2-19

直流式脱盐工艺的优点是操作简单,可连续获得淡水,辅助设备少,动力消耗小。缺点是淡水产量较低。这种工艺一般适用于原水硬度高的中、小型水处理站。

(2) 循环式脱盐工艺,该工艺是一种间歇式操作。由原水池取一定量的原水,以较快的流速,循环进出电渗析器,进行循环脱盐处理。当这批水的水质达到要求后,将淡水放入淡水池以供应用。然后再换新的原水,其工艺流程如图 2-20 所示。这种工艺流程的优点是淡水水质不受原水含盐量高低的影响。水流在电渗析器内的流速大,不容易产生结垢且电渗析器的体积较小,脱盐速度快。缺点是不能连续制得淡水,辅助设备多,动力消耗大,电流效率低,耗电量大,随着脱盐过程的进行,要逐渐降低电流密度,操作较麻烦。循环式脱盐工艺一般只适用于制水量小,原水含量高,出水水质要求较高的小型水处理厂。

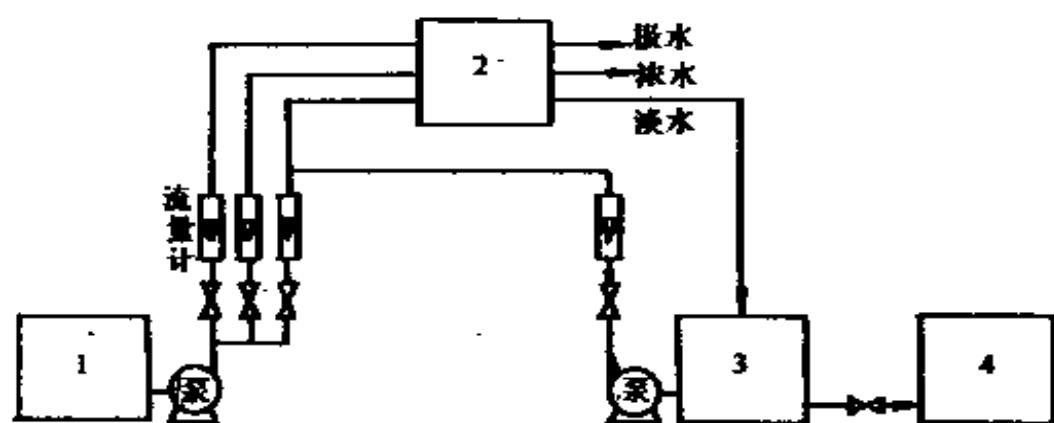


图 2-20

(3) 部分循环式脱盐工艺。该工艺是循环式和直流式相结合的结果,属连续式操作。工艺流程如图 2-21 所示。原水进入电渗析器脱盐后,出口的淡水分两部分,一部分提供使

用,一部分回流到原水池,与原水混合,使原水含盐量适当降低后,再进入电渗析器脱盐处理。部分循环式脱盐的优点是可以连续制取淡水,并可用定型设备来适应不同的水质、水量的要求,对原水水质变化的适应性较强。缺点是管路系统复杂,辅助设备多。所以,这种工艺适用于脱盐率要求高、规模大的千吨以上的电渗析水厂。

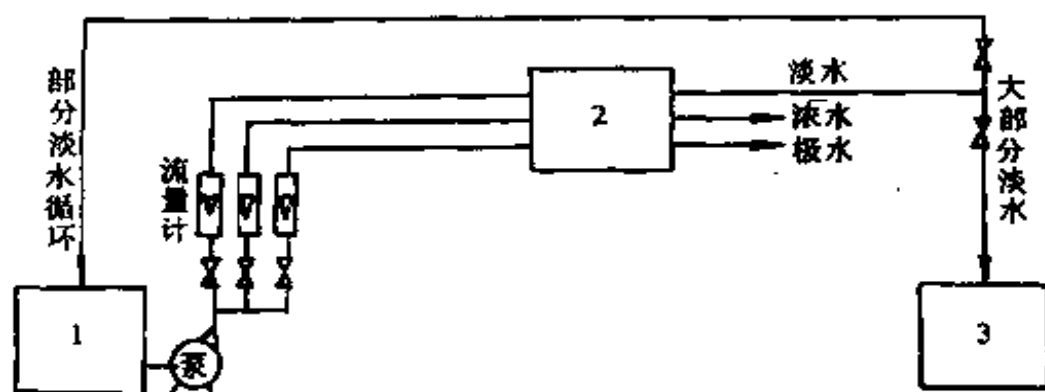


图 2-21

5. 电渗析技术脱盐工艺流程

根据煤矿高矿化度矿井水的水质特征、出水水质、产水量、厂房的面积和设备的数量、投资大小等不同情况,可采用不同的电渗析技术脱盐工艺流程。一般常用的有以下几种:

(1) 直流式除盐,浓水直接排放处理流程。

这种工艺流程采用水泵三台(其中一台耐酸泵)、两级一段电渗析器两台(串联运行)、预处理水池一个、除盐后的淡水池一个。

经预处理后的水,由水泵加压分别进入电渗析器的淡水室、浓水室和极水室,出口淡水全部流入淡水池,由水泵加压供给用户。由于原水硬度较高,故采用浓水直接排放。为了提高原水利用率,采取将极水全部回收收到预处理后的水池,并

调整原水进入电渗析器淡、浓水室的比例,将 1:1 改为 1:0.8,浓水室的流量减少后,压力下降,可设高位浓水槽,增大浓水出口背压,因此浓水流量虽然减少,但压力不会下降,使浓、淡水压力保持基本平衡。过滤器借高位浓水槽的压差,利用浓水进行反冲洗。因为原水硬度高,电渗析器酸洗设专用酸泵,从正向与反向分别进酸进行酸洗。其工艺流程见图 2-22。

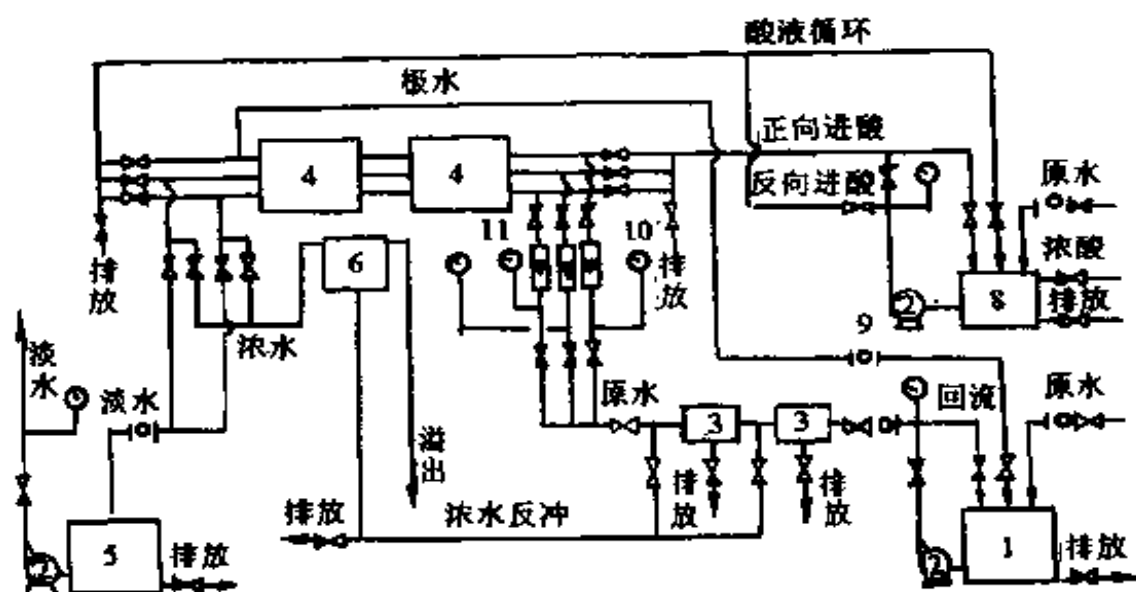


图 2-22

这种水处理流程,适用原水硬度较高的中、小型水处理站。

(2) 直流式除盐,浓水部分循环水处理流程。

这种水处理工艺流程采用四台水泵(分别用于原水、浓水、淡水加压及酸洗)、两台串联运行的一级一段电渗析器。由于原水硬度不高,故采用浓水部分回收循环使用,而极水是全部回收至浓水池,这里的浓水与补充的硬水混合后,由浓水泵加压,经浓水过滤器送入电渗析器的浓水室。而预处理后水池的原水由硬水泵加压,经过原水过滤器送入电渗析器的

淡水室和极水室。电渗析出口淡水流入淡水池,由淡水泵加压供给用户。过滤器的反冲洗都是利用经浓水泵加压后的浓水。电渗析酸洗是专用耐酸泵。其工艺流程见图 2-23。

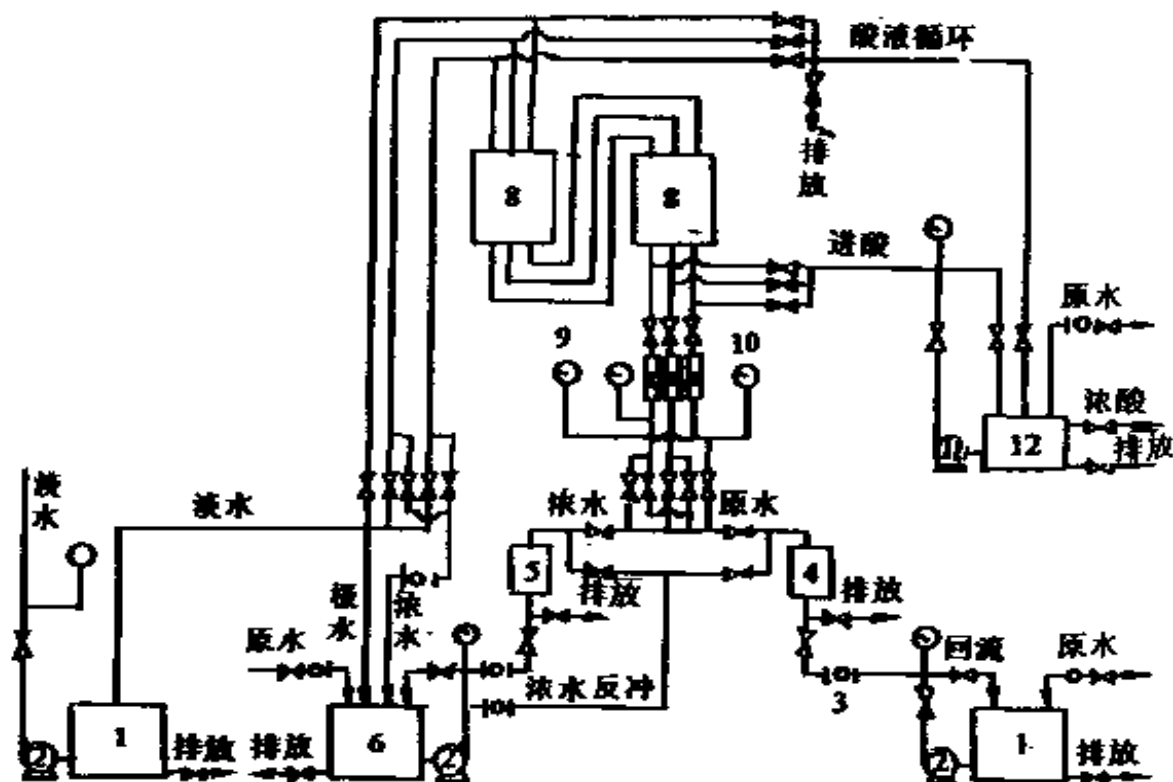


图 2-23

这种水处理工艺流程,适用于原水硬度不高的大、中型水处理站。

(3) 部分循环式除盐、浓水综合利用的水处理流程。

这种水处理工艺流程采用四台水泵(分别用于原水、混合水、淡水加压及酸洗)两台单台运行的两级一段电渗析器。

出口淡水大部分流入淡水池,由淡水泵加压供给用户,另一部分淡水回流到原水池,与预处理后水混合后,由原水泵加压又送至电渗析器,浓水大部分回收得到混合水池,与部分原水混合后,用混合水泵加压供生活用水,另一部分浓水回收得到浓

水池,也用混合水泵加压供电渗析或过滤器反冲洗用水,这样可使浓水达到大部分利用。电渗析器酸洗时,也采用专用酸泵,其工艺流程见图 2-24。

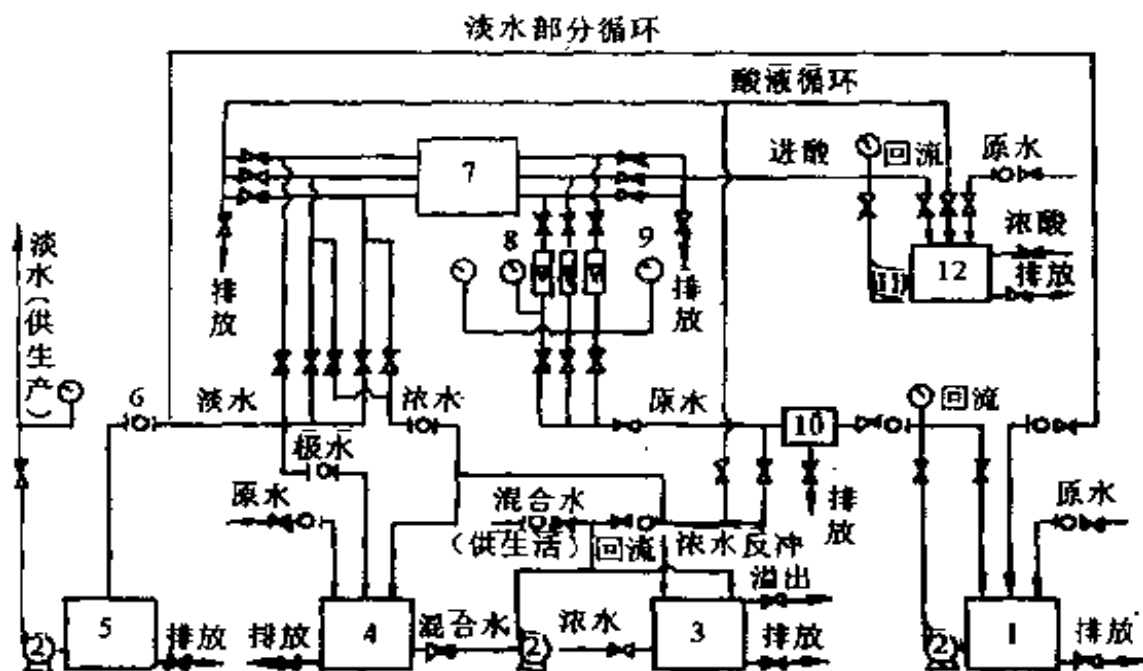


图 2-24

这种制水流程,一般适用于含盐量在 1000mg/L 以下的原水,而且要求除盐率达到 50% 左右的场合。

第五节 电渗析器调试及操作运行

1. 电渗析器的调试

电渗析器能否长期稳定、安全运行,除与原水水质和本体结构有密切关系外,还取决于操作参数的确定和运行条件的控制。虽然在电渗析器出厂前均作了基本性能指标的调试测定,但由于煤矿高矿化度矿井水本身的水质特征和煤矿实际

现场条件的不同,在电渗析器安装完毕后,必须进行一次较全面的调试。其目的在于根据煤矿高矿化度矿井水的水质特征,测定该台电渗析器操作性能指标,摸索该电渗析器的运行规律,适宜的运行条件,以便确定设备安全运行的操作控制参数,制订合理的操作规程。调试的主要内容有:通水压力试验和极限电流的测定。

1.1 通水压力试验

电渗析器组装以后,首先要进行通水试验,目的是检查设备组装的严密性。开车时,水压要从低到高,逐步升高,加大流量。当发现电渗析器本体或者其他部件漏水时,应及时找出原因,采取措施,排除漏水现象后,再继续进行实验。在试验中,至少有三种以上不同流量,其中最后一次的流量要达到产品名牌规定的满负荷流量。

1.2 极限电流的测定

假设原水含盐量为 C_0 ,电渗析器在通电之前,淡水室和浓水室中水的含盐量也为 C_0 。当电渗析器接上电源后,由于水中离子受到电流的作用,淡水室中离子不断向浓水室迁移,使阴膜右侧淡水室中水的含盐量下降为 C ,而左侧浓水室中水的含盐量上升为 C_1 ,详见图 2-25。当含盐水在淡、浓两室流动时,在离子交换膜即阴膜表面和水之间必然存在一层滞流边界层 δ 。由于离子透过膜的速度比其在滞流边界层 δ 中的迁移速度快得多,所以淡水室阴膜表面水的含盐量 $C' < C$,浓水室阴膜表面水的含盐量 $C'_1 > C_1$ 时,随着工作电流的增大, C' , C_1 不断下降,当 $C' = 0$ 时,即阴膜与水界面上的阴离子全部参加了电迁移,这时,电渗析过程处于临界状态,其对应的电流为极限电流, I_{lim} 。若继续增大工作电流,必然迫使滞流层中水电离成 OH^- 和 H^+ 来负载电流。 OH^- 离子在电

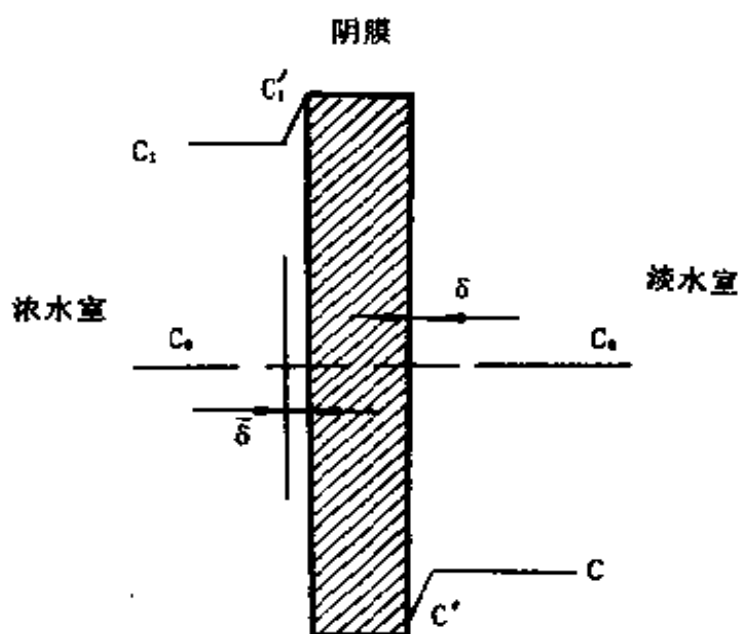
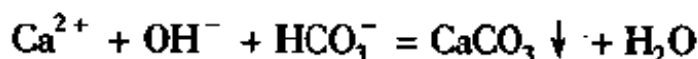
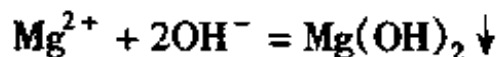


图 2-25

流作用下,透过阴膜,使阴膜浓水室一侧的 pH 值升高。浓水室中阳离子由于受到电流的作用,在阴膜表面富集。若水中存在 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 在阴膜表面将产生下列沉淀反应:



这些沉淀物将附于膜表面,造成膜电阻增加,能耗加大,膜的有效面积降低,使用寿命缩短。为了确保设备的安全运行,避免极化沉淀的产生,要求控制操作电流低于极限电流操作。因此,极限电流是电渗析器的一个重要操作控制指标。

目前,极限电流的测定方法主要有电压-电流变化法,电流-流出液 pH 值变化法等。因电压-电流变化法简便快速,故目前均采用此法。

电渗析器的工作电压为极区电压与膜堆电压之和。为了便于对对数不同的电渗析器进行比较,排除电极室对极限电

流测定的影响,必须直接测定膜堆电压,从而计算膜对电压(膜堆总电压等于膜对电压与膜对数目的乘积)。然后采用平均“膜对电压”绘制电压-电流曲线。

测定膜堆电压用的金属箔导电片边,在压紧电渗析器之前应预先放在第一张阴膜外侧(包括阳膜)与最后一张隔板边框内缘 20mm 左右。

在测定中,每台装置应测三个不同流速,其中一个流速要符合产品铭牌。其测定步骤如下:

(1) 保持进水水质的稳定。

(2) 固定浓、淡水和极水的流量与进水压力(浓、淡水压力可分别略高于极水 $0.1 \sim 0.2 \text{ kgf/cm}^2$ ($1 \text{ kgf/cm}^2 = 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$)), 稳定后记录。

(3) 逐次提高操作电压(每次电压以每对膜 $0.1 \sim 0.2 \text{ V}$ 时的数值(递增), 每升高一次电压的间隔时间约 $2 \sim 3 \text{ min}$, 待电流稳定后, 立即记录相应的电流值。

(4) 将对应的电压 - 电流数据在直角坐标纸上, 以电流为横坐标(单位为 A), 膜对电压为纵坐标(单位为 V) 作图得伏安曲线。

在实践中发现, 伏-安图线可能有三种情况, 其图形如图 2-26 所示。

对于图 2-26(a) 来说, A 为极限点, 对于图 2-26(b) 来说, 因煤矿高矿化矿井水含盐量比较高, 硬度大, 所以, 为保证电渗析器安全运行, 一般取第一拐点 A 作为极化点, 对应电流为极限电流。对于(c)图, 每一条伏安曲线有两个转折点, A 点和 B 点。A 点一般作为含量高、硬度大的水的脱盐极化点。但因电压低, 脱盐率也低。B 点一般用作含盐量低、硬度小的脱盐极化点。虽然, B 点为极化点的脱盐效率较高, 但是, 电

耗也高,不经济,尤其是煤矿高矿化度矿井水硬度大,采用 B 点作为极化点容易导致产生极化现象。一般来说,比较理想的极化点是在 AB 之间。具体的求法如下:由 OA 与 BE 延长线相交于 P 点,P 点为标准极化点。由 P 点作纵坐标的平行线与 AB 曲线相交于 C 点,C 点表示 P 点的电流值,作横坐标的平行线与 AB 曲线相交于 D 点,D 点表示 P 点的电压值。考虑到电渗析装置操作的最基本参数是电流,所以,建议将 C 点作为标准极化点,以该点所对应的电流值和电压值作为极限值。

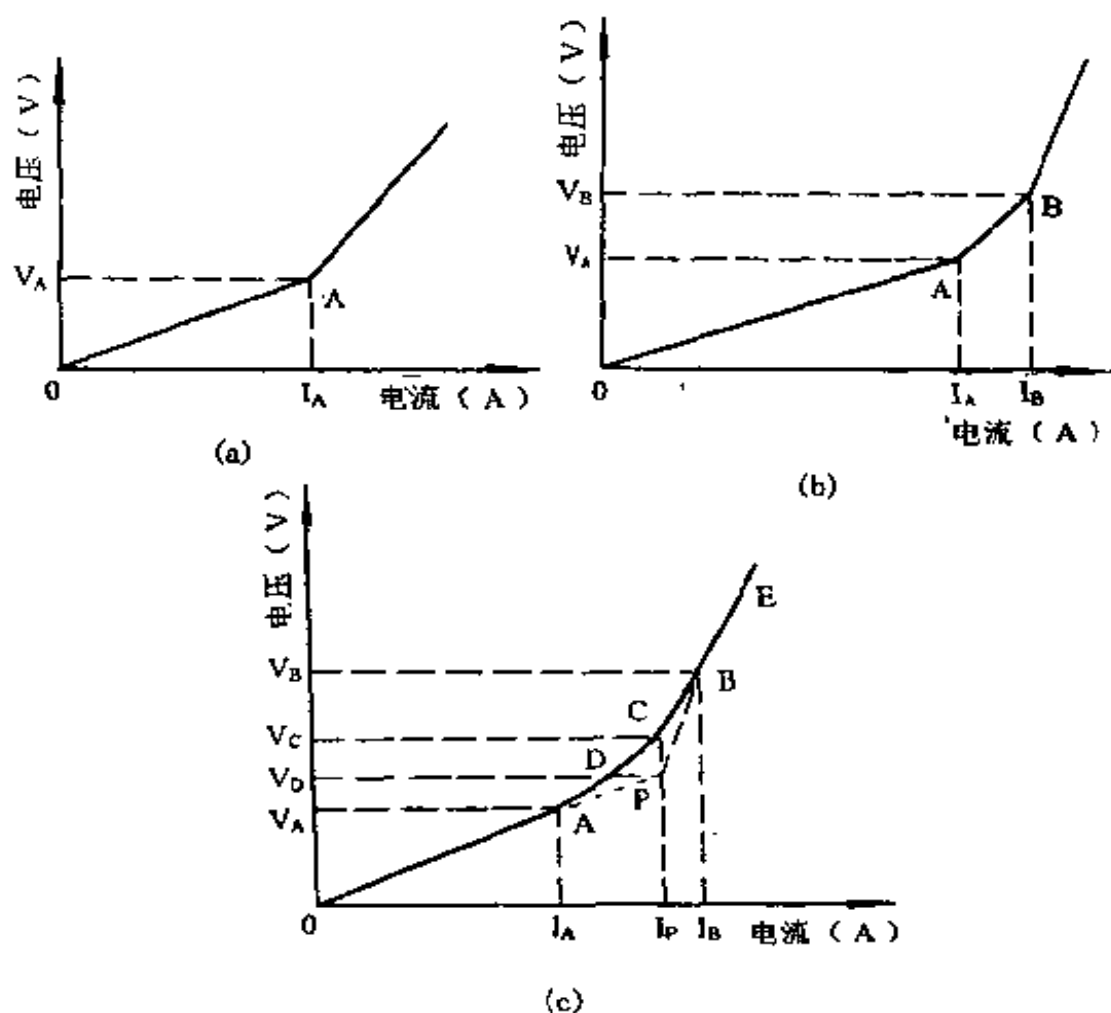


图 2-26

2. 电渗析器的操作运行

电渗析器经过调试,掌握了设备性能和合理、安全的操作运行指标以后,保证电渗析器长期安全运行的条件就成为控制合理的操作方法和运行条件。

2.1 运行前的准备

(1) 检查各水池水位及池中是否有硬质杂物落进。

(2) 检查水池、水泵、过滤器及电渗析器、各水路系统、各阀门启闭状态是否正常。

(3) 检查整流器及电路系统是否良好。

(4) 检查水泵转向是否正确,有否漏气、漏水现象。

(5) 排除浓、淡、极水管和电渗析器本体的积气。

2.2 启动

(1) 开动水泵,打开进水水泵的回流阀。

(2) 缓慢地同时开启流量计前的浓、淡、极水阀门,逐步升高压力,调节流量。须注意流量计、压力表的变化,力求保持浓、淡、极水的压力均衡。随时检查管路及本体的漏水情况,若有漏水现象,须采取措施解决以后,才能继续加大流量到预定的数值。

(3) 在流量和压力稳定的情况下,开启整流器,缓慢升高电压、电流值到预定值。

(4) 通电后,浓、淡、极水流量会有些变化,必须重新调换到预定控制值运行。

(5) 测定浓、淡进出口水质,待水质合格后,打开淡水进入水池的阀门,然后关闭淡水出口放空阀。

2.3 运行监督

(1) 水泵运行情况:操作人员需按时进行检查,并作必要的记录,填入表 2-1 中。

年 月 日 表 2-1 水泵运行表

时间	水压 MPa	流量(m ³ /h)		电 压(V)			电 流(A)			温度(℃)		备注
		表数	水量	A相	B相	C相	A相	B相	C相	电机	水泵	

(2) 电渗析器运行情况:操作人员按时检查水压、流量、电压、电流及温度,将测定数据填入表 2-2 中。

年 月 日 表 2-2 电渗析器运行表

时间	电压 (V)	电流 (A)	进水压力 (MPa)			流 量 (m ³ /h)			水温 (℃)	硬 度 (mmol/L)		氯根 (mg/L)		电导率 (μS/cm)		除盐率 (%)	备注
			浓水	淡水	极水	浓水	淡水	极水		进 水	进 水	进 水	进 水	进 水	进 水		

(3) 操作人员要经常巡视检查水泵、电机、配电装置、整流器及电渗析器运转情况,如发现异常,应及时处理。

(4) 运行中,应保持流量稳定及电压和流量相适应,以及浓、淡、极水压力均衡或保持极水压力稍低于浓、淡水压力 0.1kgf/cm²。

(5) 为了全面掌握和分析电渗析器运行情况,一般要求

定期取进水水样进行分析,结果汇录于表 2-3 中。

表 2-3 水质分析报告表

水样名	浊度(度)	pH 值	硬 度 (mmol/L)	含盐量 (mg/L)	水 温 (℃)	电 导 率 ($\mu\Omega/\text{cm}$)	SO_4^{2-} (mg/L)	Cl^- (mg/l)	总碱度 (mg/L)	备注

2.4 停车

(1) 打开淡水出口放空阀,关闭淡水进入水池的阀门。

(2) 将整流器电压降至零,关整流器,切断电源。

(3) 继续通水 2~3min 后,缓慢关闭电渗析器进水总阀,同时交替缓慢关闭浓、淡水和极水进水阀。停泵后将回流阀及时关闭,防止水泵进气。

(4) 电渗析器暂停运行时,仍要向停运的电渗析器通少量的水,以防止膜堆干燥收缩变形或破裂。

3. 防止及消除沉淀结垢的方法

3.1 防止沉淀结垢的措施

电渗析器运行时,往往由于隔板加工缺陷造成水流分布不均或悬浮物堵塞,使水在各个隔室的流速不尽相同,即使在同一隔室的各个部位,流速也不可能完全相等。另外,还常遇到电流波动、浓度波动和流量波动等影响因素。所以,在进水水质符合要求、电渗析器操作电流控制在极限电流以下运行的条件下,膜表面也会发生一定程度的局部极化,膜堆间沉淀也是很难避免的。局部沉淀将造成水流不畅,水流分布不佳

反过来又加深局部极化,于是沉淀会愈积愈多。尤其是煤矿高矿化度矿井水中, SO_4^{2-} 含量往往较高, CaSO_4 是一种酸不溶性沉淀,一旦生成该沉淀附于膜表面,将严重影响电渗析器稳定运行。显然,防止沉淀结垢的产生是电渗析器安全运行的重要步骤。

现在,工程上常用的防止沉淀结垢的措施主要有以下几种。

(1) 提高原水预处理效果,防止胶体、有机物等杂质进入电渗析器。目前,一般控制如表 2-4 的进水水质指标:

表 2-4 电渗析器的进水水质指标

指 标	SS (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	总 铁 (mg/L)	Mn (mg/L)	水 温 (℃)	浊 度 (mg/L)	游离氯 (mg/L)
取值范围	<1.0	≤3.0	≤0.3	<0.1	5~40	1~5	<1.0

煤矿高矿化度矿井水经混凝、沉淀、砂滤处理后出水,一般难以达到上述进水水质要求。所以,在进入电渗析器之前,要求增加活性炭过滤,以保证进水水质,确保电渗析器的安全稳定运行。

(2) 控制操作电流低于极限电流运行。控制操作电流,使电渗析器在极限电流下运行,是防止极化,避免沉淀的一个重要措施。煤矿高矿化度矿井水硬度高,控制操作电流低于极限电流操作尤为重要。表 2-5 是依据前人研究和实际电渗析器运行所获得膜对电压、电流密度及原水含盐量的经验值,煤矿高矿化度矿井水处理站可借用这些数据来控制电渗析器的操作电压、电流。

(3) 自动频繁倒换电极。自动频繁倒换电极的方法指的是自动切换加在膜堆上的电极极性,是防止和消除膜堆沉淀的一个行之有效的简便方法。目前,在煤矿水处理站中得到

广泛的采用。

表 2-5 膜对电压与电流密度、原水含盐量的经验数据

原水含盐量 mg/L	电流密度 mA/cm ²	不同隔板厚度的膜对电压(V/膜对)	
		0.5 - 1.0mm	1.5 - 2.0mm
5000	25 ~ 10	0.3 ~ 0.6	0.8 ~ 1.4
500 ~ 5000	10 ~ 1	0.4 ~ 0.8	1.2 ~ 1.8
< 500	1 ~ 0.2	0.8 ~ 1.2	1.5 ~ 2.5

一般情况下,极化沉淀大多结在浓室的阴膜表面上,也就是说结在“阴膜的阴极面”上。倒换电极后(见图 2-27),浓室、淡室也相应地倒换,原来的浓室变成了淡室,淡室变成了浓室。原来结在阴膜上的沉淀逐渐溶解(或者说水流促使沉淀脱落),而在阴膜的另一面又渐渐沉积起来。定时倒换电极,造成了沉淀水垢的不稳定状态,因而起到了减轻结垢的作用。

(4) 预软化法。原水进入电渗析器之前预先软化,以去除原水中的钙镁离子,消除结垢的根源,这种措施在防止电渗析器结垢方面是最有效的,但其缺点是增加了设备投资,提高了操作费用。在煤矿水处理站很少采用。

(5) 浓水加酸法。电渗析器“极化”过程分析表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所形成的水垢主要沉淀于阴膜浓水室一侧。其原因是由于极化产生的 OH^- 在电流作用下透过阴膜,使阴膜浓水一侧的 pH 值升高而造成 Mg^{2+} 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀。浓水加酸法就是在浓水中加入一定量的酸(主要是盐酸)调节 pH 值至 4 ~ 6,以抑制因 OH^- 透过阴膜造成浓水 pH 值上升,防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 沉淀生成。此外,采用浓水加酸还有利于实现浓水循环,可将水的利用率提高到 90% ~ 95%,但是,浓水加酸法不但耗用大量酸,而且造成二次污染。目前有少数煤矿水处理站采用。

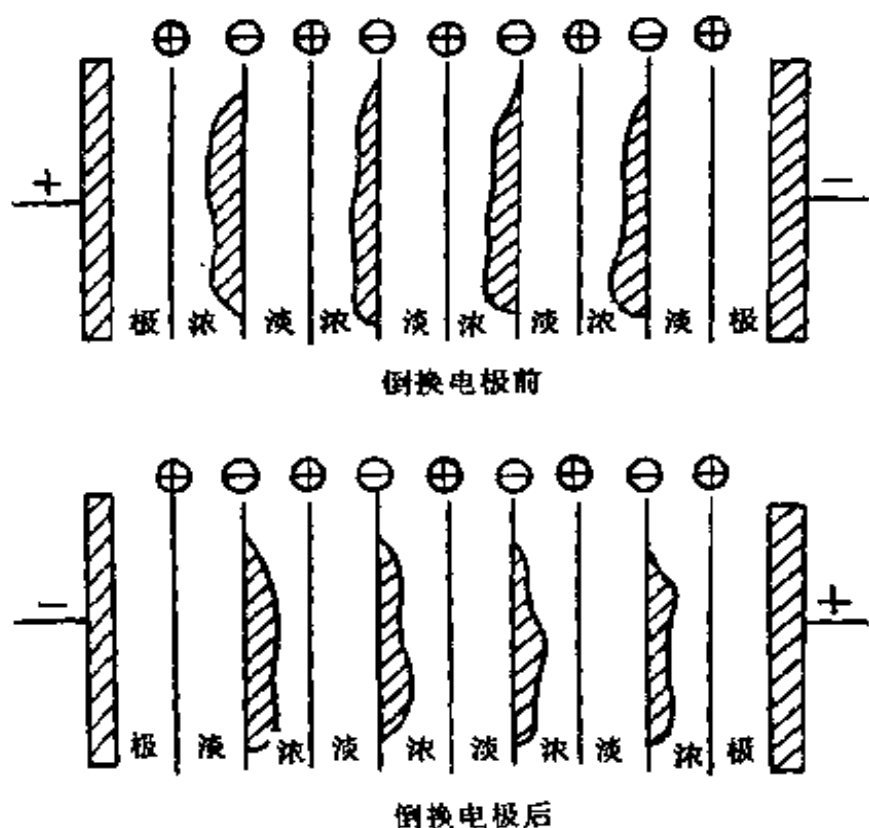


图 2-27

(6) 原水加隐蔽的方法。在进水中投加少量六偏磷酸钠等隐蔽剂,使水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子被络合而隐蔽起来,生成沉淀。这种方法对煤矿高矿化度矿井水中因阴离子主要是 SO_4^{2-} , 比较适用。但是,这种方法不仅造成操作费用提高,而且产生二次污染,尤其是当原水硬度高时,浓水中必然存在大量六偏磷酸盐,其排放必将产生污染。目前逐渐不用这种方法。

3.2 消除结垢的措施

电渗析器在运行一定时间后,总会有少量的沉淀水垢产生,累积到一定程度后,必须加以清除,才能保证电渗析器的安全运行。目前,消除沉淀结垢的主要措施有:①定期酸洗。

由电渗析器“极化”现象分析可知,膜上的水垢绝大部分是 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等酸溶性垢,因此,采用稀酸洗涤是有效的。现在一般是采用盐酸配成浓度为 1% ~ 3% 的溶液,用耐酸泵进行循环洗涤。②定期反冲。是由电渗析器出口方向进水,以进口方向排出水,进行冲洗。③定期解体清洗。每半年至一年把电渗析器全拆散,解体清洗一次,将隔板和膜进行机械清刷和化学酸洗。

4. 电渗析技术运行考核指标

4.1 淡水产量与线速度

淡水产量即单台电渗析器的淡水产量(或称淡水流量)。线速度即淡水室隔板的水流线速度。淡水产量与并联的膜对数和水流线速度有关。若要提高电渗析器的产水量,可适当增加并联的膜对数,加大水流线速度。其计算公式为:

$$Q_{\text{淡}} = \frac{3600 v_{\text{淡}} \cdot n \cdot s \cdot b}{10^6} = 0.0036 v \cdot n \cdot s \cdot b$$

式中: $Q_{\text{淡}}$ ——淡水流量(m^3/h);

$v_{\text{淡}}$ ——淡水隔室的线速度(cm/s);

n ——并联膜对数;

s ——隔板厚度(cm);

b ——隔板流水道宽(cm);

10^6 ——体积单位换算值,即 $1\text{m}^3 = 10^6\text{cm}^3$;

3600——时间单位换算值,即 $1\text{h} = 3600\text{s}$ 。

4.2 脱盐率

脱盐率是指通过电渗析器处理后除去的盐分占原水盐量的百分数,即:

$$\epsilon_{\text{脱}} = \frac{C_{\text{进}} - C_{\text{出}}}{C_{\text{进}}} \times 100\%$$

式中： $\epsilon_{\text{脱}}$ ——脱盐率(%)；

$C_{\text{进}}$ ——进水含盐量(mg/L)；

$C_{\text{出}}$ ——出水含盐量(mg/L)。

脱盐率的高低受多种因素影响,如电渗析器本体膜对数、操作电压、进水流量、原水含盐量等,对于一台已知的电渗析器,当原水含盐量和进水流量确定的条件下,脱盐率随操作电压的升高而增加,其变化趋势如图 2-28 所示。

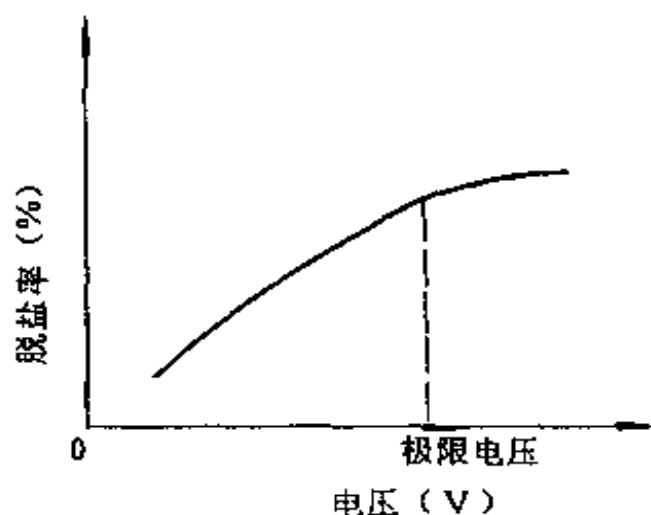


图 2-28

图中曲线表明,脱盐率随电压升高而增大主要表现在操作电压为零到极限电压(极限电流所对应的电压)之间。当操作电压超过极限电压时,脱盐率随电压增大提高幅度降低,当电压增大到一定程度后,脱盐率随电压的增加几乎没有变化,主要原因是在原水含盐量和进水流量确定的条件下,水中参与导电的离子随之确定,所以,在操作电压由零增加到极限电压这一区间里,电渗析器淡水室中的大部分离子在电流作用下,向其两侧浓水室渗透而得到去除。当操作电压超过极限电压后,由于淡水室水中的大部分离子被去除,所增加的电压

主要用于水的电离,电离产物产生的 OH^- 透过膜进入浓水室并与水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 产生沉淀附于膜表面,使膜电阻增加,所以,当再增加电压时,脱盐率几乎没有增加,主要用于克服膜电阻。

4.3 原水利用率

原水利用率(也称淡水获得率)是指经电渗析技术脱盐后,所得到的淡水量与进入电渗析器的原水总量之比。其计算公式为:

$$\eta_{\text{水}} = \frac{Q_{\text{淡}}}{Q_{\text{总}}} \times 100\%$$

式中: $\eta_{\text{水}}$ ——原水利用率(%)。

目前,在煤矿系统所建成的电渗析脱盐水处理站中,原水利用率均比较低,一般只能维持在 60% 左右。主要原因是煤矿高矿化度矿井水硬度大,为了保证电渗析器安全运行,浓水、极水一般是直接排放,为了提高原水利用率,在水源缺乏地区,可采用浓水、极水部分循环等措施来提高原水利用率。

4.4 耗电量

电渗析器除盐时的耗电量,是电渗析器本体耗电量与克服水经过电渗析器时压力损失的动力耗电量之和。在除盐范围相同条件下,总耗电量的大小,是电渗析器结构和操作运行是否合理的标志之一。所以,耗电量是衡量电渗析器运行的一个主要技术指标。

(1) 电渗析器耗电量

按照整流器的直流电压、电流读数计算或者直流电表得到的耗电量,是电渗析器本体的直流电流的耗电量。考虑整流器的整流效率,则生产 1m^3 淡水的耗电量计算公式为:

$$W_{\text{本}} = \frac{U \cdot I}{Q_{\text{淡}} \cdot \eta_{\text{整}} \cdot 10^3} (\text{kW} \cdot \text{h}) / \text{m}^3$$

式中：\$U\$——电渗析器的工作电压(V)；

\$I\$——电渗析器的工作电流(A)；

\$\eta_{\text{整}}\$——整流器效率(80% ~ 95%)。

(2) 动力耗电量

动力耗电量指供给电渗析器水量的水泵所耗电量。其计算公式为：

$$W_{\text{动}} = \frac{Q_{\text{总}} \times H \times \gamma}{Q_{\text{淡}} \times \eta_{\text{泵}} \times 367200} = 0.00272 \frac{H}{\eta_{\text{水}} \times \eta_{\text{泵}}} (\text{1kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3 \text{ 淡水})$$

式中：\$H\$——水泵总扬程(m)；

\$\gamma\$——水的密度(等于 \$1000\text{kg}/\text{m}^3\$)；

\$\eta_{\text{泵}}\$——水泵效率(一般为 60% ~ 80%)；

367200——1kW 为 \$102 \times 3600(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{h})\$。

一般情况均装有三相电度表,可用淡水产量直接除耗电度数而得动力耗电量。

(3) 电渗析器总耗电量

$$W_{\text{总}} = W_{\text{本}} + W_{\text{动}}$$

(4) 耗电量与脱盐率关系

图 2-29 为某一已知电渗析器,在原水含盐与进水流量确定的条件下,耗电量与脱盐率的关系图。图中曲线变化趋势表明,随脱盐率增加,耗电量增加,当脱盐率不高于 60% 时,耗电量随脱盐率升高而增加速度慢一些,主要原因是在这一脱盐率范围内,大部分淡水室中离子在电流作用下进入浓水室得到去除,所以,电流效率高,当脱盐率超过 60% 时,操作电压有一部分要消耗在水的电离和克服因极化沉淀所增加的

膜电阻上,电流效率比较低,所以,随脱盐率增加,耗电量就急剧增加。

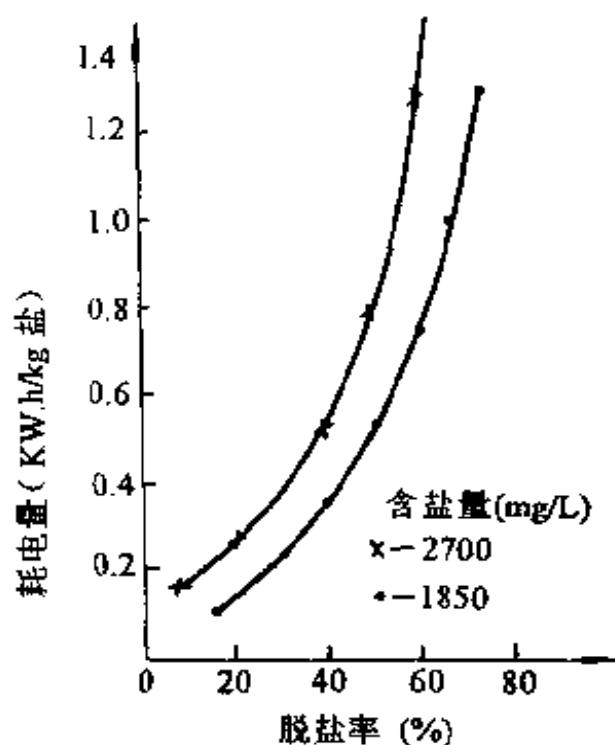


图 2-29

4.5 电流效率

电流效率是表示通入电渗析器的电流,在电渗析器除盐过程中得到有效利用的百分数。可以水中除去一定量盐类物质时所需的理论耗电量与实际耗电量之比来表示。

$$\eta = \frac{\text{理论耗电量}}{\text{实际耗电量}} = \frac{26.8 Q_{\text{液}} (C_{\text{进}} - C_{\text{出}})}{nI}$$

式中: $\eta_{\text{电}}$ ——电流效率(%),一般在 70% ~ 90% 之间;

$C_{\text{进}}$ ——进水含盐量(克当量/ m^3);

$C_{\text{出}}$ ——出水含盐量(克当量/ m^3);

26.8——法拉第常数($\text{A} \cdot \text{h}/\text{克当量}$)。

法拉第定律指出：1克当量离子所带电荷总量等于96500C，亦叫做1个法拉第(F)。即表示1克当量盐份从水中分离出来，需要96500库仑电量。库仑和法拉第都是电量单位。工业生产上，还往往用“A·h”作电量单位。这三者之间的关系为：

$$1F = 96500C$$

$$1A \cdot h = 1 \frac{C}{s} \times 3600s = 3600C$$

$$\text{所以 } 1F = \frac{96500}{3600} = 26.8A \cdot h$$

上述电渗析脱盐技术运行五个考核指标是相互联系和制约的，如要求提高淡水产量，必然带来耗电量的增加，实际耗电量增加将引起电流效率的降低，所以，在高矿化度矿井水脱盐过程中，如何选择这几个考核指标要依具体情况而定。降低吨水处理成本和保证电渗析器长期稳定运行是最关键的考核指标。

5. 电渗析器的常见故障及处理方法

5.1 故障情况

(1) 设备漏水

设备漏水一般有两种情况：一种是发生在新设备和重新组装好的设备上；另一种是发生在使用过程中。漏水的情况也不一样，有的是滴漏（成滴水状），喷漏（成直线射流状）。设备组装好后，有冒汗现象，那是由膜边渗出的，是正常情况。

发生在使用过程中的漏水往往是由于各路进水压力不均匀或内部有结垢，加压使水通过，造成设备变形所致。

(2) 设备变形

变形有两种情况：一种是组装时设备不整齐或偏斜，或锁紧时用力不均产生了扭力；另一种是电渗析膜堆出现了不平

整现象,一部分隔板在一面凹进,另一面凸出,后一种情况下设备的变形通常发生在膜堆的上部或下部偏向中间的部位,在这些地方受到变形力最大。

(3) 水流阻力上升,进水流量下降

电渗析器与机械过滤相似,水流通过的压力也会逐渐上升。如果上升的阻力在定期酸洗和反冲后可以消除,则可以认为是正常的。需要说明的是一些刚组装好的设备或运行过程中阻力突然明显上升的情况。刚组装好的设备水流即开不上去或阻力迅速增加,这有的是由于机械杂质(指水中的泥沙、砾石、煤灰、铁锈、施工残留杂物如砖屑、焊渣等物,预处理设备的滤料等)进入电渗析器,沉淀在进水管中,或沉淀在流水道中,它们严重影响水流在各膜室之间均匀分配,增加水流阻力,增加电耗等。

(4) 淡水水质下降

一般电渗析器正常运行中,淡水水质总是有一定下降的倾向,长期运行中膜的逐渐老化也使水质会有些下降。但是异常的下降,一般分三种,即一开始水质就不高,出水水质突然下降或两组淡水除盐率有明显差异。

(5) 电阻增加

这也有两种情况:一种是运行中正常的现象,运行中电阻也是逐渐有些升高,倒极酸洗后又能恢复;另一种是由于膜受污染或有污垢附在膜上所引起,或是淡水室的流量较大,速度变大,引起电阻增加所致。一般电阻增加和淡水水质下降是相互关联的,主要的原因是由于产生极化和膜受污染。

(6) 膜污染、损坏和胀缩

常遇到阴膜有机污染,颜色变为黄褐色或暗褐色。而阳膜受污染,膜颜色变得更深。

膜的损坏有几种情况:由于破、裂缝、老化损坏等引起的膜破裂;膜被烧坏,包括烧焦、硬脆,变成黑色等;膜在干燥时裂成碎片,主要是聚乙稀醇异相膜;膜表面起泡;以及由于洗刷膜表面沉淀而造成的膜在不同程度上损坏等等。

使用后的膜,会发现阳膜缩短,阴膜伸长。

(7) 电极腐蚀

通常是极板腐蚀,成层剥落或电极丝断裂。电极板沿流水道腐蚀,进水部分比出水部分严重,边缘部分比中间严重。

(8) 电渗析器出水带电或外体带电

出水带电最常碰到,通常浓水、极水带电,在有些情况下淡水也带电。有时泄漏电流不大,人摸之感觉不到或略有麻感;有时漏电较大,人触之会有麻感。

电渗析器外体带电,即碰到设备的拉紧螺栓,压紧盖板会被电一下。

5.2 故障处理

电渗析器常见故障处理方法见表 2-6。

表 2-6 电渗析器常见故障及处理方法

次序	故障现象	产生原因	排除方法
1	开水泵向本体供水,大量气泡无法排尽	水泵或泵前管路漏水、漏气	检修水泵、管路堵漏
2	流量与压力同时急剧降低至零,水泵空转	水泵的进水口或水箱的出口被垃圾杂物所堵塞	检查除杂,水箱出口处采取过滤措施
3	未试车已发现膜堆偏移	锁紧螺杆时,用力不匀	拆开重装

续表

次序	故障现象	产生原因	排除方法
4	<p>本体漏水</p> <p>(1) 普遍渗水;</p> <p>(2) 个别处漏水成直线形;</p> <p>(3) 普遍大量渗漏水</p>	<p>(1) 螺杆未锁紧;</p> <p>(2) 隔板边框处有杂物,或隔板破裂;</p> <p>(3) 隔板和离子膜厚薄不匀,中间厚,两边薄,无法锁紧</p>	<p>(1) 进一步锁紧螺杆;</p> <p>(2) 用石棉绳或纱回丝嵌堵;拆开重装,将损坏的隔板换掉;</p> <p>(3) 拆开重装,在薄处加塑料薄膜垫片</p>
5	试车时压力过高,流量过低	本体组装时,隔板进出孔未对准,部分隔板框网存在收缩变形;隔板框网厚度匹配不够好	拆开重装。将收缩变形的隔板换掉。加工中注意材料的厚度使框网厚度匹配较好
6	有压力,本体不出水	级段间水流倒向时进出水孔堵错	拆开重装
7	开车不久,压力升高流量下降	开车前,管路未冲洗干净,管路中杂物进入电渗析器,堵塞水流通道	拆开重装,去掉进出水孔及布水槽等处的大颗粒杂物垃圾
8	使用一段时间后,压力升高,流量下降,水质降低,倒换电极和酸洗也不见效果	原水预处理效果欠佳,膜堆和极室沉淀结垢严重	进一步改进预处理设备;拆开清洗隔板离子膜和极室,重新组装;控制在极限电流以下运动

续表

次序	故障现象	产生原因	排除方法
9	多级多段电渗析器中,某一段水质特别差	该段中存在浓、淡室间渗水、离子膜破裂	拆框检查,换掉已破的膜及造成渗漏的隔板。重新组装
10	电流偏高,脱盐率偏低	浓、淡室隔板或部分阴、阳膜装错;离子膜破裂	拆开重装;去除已损坏的离子膜
11	电流偏低,脱盐率偏低	电路系统接触不良 离子膜受有机物或金属的污染、中毒,局部极化使膜的性能下降	检查电路系统,保持电路各接点处接触良好;定期用酸碱液进行清洗,使膜复苏
12	压力表指针抖动,流量不稳	泵离流量计及压力表太近,泵的振动引起压力表指针抖动; 外管道阻力太大	将水泵远离压力表及流量计,泵房集中,减轻水泵的振动,安装时要尽可能减少弯头阀门,管路安装要合理
13	注量不稳,电流不稳	水泵漏气,本体气泡未排出	检修水泵,本体排气

续表

次序	故障现象	产生原因	排除方法
14	<p>本体变形</p> <p>(1) 平放电渗析器下部凸出(或竖放电渗析器前几级凹出);</p> <p>(2) 平放电渗析器上部凹进(或竖放电渗析器后几级凹进)</p>	<p>(1) 开车时, 阀门开启速度过快, 使电渗析器骤然升压, 将隔板冲击外凸变形;</p> <p>(2) 关车时, 阀门关闭速度过快, 使本体失压(成负压), 从而促使膜堆内变形</p>	<p>(1) 开车时, 随时监督压力表、流量计的变化, 缓慢调节;</p> <p>(2) 关车时, 缓慢关闭阀门, 尽量保持本体失压平衡; 于本体出水管的最高位置处安置一放空小管, 破坏其“真空”</p>
15	极水压力升高, 流量下降, 极水管道排出乳白色沉淀物	极室沉淀 结垢严重, 影响极水的流畅	设计及加工时, 注意保证极室水流通道的流畅; 拆框清洗, 清除沉淀后, 重新组装
16	淡水水质突然下降	个别膜(尤其是靠极室的膜)破裂; 电极腐蚀断裂、电极接线柱松动或腐蚀而断电	及时拆框检修, 换掉破裂的膜和断裂的电极, 保持电极接线柱处的接触良好

第六节 实例

1. 徐州矿务局张集煤矿矿井水处理

1.1 概况

徐州矿务局张集煤矿地处我国长江以北, 淡水资源缺乏,

在煤炭开采过程中,外排大量的高矿化度矿井水,因其含有大量的钙、镁、硫酸根、氯根等离子,无法直接饮用,直接外排又造成环境污染。所以,张集煤矿于1988年采用电渗析技术作为脱盐工艺,建立了一座日产淡水1500t的煤矿高矿化度矿井水淡水处理站。其结果是既解决了该矿生活生产用水紧张的状况,又处理了煤矿高矿化度矿井水,保护了环境,实现了环境效益、经济效益和社会效益的统一。

1.2 水质特征

表 2-7 为徐州张集煤矿高矿化度矿井水的水质特征。从
表 2-7 徐州张集煤矿高矿化度矿井水水质

阳离子	离子浓度 mg/L	阴离子	离子浓度 mg/L
$K^+ + Na^+$	313.74	Cl^-	256.96
Ca^{2+}	104.21	SO_4^{2-}	451.00
Mg^{2+}	60.77	HCO_3^-	439.83
Fe^{3+}	0.10	CO_3^{2-}	0.00
Fe^{2+}	0.00	NO_3^-	0.00
含盐量	1852.61mg/L		

表中数据可以看出,该矿矿井水的硬度比较高,其 Mg^{2+} , Ca^{2+} 含量高于 160mg/L,但 Fe 含量低,符合电渗析器进水含 Fe 不高于 0.1mg/L 的要求。阴离子主要是 SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , 其中 Cl^- , SO_4^{2-} 均超过我国生活饮用水水质标准 250mg/L 的要求,此外,该矿井水还含有一定量的悬浮物,细菌学指标也超过我国生活饮用水水质标准。

1.3 工艺流程及主要参数

(1) 工艺流程

上述水质特征分析可知,将张集煤矿高矿化度矿井水处理成生活用水,应包括矿井水的预处理如混凝、沉淀、过滤、电渗析技术淡化及消毒处理,因混凝、沉淀、过滤、消毒处理在第一章已作了较为详细的论述,所以,本章主要叙述一下电渗析淡化系统工艺流程。

煤矿矿井水经预处理后进入清水池,经水泵压入第 1 台电渗析器,进行淡化处理,出水再经第 2 台、第 3 台电渗析器淡化处理后,第 3 台电渗析器出水成为含盐量小于 1000mg/L 的淡水,符合我国生活饮用水标准。浓水进入浓水池。为了提高原水的利用率,将部分浓水经水泵加压后送入第 1 台电渗析器进行淡化处理。其工艺流程见图 2-30。

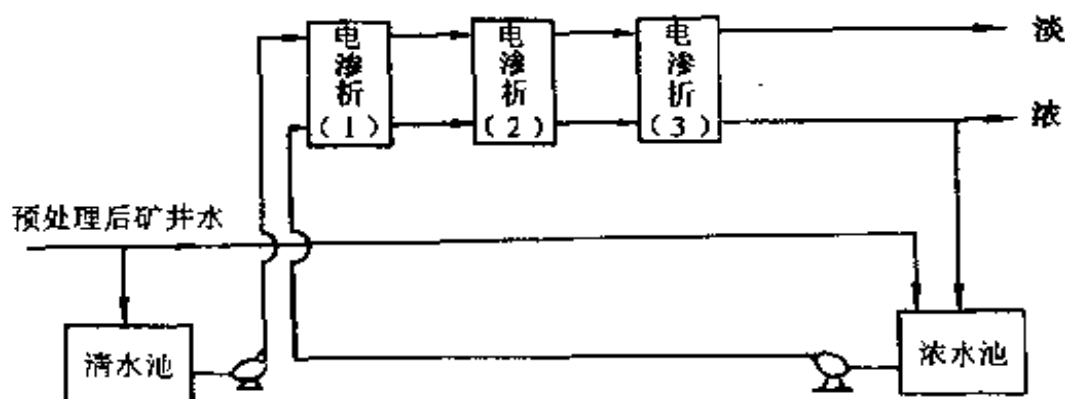


图 2-30

(2) 主要操作参数

①淡水产量 $Q = 1500\text{t/d} = 65.2\text{t/h}$ (每日以 23h 计)

②原水回收率:取 60% ~ 70%

③电渗析性能指标:

根据原水水质和所需淡水产量要求,选择 3 台 DKD - a.

型电渗析器，其性能指标如下：

隔板规格：800mm×1600mm×0.9mm

隔板流水道宽度：740mm

膜有效面积：740mm×1400mm

膜组装对数：250 对

水流压力： $3 \times (0.5 - 0.7) \text{kg/cm}^2 = 1.5 \sim 2.1 \text{kg/cm}^2$
 $\approx 0.15 \sim 0.21 \text{MPa}$

单台产水量：35t/h(30~45t/h)

单台除盐率：35%~40%

电流效率：95%

1.4 经济分析

徐州张集煤矿水处理站的工程投资和实际运行费用分别如表 2-8、表 2-9 所示。表 2-8 中的结果表示建立一座日产淡

表 2-8 工程投资费用

项 目	水 处 理 设 备		管 道 及管件	设 备 安装费	土 建	总 计
	电渗析器	辅助设备				
费用(万元)	23.7	10.89	2.34	1.84	26.5	65.25
占投资比例(%)	52.95		3.67	2.81	40.57	100

表 2-9 实际运行费用*

项 目		金 额(元/吨淡水)		占成本百分率(%)
设 备 电 耗	电 渗 析 器	0.042	0.162	63.46
	水 泵	0.120		
照 明		0.003		1.15
人 工		0.020		7.69
折 旧		0.056		21.54
设备维修		0.016		6.16
合 计		0.258		100

* 表中电价按 0.12 元/度计算。

水 1500t 的高矿化度矿井水处理站，约需 65 万元，其中，电渗析器本体及辅助设备占 52.95%。若电价按每度 0.12 元计

算,则生产 1t 淡水的成本约 0.26 元,这种价格煤矿完全可以接受。

2. 阿干煤矿矿井水的处理

2.1 概述

阿干煤矿 1957 年建成两对生产矿井,生产能力为年产 75 万吨,矿井年外排矿井水近 60 万吨。因矿井水悬浮物含量高,外排进入矿区居民主要生活水源的雷滩河,导致水源水污染,另一方面,阿干煤矿地处甘肃,年降雨量少,生产生活用水均很紧张。为了保护环境,避免水源水的污染,节约水资源,该矿于 1987 年建成日产水量 1200t 的矿井水淡化处理站,使出水能满足生活用水要求。其工艺流程、处理成本和结果如下所述。

2.2 水质特征

该矿矿井水日涌水量 1200t,主要指标有:悬浮物:800 ~ 1000mg/L,含盐量 1000 ~ 2000mg/L,总硬度 80mg/L(以 CaCO_3 计),细菌总数 2.3×10^6 /L,大肠杆菌 4000 个/L,其中悬浮物是以较大颗粒的煤岩粉组成。

2.3 工艺流程

根据上述原水水质及淡化出水能满足生活用水要求,该矿采用如图 2-31 的工艺流程。矿井水经水泵提升至地面贮水池,在贮水池停留过程中,部分较大颗粒的煤岩粉在此沉淀得到去除,贮水池出水与聚合氯化铝混凝剂混合后进入水力循环澄清池,经澄清和重力无阀滤池过滤后,进入调水池(即清水池),再经压力式过滤器过滤后,进入电渗析器进行淡化处理,出水经紫外线消毒处理后,可作为生活饮用水。澄清池污泥和滤池反冲水进入浓缩池,经浓缩后进入板框压滤机脱水后煤泥利用。

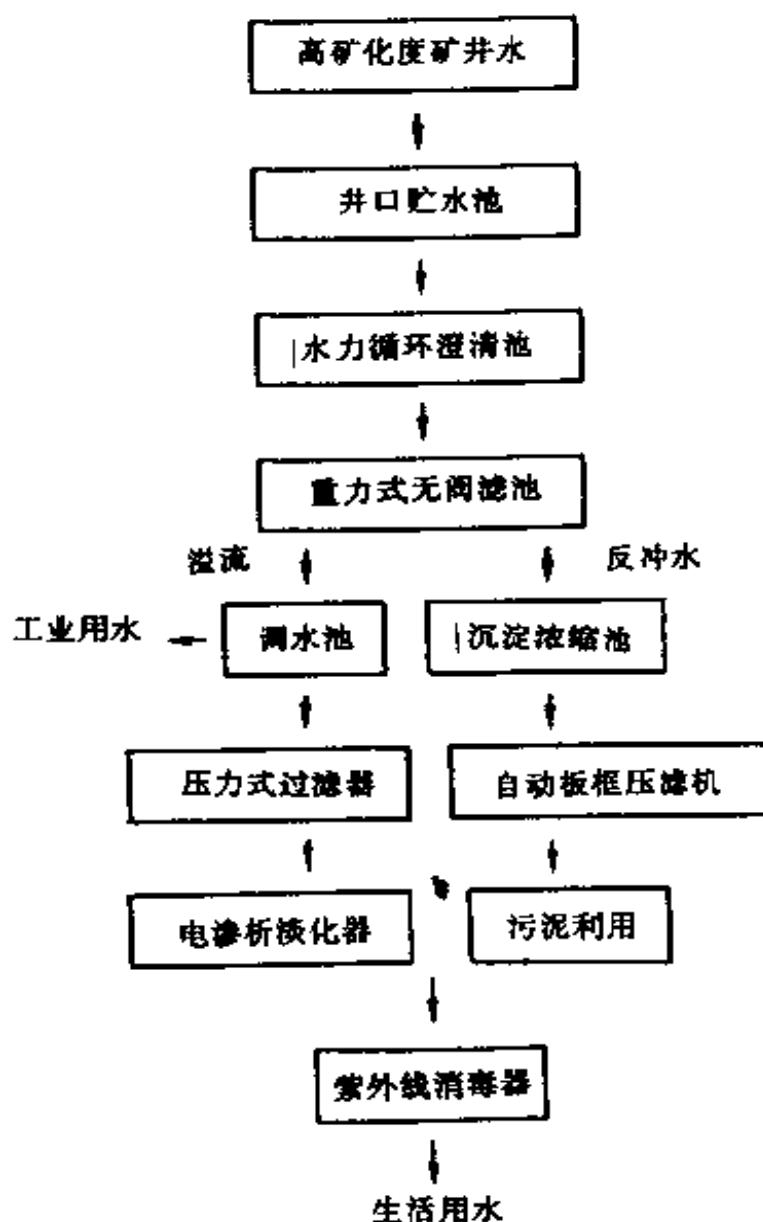


图 2-31 阿干煤矿高矿化度矿井水处理工艺流程

2.4 经济分析

该水处理站共投资 63 万元, 1987 年吨水处理成本仅 0.23 元, 到 1992 年因电价上涨, 吨水成本为 0.30 元, 与该地区自来水供水成本约 1.00 元相比, 具有明显的经济效益, 同时节约了水源, 消除了污染源, 保护了环境。

第三章 煤矿酸性矿井水的处理技术

第一节 概述

煤矿酸性矿井水因其 pH 值低、酸度大,对煤矿排水设备、钢轨及其他机电设备均具很强的腐蚀性,据报道,某矿煤层含硫 4%~5%,酸性水的 pH 值为 2.0~3.0,未经处理前,每两星期即需换一次水泵叶轮,又如广东某矿酸性水排水设备及钢轨的使用寿命一般不超过半年,有的甚至不足 3 个月即被腐蚀穿孔,损坏严重,既带来了频繁维修的人力和物力浪费,更直接危害矿工的安全,长期接触酸性水可使手脚破裂,眼睛疼痒,同时严重影响了井下采煤生产。

若将酸性水直接排至地面接受水体,将造成矿区周围水体严重污染,导致鱼类死亡,也破坏了土壤的团粒结构,使土壤板结,农作物枯黄。由于矿井水含有大量的 Fe^{2+} , Fe^{3+} , 当排入地面水体时, Fe^{2+} 氧化形成 Fe^{3+} , 需要消耗大量的溶解氧,造成河流缺氧。目前矿区生活污水一般没有处理,直接排放,矿井水中含有大量 SO_4^{2-} , 在缺氧状态下,受脱硫菌属作用,产生反硫化作用,其产物 H_2S 对水生动植物和矿区人们产生严重的毒害作用。 Fe^{3+} 水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀将造成河流浊度增大,感官性状指标降低。如山东省一河流,由于大量矿井水直接排入,造成水体严重污染,导致该河水流呈现黄褐色,其水源完全失去了利用价值。因此,处理煤矿酸性矿井水具有极其重要的环境意义。

据研究,煤系地层中和煤中的硫铁矿是形成酸性矿井水

的物质基础,硫铁矿在空气和水的共同作用下,经化学和生物氧化作用产生 H_2SO_4 以及以 Fe 为主的各种金属离子,矿井水酸性的强弱,既取决于煤层及周岩中的含硫量,又与开采方式、地质条件等密切相关。

我国各成煤地质年代中以石炭纪太原统煤系和晚二迭纪乐平统煤系的平均含硫量为最高,前者为 3.5%,后者为 4.43%,长江以南乐平统煤系分别占有各省区全部含煤量的 50%~90%,煤中含硫量为 2%~9%,硫的成分分析表明,硫铁矿硫占全硫的 2/3,因此,我国南方许多煤矿矿井排水为酸性矿井水。在北方,一些开采海陆交互沉积或浅海相沉积的石炭二迭纪太原统煤层的煤矿,因煤层含硫量高,其矿井排水往往呈酸性。如我国陕西、宁夏、内蒙、山东等省(区)的部分矿井。煤矿酸性矿井水的 pH 值一般在 3.0~5.0 之间,我国南方大部分酸性水 pH 值介于 2.3~5.7 之间,此外,酸性水一般还含有大量的 $\text{Fe}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ 、 SO_4^{2-} 及一定量的 Ca、Mg、Mn 等金属离子及 Cl^- 、 HCO_3^- 等阴离子。

总之,我国煤矿酸性水主要分布在南方,北方只有少数的矿井排水呈酸性。我国南方矿区因地处南方,雨量大,矿区生活、生产用水水源比较丰富。此外,酸性水水质一般比较复杂,若将其处理成生活用水,吨水处理成本必然相当高,所以,目前酸性水一般经处理后达标排放。

第二节 煤矿酸性矿井水的成因及水质特征

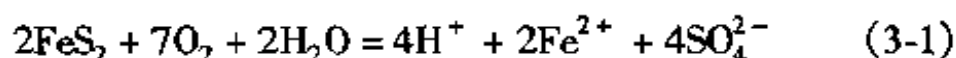
1. 煤矿酸性矿井水的成因

在煤层的形成过程中,由于受到还原的作用,使煤层及其围岩中含有硫铁矿(FeS_2)等还原态的硫化物。煤层的开采,

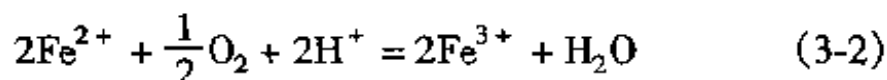
破坏了煤层原有的良好还原环境,提供了氧化这些还原态硫化物所必须的氧。地下水的渗出并与残留煤、顶、底板的接触,促使煤层或者顶底板中的还原态硫化物氧化成硫酸,使矿井水呈酸性,其主要过程如下:

1.1 FeS_2 的氧化作用

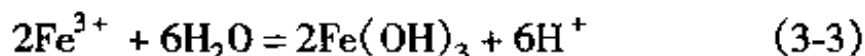
(1) 在氧和水存在的条件下,煤层或者顶、底板中硫铁矿被氧化,生成硫酸和亚铁离子:



(2) 在酸性条件下,亚铁离子被进一步氧化成铁离子:

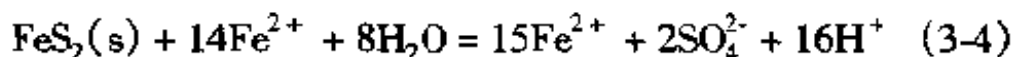


由于 Fe^{3+} 在 $\text{pH} > 3.5$ 时,水解生成氢氧化铁,增加了矿井水的酸度:



式(3-1), (3-2), (3-3)表明, 2mol FeS_2 氧化产生 6mol H^+ 和 $2\text{mol Fe}(\text{OH})_3$, 结果不但使矿井水呈酸性;而且因 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬浮于水中,使其呈黄褐色。

研究发现, FeS_2 氧化产物 Fe^{3+} 对 FeS_2 具有氧化作用:



因此,加快了 FeS_2 氧化速度,增加了矿井水的酸度。

综合上述过程, FeS_2 形成煤矿酸性矿井水的过程如图 3-1 所示:

1.2 细菌的催化作用

BARNES H. L., 张连瑞等人研究发现,细菌在酸性矿井水形成过程中,起重要的催化作用。这些硫化细菌归属于硫杆菌属(*Thiobacillus*),如氧化硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*),排

硫硫杆菌(Thiobacillus thioparus),氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans)等。由于这些细菌广泛分布于土壤、淡水、海水中,在煤矿开采过程中,矿井良好的通风条件,适宜的温度,促使这些细菌大量繁殖。大量的硫化细菌存在加速了酸性矿井水的形成,如氧化亚铁硫杆菌,它能加速(3-2)式反应速度,并从中获得自身繁殖所需要的能量,而氧化硫硫杆菌,它氧化元素硫的能力很强。能将煤层中所含的单质硫迅速地氧化为硫酸,并从中获得能量:

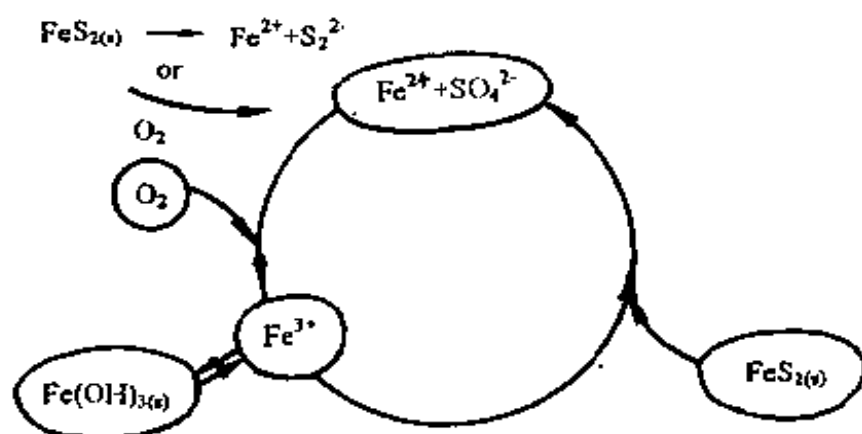


图 3-1

表 3-1 是张连瑞等人在我国煤矿现场实测的结果。此结果表明:细菌多的测点, pH 值低, 酸度大, 二价铁含量低, 但三价铁的含量高。说明细菌在酸性矿井水形成过程, 确实起到催化的作用。

此外, 氧化形成的硫酸和硫酸高铁溶液是两种有效的浸溶剂, 可将铜、铅等金属转化为硫酸盐, 从矿物中析出, 如:



生成的单质硫, 在细菌作用下, 发生(3-5)式反应而形成

硫酸,增强了酸性水的酸性。

表 3-1 水源细菌多少对水质的影响

指 标	多细菌水源			少细菌水源	
	测点 1	测点 2	测点 3	测点 1	测点 2
pH 值	2.50	2.52	2.54	3.26	3.26
酸度	8575	8323	8272	1516	1482
Fe^{2+}	83.5	69.0	58.0	135.1	133.6
Fe^{3+}	1077.4	1042.1	1037.0	76.0	71.0
SO_4^{2-}	13520	13211	13095	3732	3564

表中单位除 pH 值外,均为 mg/L。

2. 煤矿酸性矿井水的水质特征

煤矿酸性矿井水的酸度主要来源于三个部分:煤层和顶底板中含硫化合物在氧气、水存在的条件下,氧化形成游离 H_2SO_4 的酸度, H_2CO_3 的酸度和铁、锰等金属的硫酸盐水解形成的酸度,其中游离 H_2SO_4 在随矿井水流向井下水仓的过程中,大部分与周围的岩石如石灰岩反应被消耗掉, CO_2 作为一种反应产物将以饱和或超饱和的形式存在于水中,在采空区出水和巷道墙出水中, CO_2 形成的酸度不能忽视,但是当水源水流出后,随着水的流动, CO_2 将不断逸出, CO_2 的酸度也将不断下降,总酸度也降低,酸度的降低, pH 值的升高,导致一些如 Fe^{3+} , Al^{3+} 等金属离子的硫酸盐发生水解,如 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 。据研究,在煤矿酸性矿井水中,由这些金属硫酸盐水解形成的酸度相当大,在酸性矿井水的酸度中起重要作用。因此,其含有大量的 SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 等。井下水源点取样分析表明,总 Fe 含量一般为 300 ~ 800mg/L,有些矿井超过 1000mg/L, Fe^{2+} 含量 200 ~ 300mg/L, SO_4^{2-} 含量有

时高达 15000mg/L。

煤矿酸性水在井下从水源点流向井下水仓过程中,所含的 H_2SO_4 将与周围的岩石如石灰岩等发生反应而大部分被消耗掉。这一反应将带入一定量的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 。由于 H_2SO_4 的浸溶作用,使铜、铅、锌等金属转化为硫酸盐。因此,有些酸性矿井水含有少量的 Al^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 等。

酸性矿井水在井下水仓受到来自其它水平的矿井水(其 pH 一般为 6~8)的混合和稀释作用,使其酸度降低。pH 值提高,引起 Fe^{3+} 水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。因矿井水一般在井下水仓停留 5~6h,在此过程中,不但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀基本上得到去除,而且大部分的岩粒、煤粒同样产生沉淀而去除,尤其是粒径大于 1mm 的岩粒和煤粒,均得以去除。从地面蓄水池取样分析表明,酸性水的 pH 值一般在 3.0~4.5 之间,当煤层含硫量高于 5% 时,酸性水 pH 值有时低达 2.0。表 3-2 为我国部分煤矿酸性水的水质特征。

表 3-2 我国部分煤矿酸性水的水质特征

项目 \ 矿号	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3.7	4.9	4.4	3.2	2.7	4.0	2.5	2.4
浊 度	30.5	65.0	45.3	80.0	55.0	100	300	480
酸 度	75.1	3.71	44.7	14.8	41.2	—	—	78
CODCr	35.0	43.0	38.7	54.0	60.8	91.0	87.0	92.7
SS	153.0	168.9	118.3	127.9	124.5	131.9	142.5	139.5
DO	2.1	1.8	1.7	3.1	2.3	1.9	2.0	3.1
Cl^-	98.3	73.0	26.7	27.2	88	19.0	60.0	0
SO_4^{2-}	8800	3700	780	3706	3467	2000	570	2600

续表

项目 \ 矿号	1	2	3	4	5	6	7	8
Mn ²⁺	16.9	12.4	18.4	9.9	18.8	—	—	2.9
ΣFe	> 10	> 10	508	416	> 100	174	2.9	2199
Ca ²⁺	158	150	37	123	46	20.5	380	582
Mg ²⁺	> 200	13	77	78	103	60.8	158	64
Pb ²⁺	0.5	0.8	1.1	0.05	0.1	0.3	0.1	1.1
Al ³⁺	5.3	1.8	3.1	4.5	1.0	—	1.8	1.5
K ⁺	4.6	7.8	9.2	3.7	10.5	13.4	10.2	13.2

表中除 pH 值外,其它单位均为 mg/L。

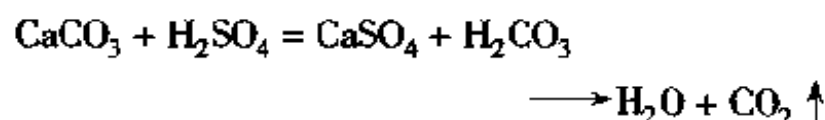
第三节 煤矿酸性矿井水的处理方法

目前,国内煤矿酸性水处理方法主要是中和法。中和剂是各种碱性物质,其中苛性钠和纯碱价格太高,现已不用。一般是采用石灰石或石灰作中和剂进行中和处理,所以,本节主要介绍酸性水的中和处理。此外,本节还将对近些年新兴起的生物化学处理法和湿地生态工程处理法作一简要的叙述。

1. 石灰石中和法

1.1 原理

石灰石中和滚筒法和升流式膨胀过滤中和法的基本原理均是采用石灰石作中和剂与酸性水中硫酸进行中和反应,产生微溶的 CaSO_4 和易分解的 H_2CO_3 , 其反应式为:



由于滤料处于不断的滚动和磨擦状态,不断产生新的反

应表面,使反应能够连续进行。

1.2 石灰石中和滚筒法

石灰石中和滚筒法是指利用石灰石为中和剂,酸性水在滚筒中被石灰石所中和的一种处理方法。

(1) 工艺流程

酸性水经耐酸泵提升至地面蓄水池,再经耐酸泵连续送入滚筒中,在滚筒中与中和剂石灰石反应,为了保证石灰石与酸性水有较充足的接触反应时间,将滚筒出水送入反应池,使随矿井水带出的石灰石在反应池中与酸性水继续产生反应,进一步提高酸性水 pH 值,然后进入竖流式沉淀池,再经斜管沉淀池进一步沉淀处理后,出水外排,其工艺流程见图 3-2。



图 3-2 石灰石中和滚筒法处理酸性水工艺流程

(2) 优缺点评述

石灰石中和滚筒法是煤矿酸性水处理中经常采用的一种方法,如山东省淄博矿务局西河煤矿就采用这种技术。其突出优点是对中和剂石灰石颗粒直径无严格要求,设备比较简单,操作管理较方便,处理费用低。其缺点是设备比较杂,噪声大,环境条件差,二次污染严重,反应产物 CaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与过剩的石灰石粘杂在一起,常造成竖流式沉淀池的堵塞,另外,这种渣无利用价值,处理困难。为了保持滚筒内径有效尺寸和避免出水口被 CaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 堵塞,要经常采用 HCl 进行清洗,这不但增加了劳动量,而且提高了处理成本,尤其是

处理后出水 pH 值往往低于 6.0, 达不到排放标准要求, 除铁效率差。所以, 现在逐渐被淘汰。对于现有的处理站, 可采用石灰替代石灰石作中和剂, 如西河煤矿采用石灰作中和剂, 以替代石灰石。虽然处理成本会高一些, 但可以实现处理后出水符合排放标准要求这一目标。

1.3 石灰石升流膨胀过滤中和法

石灰石升流膨胀过滤中和法是以细小石灰石颗粒($d \leq 3.0\text{mm}$)为滤料, 酸性水自滤池底部进入滤池, 在酸性水作用下, 石灰石滤池膨胀, 颗粒与颗粒之间相互摩擦, 使石灰石与酸性水反应能够连续不断地进行的一种酸性水中和处理方法。目前在煤矿经常采用。

(1) 工艺流程

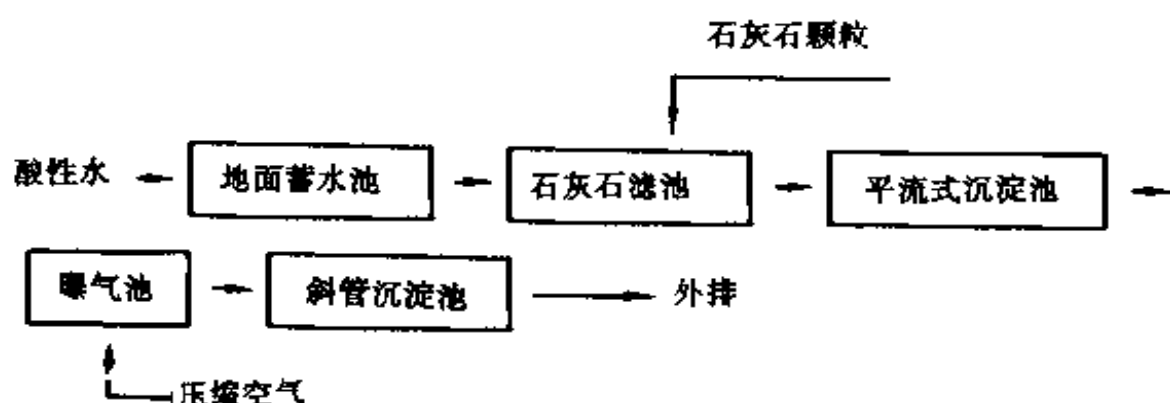


图 3-3 石灰石升流膨胀过滤中和法工艺流程

图 3-3 为石灰石升流膨胀过滤中和法工艺流程。酸性水由矿井水提升水泵送至地面蓄水池, 再经耐酸泵送入石灰石滤池底部, 酸性水自滤池底部上升过程中与石灰石产生反应, 出水经平流式沉淀池除去沉渣后, 进入曝气池, 在压缩空气的作用下, 反应产物 H_2CO_3 彻底分解为 H_2O 和 CO_2 , 使酸性水 pH 值得到进一步提高, 最后经斜管沉淀池沉淀处理后外排。

(2) 优缺点评述

石灰石升流膨胀过滤中和法的优点是操作简单,管理方便,工作环境良好。处理费用低。所以煤矿经常采用此工艺流程处理酸性水。缺点主要是中和反应后的出水, pH 值往往达不到 6.0, 经曝气后, pH 值有所提高, 但也经常出现低于 6.0 的情况, 对 Fe^{2+} 的去除率极底, 反应产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaSO_4 经常包裹在石灰石颗粒表面。造成石灰石颗粒失去活性, 恶化处理效果。所以, 现有采用这种工艺的水处理站, 一般是在滤池出水中再投加石灰, 以提高水的 pH 值, 加快 Fe^{2+} 氧化速度, 提高其去除率。

1.4 石灰石曝气流化床处理法

如上所述, 利用石灰石作中和剂处理煤矿酸性水, 具有许多优点, 如工艺流程简单, 操作管理方便, 运行费用低等; 所以探讨一种用石灰石为中和剂, 克服石灰石滚筒和升流膨胀过滤中和法缺点的方法具有重要的理论意义和实用价值。下面是石灰石曝气流化床处理工艺流程的开发研究过程。

(1) 煤矿酸性水处理内容

从煤矿酸性水形成机理和水质特征可以看出, 煤矿酸性水处理应包括三个方面: ①游离 H_2SO_4 的中和; ②驱赶溶解于矿井水中的 CO_2 ; ③去除 Fe、Al 和金属硫酸盐包括金属离子和硫酸根。游离酸的中和和酸性水中 CO_2 的散除, 在石灰石滚筒和升流膨胀过滤中和法中已基本实现, 石灰石曝气流化床处理法关键是如何提高中和效率, 实现酸性水除铁。

煤矿酸性水中铁的存在形式主要有两种: 二价铁和三价铁。从含量上讲, 三价铁一般比二价铁要高得多。但是, 二价铁的去除要比三价铁难得多。

从图 3-4 的二价铁、三价铁的溶解度与 pH 值的关系可以看出, 当 $\text{pH} = 8.0$, 三价铁几乎全部形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而被去

除,而完全沉淀二价铁的 pH 值要大于 12.0。所以,不论是物理化学还是生物化学除铁中,均是将二价铁氧化成三价铁,利用三价铁在 $\text{pH} > 3.5$ 时形成沉淀的特性来除铁。二价铁的氧化方法大体上可以分为两类,一类是自然氧化,即利用水中的溶解氧来氧化二价铁,另一类是借助其它一些物质如铁细菌、氧化剂(化学试剂等)来实现二价铁的氧化。石灰石曝气流化床处理法是从石灰石中和法的优点出发,利用自然氧化、共沉淀等方法来实现除铁。

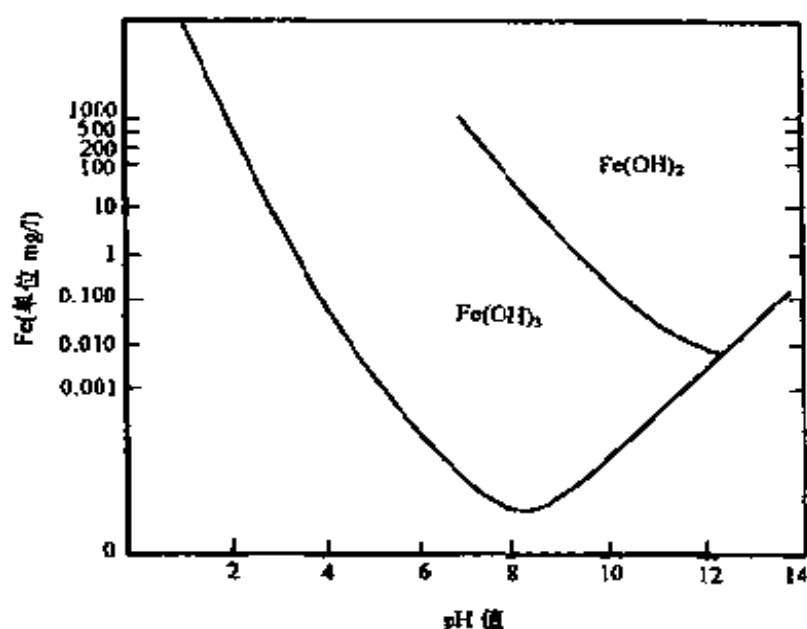


图 3-4

(2) 石灰石中和法处理效果差的原因

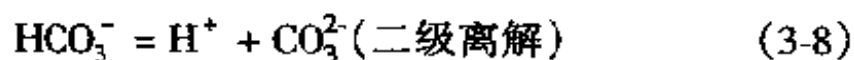
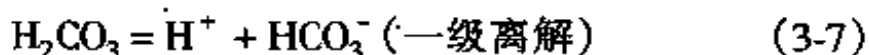
如前所述,石灰石中和法处理煤矿酸性矿井水的最大优点是操作管理方便,运行费用低,但由于处理后出水 pH 值经常低于 6.0,即没有达到我国国家规定排放标准 6.0 ~ 9.0 的要求,且除铁效率低等弊端制约了其在煤矿系统的推广利用。然而,若能解决这些问题,石灰石中和法就具有很大的优势。

因此,研究产生这种缺陷的原因,就成为解决这个问题的关键。

① H_2CO_3 抑制中和出水 pH 值提高

煤矿矿井水是一种深层地下水,其本身含有大量的溶解 CO_2 即碳酸,当用石灰石作中和剂来中和煤矿酸性矿井水时,中和反应结果也将产生大量的 CO_2 ,这些 CO_2 将以饱和或超饱和的形式存在于中和后的出水中,形成碳酸。

碳酸虽是一种弱酸,但其在水中将发生下列离解:



正是由于上述碳酸的离解,影响了中和出水 pH 值的提高,降低了石灰石中和的效率。

② 二价铁的氧化动力学控制铁的去除率

在煤矿酸性矿井水石灰石中和处理过程中,铁的去除过程属自然氧化法除铁,即利用水中二价铁氧化为三价铁。由于三价铁在水中的溶解度要比二价铁小得多,在 $\text{pH} > 3.5$ 时,三价铁水解,形成氢氧化物沉淀并从水中析出,经沉淀和过滤即可实现除铁。因此,在煤矿酸性矿井水除铁中,二价铁的氧化速度对除铁效率具有重要的影响。

大量的研究表明,二价铁在水中氧化反应速度的关系式为:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = K_1[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (3-9)$$

式中: $\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt}$ ——二价铁氧化速度;

$[\text{Fe}^{2+}]$ ——水中二价铁的浓度(mol/L);

t ——时间(min);

K_1 ——反应速度常数,该值大小与温度有关;

$[O_2]$ ——水中溶解氧的浓度(mol/L);

$[OH^-]$ ——水中 PH^- 的浓度(mol/L);

式(3-9)表明,二价铁在水中氧化反应速度与水中的二价铁离子浓度 $[Fe^{2+}]$ 和溶解氧浓度 $[O_2]$ 的一次方成正比,与 OH^- 浓度 $[OH^-]$ 的二次方成正比。所以提高水的 pH 值和增加水中溶解氧的浓度,将加快二价铁的氧化反应速度。下面分几种不同的情况简要地探讨一下二价铁的氧化速度。

a. 水的 pH 值控制二价铁的氧化速度

在水中溶解氧浓度 $[O_2]$ 保持恒定的条件下,假定水中二价铁的浓度 $[Fe^{2+}] < 20mg/L$,即二价铁氧化所引起的 pH 值变化可忽略。

则令 $K = K_1 \cdot [O_2] \cdot [OH^-]^2$

得

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K[Fe^{2+}] \quad (3-10)$$

式中: K ——反应速度常数,其值与水的温度、pH 值及溶解氧浓度有关。

式(3-10)表明,在这种条件下,水中二价铁的氧化反应速度与其浓度一次方成正比,即为一级反应关系。

对式(3-10)进行积分:

$$-\int \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0 [Fe^{2+}]} d[Fe^{2+}] = \int_0^t K dt \quad (3-11)$$

得

$$\lg \frac{[Fe^{2+}]_0}{[Fe^{2+}]} = 0.4343 Kt \quad (3-12)$$

式中： $[\text{Fe}^{2+}]_0$ ——水中二价铁的初始浓度(mol/L)；

$[\text{Fe}^{2+}]$ —— t 时刻水中二价铁浓度(mol/L)。

由式(3-12)可知， $[\text{Fe}^{2+}]$ 与 t 在半对数坐标系中是一条直线关系，随反应进行，水中二价铁浓度呈直线下降。

图3-5是在一定pH值下，水中 $[\text{Fe}^{2+}]$ 随时间的变化关

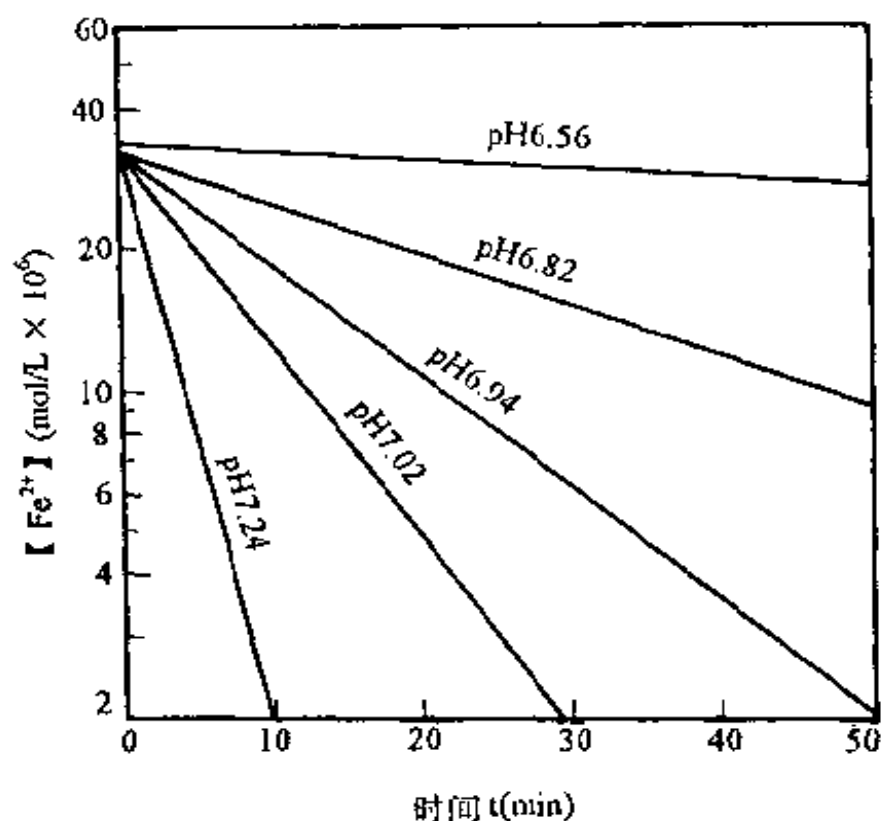
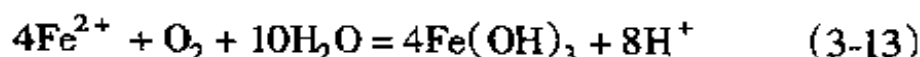


图 3-5

系。由图可见，当 $[\text{Fe}^{2+}]$ 浓度为 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时，若水中的pH值为7.24，经10min自然氧化，水中二价铁几乎全部被氧化。当水的pH=6.56时，同样浓度的含铁水，经50min自然氧化后，仅有 $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的二价铁被氧化。所以，水的pH值对 Fe^{2+} 的氧化反应速度有极大的影响。

在水中溶解氧浓度 $[\text{O}_2]$ 保持恒定的条件下，假定水中二价铁含量大于40mg/L，当 Fe^{2+} 被氧化成三价铁之后，三价铁

在 $\text{pH} > 3.5$ 时,可发生下列水解反应:



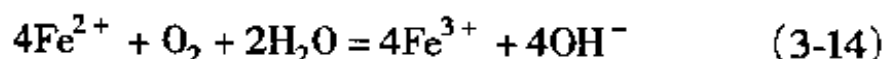
即 1.0mol Fe^{2+} 水解能产生 2mol H^+ , 由于这时水中 Fe^{2+} 含量高, Fe^{2+} 氧化引起水的 pH 值下降就不能忽略, 所以, 式 (4-4) 中, $K = K_1 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 在这种情况下就不是常数。 $\lg \text{Fe}^{2+}$ 与 t 在直角坐标系中并非成直线关系, 而是一条曲线, 即随反应进行, Fe^{2+} 氧化速度减慢。

所以有结论, 水的 pH 值控制了二价铁的氧化反应速度。

b. 溶解氧 DO 影响除铁效率

煤矿酸性矿井水属于深层地下水, 当其从煤层或者围岩中渗出时, 是不含溶解氧的即 $\text{DO} = 0$ 。在其流向地下水仓并被提升到地面蓄水池时, 有少部分氧气溶入酸性矿井水中, 一般为 $2.0 \sim 3.0\text{mg/L}$ 。

酸性矿井水中 Fe^{2+} 被自然氧化为 Fe^{3+} 的过程常用下式表示:



按照式 (3-14), 每 1mg Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 需 $2 \times 16 / (4 \times 55.86) \approx 0.14\text{mg}$ 的溶解氧 (式中 16 为氧的摩尔质量, 55.85 为铁的摩尔质量), 即氧化水中全部的二价铁所必须的溶解氧浓度的理论数值为 $0.14[\text{Fe}^{2+}]$ 。一般酸性矿井水 Fe^{2+} 含量高于 40mg/L , 则氧化 Fe^{2+} 所需要的溶解氧应高于 5.6mg/L , 这一数值与酸性矿井水溶解氧为 $2.0 \sim 3.0\text{mg/L}$ 相差甚远。所以, 煤矿酸性矿井水溶解氧含量低是造成石灰石中和法除铁效果差的一个重要因素。

③ 硫化物阻碍二价铁的氧化

如上所述, 煤矿酸性矿井水是因含硫化化合物氧化形成

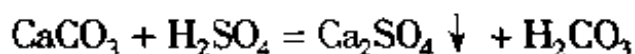
H₂SO₄而使矿井水呈酸性。因此,在矿井水中常有少量的亚硫酸盐和硫化物存在。由于亚硫酸盐和硫化物均是较强的还原剂,一方面,它们能将三价铁还原为二价铁;另一方面,水中溶解氧将首先氧化亚硫酸盐和硫化物,而后氧化二价铁。此外,由于煤矿井下工人生活活动常使矿井水中含少量铵盐、亚硝酸盐以及其他还原性物质,这些物质都将使二价铁的氧化速度减慢。

综上所述,在石灰石中和处理煤矿酸性矿井水中,下列这些因素是造成该工艺中和除铁效率低的原因:①中和反应产物 CO₂ 以饱和或者超饱和的形式存在于中和出水中,使 pH 值难以得到提高,降低了石灰石中和处理法的中和效率。②因 pH 值控制二价铁的氧化反应速度,中和出水 pH 值低,降低了二价铁的氧化速度。③Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺ 后,在 Fe³⁺ 发生水解过程中,产生一定量的 H⁺,使水的 pH 值降低,引起二价铁氧化反应速度随反应进行变得缓慢。④酸性矿井水本身溶解氧含量低,无法满足 Fe³⁺ 的需要。⑤酸性矿井水中存在少量还原性物质,阻碍了二价铁的氧化。

(3) 工艺流程

①工艺流程图说明

图 3-6 是煤矿酸性矿井水石灰石曝气流化床处理工艺流程图。在井下水仓沉淀 6.0h 以上的酸性水经排水泵送至地面贮水池,再经耐酸泵由贮水池送入流化床,与流化床中 CaCO₃ 填料产生中和反应:



生成的 H₂CO₃ 在来自空压机空气的曝气作用下,迅速分解成 CO₂ 和 H₂O,使酸性水得到中和处理。流化床出水经沉淀池

沉淀后,直接排放或经清水泵送入上向流石灰石滤池过滤,石灰石滤池出水经莲蓬头曝气后落入石英砂滤池作进一步过滤处理,出水送入清水池备用。

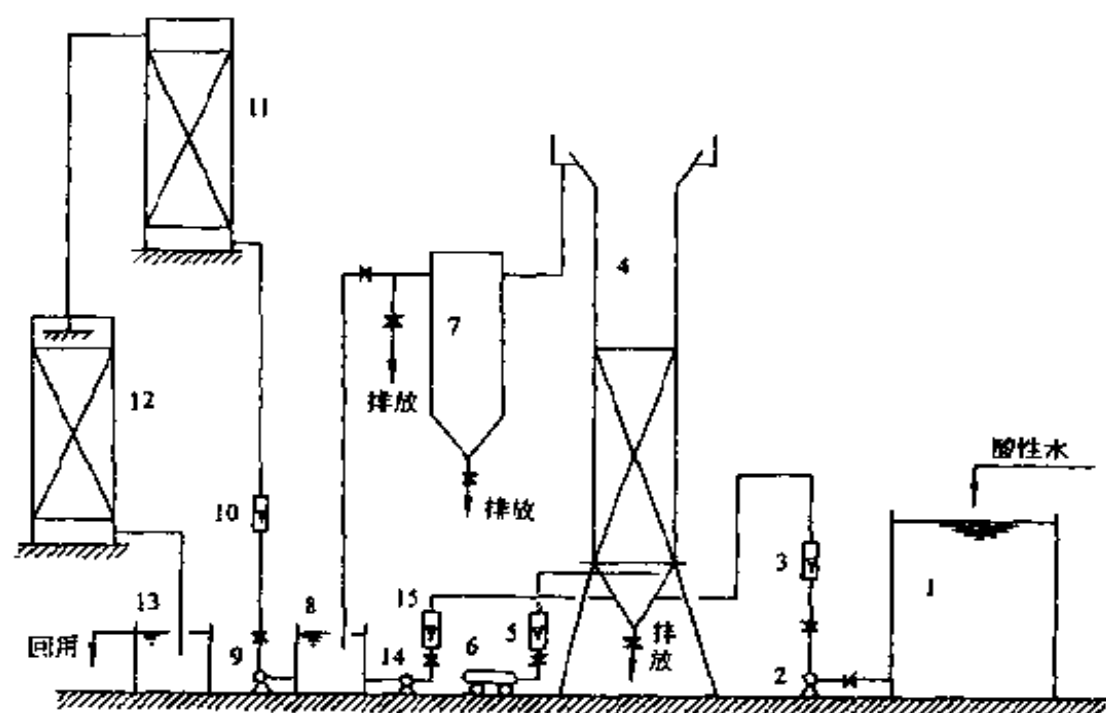


图 3-6

1. 贮水池 4. 流化床 6. 空压机 7. 沉淀池 8. 贮水池
11. 石灰石滤池 12. 石英砂滤池 13. 清水池

主要实验设备及材料

a. 流化床:主体直径 150mm,床高 2000mm,材料为有机玻璃。其中所填填料是粒径小于 0.3mm 的石灰石颗粒。其直径扩大部分是为了降低中和水上升流速,以减少中和水对石灰石颗粒的挟带。

b. 石灰石滤池:直径 200mm,高 1700mm,滤料为石灰石颗粒,粒径为 0.5~1.2mm。

c. 石英砂滤池:直径 200mm,高 1900mm,滤料是粒径为 0.5~1.2mm 的石英砂。

d. 空压机: Z-0.05/6 型。

e. 水泵: 103 型耐酸泵和离心泵

③曝气的作用

从上述工艺流程图中可以看出, 石灰石曝气流化床工艺的最大特点是在石灰石升流式膨胀滤池底部增设曝气装置, 使原来的升流膨胀滤池转化为曝气流化床。曝气的主要作用有下列几个方面。

a. 溶氧和散除 CO_2

设在曝气过程中, 氧的溶解过程可用下式表示:



式中: $\text{O}_2(\text{g})$ ——气相中 O_2 的浓度, mg/L ;

$\text{O}_2(\text{aq})$ ——液相中 O_2 的浓度, mg/L 。

则 O_2 的溶解速度为

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = K_{\text{O}_2} ([\text{O}_2]_{\text{sat}} - [\text{O}_2]_t) \quad (3-16)$$

式中: $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ ——溶解速度, $\text{mg/L} \cdot \text{min}$;

K_{O_2} —— O_2 的溶解系数, min^{-1} ;

$[\text{O}_2]_{\text{sat}}$ ——饱和溶解氧浓度, mg/L ;

$[\text{O}_2]_t$ —— t 时刻水中溶解氧浓度, mg/L 。

在常温条件下, O_2 是一种难溶于水的液体。据研究, 当水中溶解氧浓度非常低 ($\text{DO} < 0.2 \text{mg/L}$) 时, 水中二价铁的氧化反应速度受 O_2 的溶解速度控制。则:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{7d[\text{O}_2]}{dt} = 7K_{\text{O}_2} ([\text{O}_2]_{\text{sat}} - [\text{O}_2]_t) \quad (3-17)$$

式中系数 7 是铁与氧之间的转换系数。其它符号同前, 因煤矿酸性矿井水溶解氧含量低, 二价铁含量高, 所以可以假设在

曝气过程中,溶于水中的 O_2 很快被 Fe^{2+} 氧化所消耗,则 $[O_2]_t \ll [O_2]_{sat}$,那么式(3-17)就转化为:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = 7K_{O_2}[O_2]_{sat} \quad (3-18)$$

设曝气开始时,即 $t=0$,水中 Fe^{2+} 浓度为 $[Fe^{2+}]_0$,当 $t=t$ 时,水中 Fe^{2+} 浓度为 $[Fe^{2+}]_t$,积分上式:

$$-\int_{[Fe^{2+}]_0}^{[Fe^{2+}]_t} d[Fe^{2+}] = 7K_{O_2}[O_2]_{sat} \cdot \int_0^t dt \quad (3-19)$$

得:

$$[Fe^{2+}]_t = [Fe^{2+}]_0 - 7K_{O_2}[O_2]_{sat} \cdot t \quad (3-20)$$

式(3-19)表明,某一时刻水中溶解氧浓度决定了水中二价铁的浓度。DO 愈高, Fe^{2+} 含量愈低,所以,曝气的第一个作用是向水中溶氧,提高水中溶解氧浓度,促使 Fe^{2+} 尽快氧化成 Fe^{3+} ,并产生沉淀得以去除。曝气的第二个作用是散除 CO_2 。中和出水中大量的 CO_2 被散除,必将导致其 pH 值的升高。升流式膨胀滤池运行经验表明,若对滤池出水进行吹脱处理,出水 pH 值可由 5.0 提高至 6.0 以上。pH 值的升高加快了二价铁的氧化速度,提高了中和除铁效率。

b. 避免“包固”现象

石灰石升流式膨胀滤池运行中发现,中和反应产物 $CaSO_4$ 和 $Fe(OH)_3$ 经常包裹在石灰石颗粒表面,俗称“包固”现象,导致石灰石颗粒失效,酸性水得不到处理,石灰石利用率降低。本次研究采用曝气来促使石灰石颗粒处于不断的滚动状态,颗粒与颗粒之间产生不断的摩擦、碰撞,使其表面得到不断的更新,保证流经石灰石颗粒表面的酸性矿井水能得到中和处理,提高了石灰石颗粒的利用率和酸性矿井水的处理效

率。

④在石灰石曝气流化床处理煤矿酸性矿井水的工艺中,曝气除了要向水中溶解足够数量的氧气外,还要求大量散除中和反应产物 CO_2 ,以提高水的 pH 值。所以,在选择曝气设备时,要求所选设备能满足这两个方面的要求,同时还要兼顾其构造要简单,造价要低,运行管理要方便等。在石灰石曝气流化床处理酸性矿井水工艺中,于流化床底部和石英砂滤池上面分别设置了穿孔管和莲蓬头曝气装置。现将其选择过程和作用简要叙述如下:

a.穿孔管是一种构造十分简单的曝气设备,采用钢管或塑料管制成,开孔位置在管身的下侧面。本次研究所采用的孔眼直径小于 1mm (实际生产中可采用 2~3mm),与管中央的铅垂线成 45° 交角,左右交错排列,穿孔管设置于石灰石曝气流化床的底部。空气经穿孔管下部的空气管道上的孔眼进入水中,由下向上运动,与矿井水进行充分混合。由于曝气量大(详见下述),穿孔管孔眼的直径小,因此,气体流速高(流速均大于 10m/s),加强了对液体的搅动,有利于 CO_2 的散除和 O_2 的溶解。为了防止穿孔管堵塞,在使用上要求按下列步骤操作:每次实验开始时,先开启空压机,待压力达到要求,穿孔管开始曝气后再进水。在停机时,步骤则相反,先关闭进水阀,放空流化床中的水,再关闭空压机。穿孔管的另一优点是阻力损失小,养护管理方便。其扩散出来的气泡虽然较大,但由于在其上升过程中,受到石灰石颗粒的不断切割,利用率仍能维护在较高的水平。

b.莲蓬头曝气装置是一种喷淋式曝气装置,在地下水除铁曝气中经常采用,而且效果较好。因此,本次研究选择莲蓬头作为石英砂滤池上的曝气装置。来自石灰石滤池的水,含

有大量的 CO_2 , 通过莲蓬头上的许多小孔向下喷洒, 将水分散成许多小水滴, 在水滴降落过程中, 进行气、水之间的气体交换, 从而实现水的曝气; 溶氧和散除 CO_2 。

图 3-7 是地下水除铁实验研究结果。由图可见, 莲蓬头的出水溶氧浓度随出水流量增大而增大, 即大流量有利于溶氧和散除 CO_2 。因此, 本次研究也采用大流量, 淋水密度与滤速相等, 采用 $5 \sim 10 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$ 。

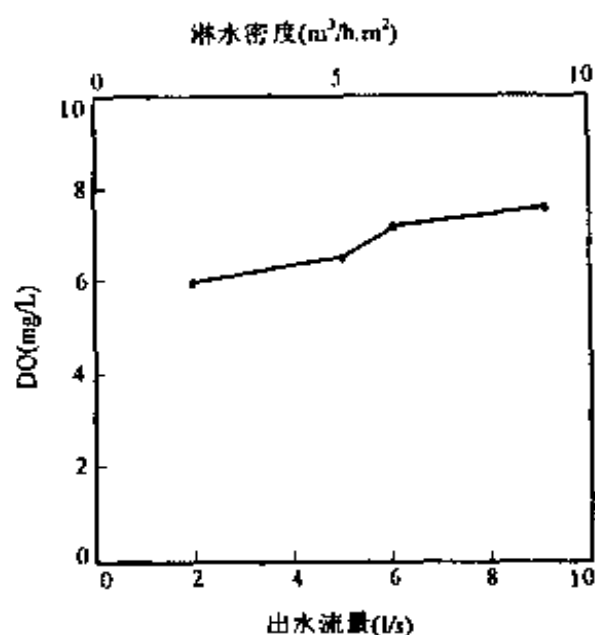


图 3-7

(4) 石灰石的化学组成和粒度分布

化学组成: 取一定数量石灰石在 105°C 条件下干燥, 称少量石灰石溶于过量的稀盐酸中并定溶, 测其 Ca , Mg 含量。在假定溶液中 Mg , Ca 分别来自石灰石中 MgCO_3 , CaCO_3 的条件下, 折算成 MgCO_3 , CaCO_3 在石灰石中所占比例: $\text{MgCO}_3 7.8\%$, $\text{CaCO}_3 90.5\%$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 之和为 1.7% 。

粒度分布: 采用筛分实验来确定石灰石颗粒的粒度分布。取一定数量石灰石试样, 于 105°C 下烘干, 称取 100.00g 烘干

后的石灰石进行筛分实验,即将 100g 石灰石颗粒置于一组筛中过筛,称量剩于每一盘上的石灰石颗粒质量,然后按表 3-3 所列形式进行记录和计算。由于石灰石颗粒的总量为 100g,所以剩在每一筛盘上的石灰石的克数,即为其所占的百分数(%)。通过该号筛的石灰石所占的百分数(%),等于剩在小于该号筛的所有筛盘上石灰石的百分数的总和。其结果如表 3-3 所示,图 3-8 为其所对应的粒级分布曲线图

表 3-3 石灰石颗粒筛分析记录格式

筛孔径 (cm)	剩在筛盘上的石灰石 (%)	通过该号筛的石灰石 (%)
3.0	0.82	99.18
2.5	6.35	92.83
2.0	27.38	65.45
1.5	28.25	37.20
1.0	25.75	11.45
0.5	5.7	5.75
0.25	5.2	0.55
底盘	0.55	

(5) 反应时间与石灰石颗粒用量的确定

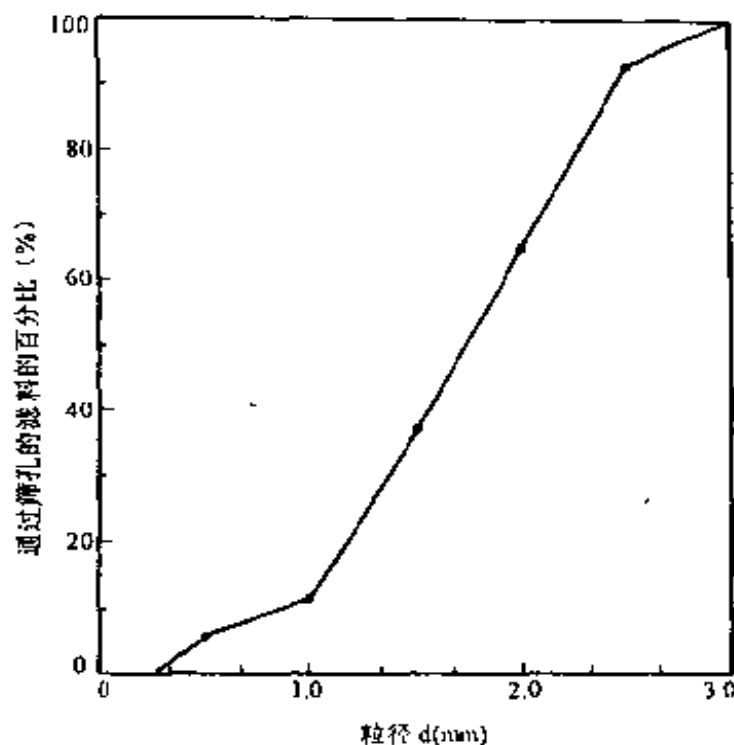
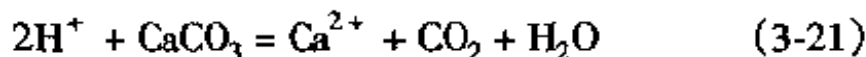


图 3-8

采用石灰石颗粒中和煤矿酸性矿井水的反应式可用下式表示：



假设煤矿酸性矿井水的酸全部被中和,依据式 3-21,得石灰石颗粒的理论用量：

$$Q_{\text{CaCO}_3} = 50 \times 10^{-\text{pH}} \quad (3-22)$$

式中：pH——酸性水 pH 值；

Q_{CaCO_3} ——石灰石用量(g)。

式(3-22)表明,石灰石颗粒用量随酸性矿井水 pH 值的升高呈指数形式下降。两者之间关系如图 3-9 所示。实际上,石灰石不可能被完全利用,且石灰石中并非全部是 CaCO_3 ,因此,实际生产上, CaCO_3 用量要由实验确定。

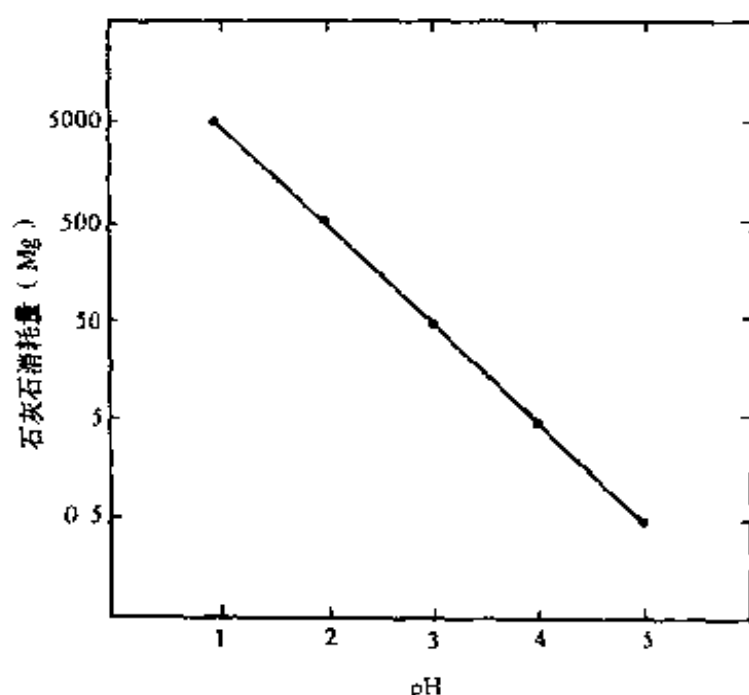


图 3-9

本实验采用烧杯实验,用 1000mL 高角烧杯分别取 600mL 已知的 pH 值的酸性水,加入 100g 石灰石,于 300r/min 搅拌不同的时间后,测定其 pH 值,静沉 1min 后,进行固液分离,剩余的石灰石经烘干、称量,取一定量上清液测其 Ca^{2+} 含量。结果如图 3-10 所示。

图 3-10 表明:①酸性矿井水的中和反应是瞬间完成的。当原水 pH 值分别为 2.0, 3.0, 4.0 时,只需 1min 的反应时间,pH 值分别上升至 6.2, 7.0, 7.4,即酸性水中的酸基本得到中和。Clayton 等人研究表明,石灰石中和酸性矿井水的反应速度可用下式表示:

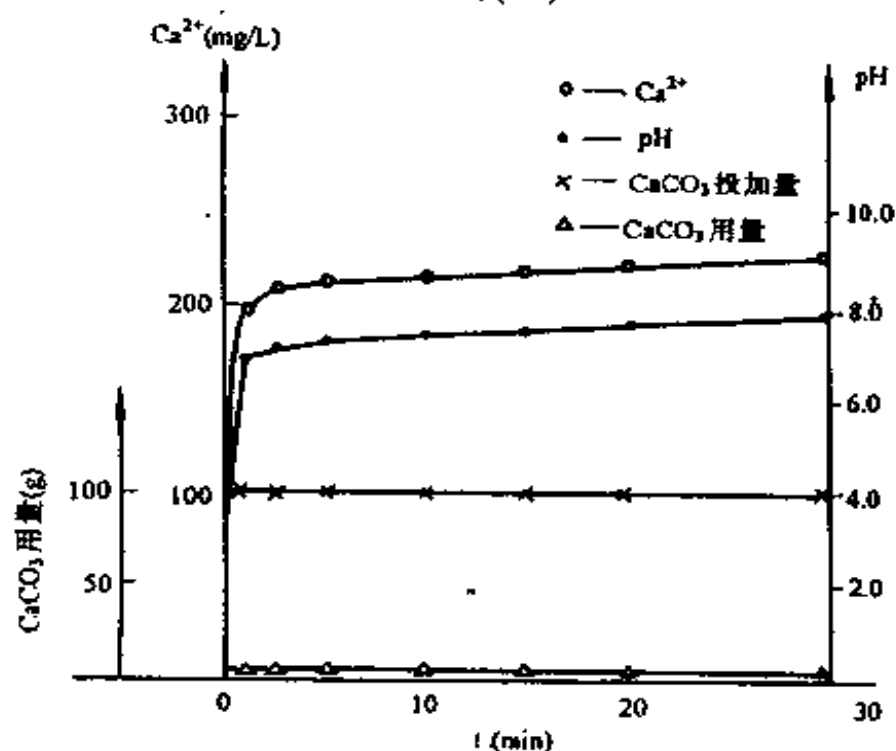
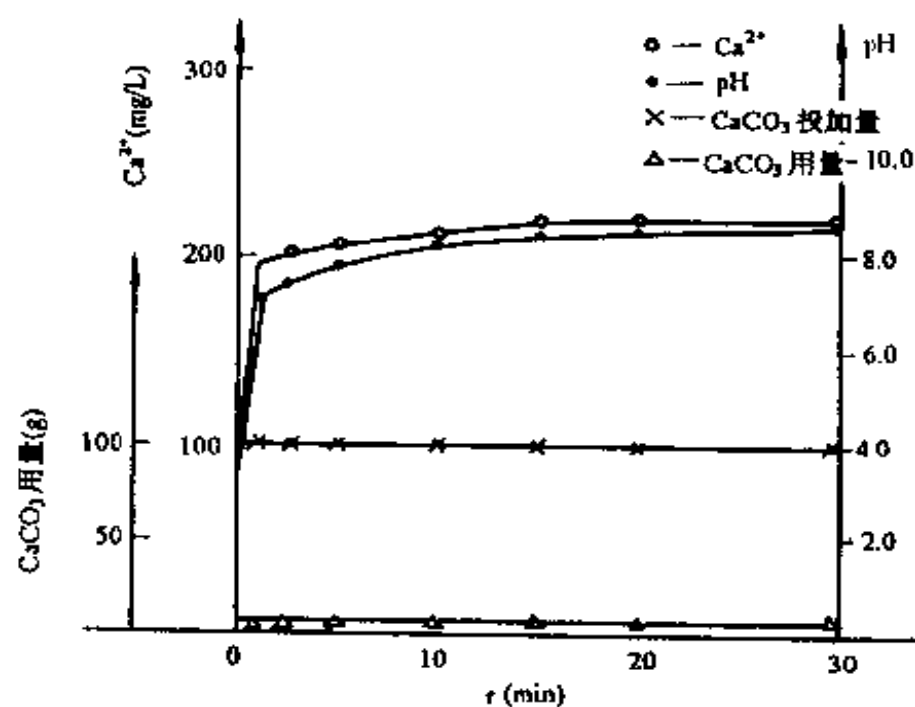
$$-\frac{dc}{dt} = KSCab \quad (3-23)$$

式中: $-\frac{dc}{dt}$ ——反应速度;

K ——单位石灰石颗粒表面上的速度常数；

S ——石灰石颗粒总的有效面积；

C_{ab} —— H_2SO_4 的浓度。



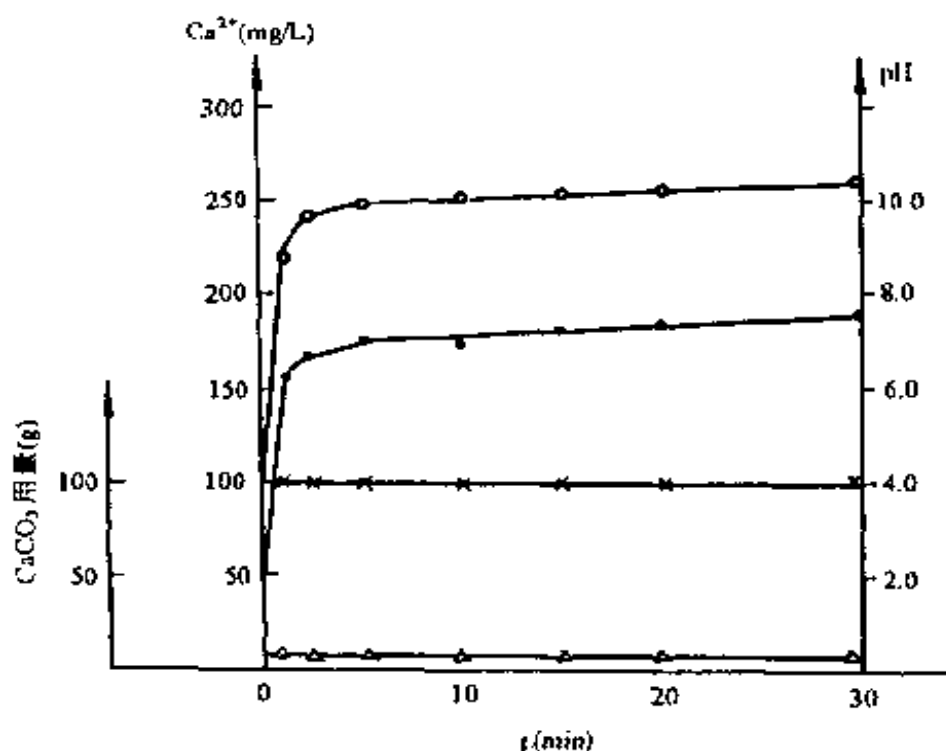


图 3-10

式 3-23 表明,中和反应速度依赖于石灰石颗粒的大小和酸性水酸的浓度,因本次实验所采用的石灰石颗粒粒径小 ($< 1.0\text{mm}$ 占 11.45%),其总的有效面积大,则中和反应速度快。② Ca^{2+} 浓度变化趋势与 pH 值相同,在中和反应 1min 的时间里, Ca^{2+} 浓度有一突然的跃升,随反应时间的延长,其变化幅度逐渐趋向平缓。其原因主要有两个:一是在 CaCO_3 与酸性水接触的瞬间,发生中和反应, Ca^{2+} 从 CaCO_3 中释放出来。二是石灰石颗粒中含有少量 CaHCO_3 ,随着反应进行,其逐渐溶于水。③在石灰石颗粒投加量恒定 100g 条件下,中和反应所消耗的石灰石基本上维持于 6.0g。而从图 3-9 可知,石灰石用量与酸性水 pH 值呈指数关系,产生这个差异的理由是:在表 3-3 中,石灰石颗粒粒径小于 0.5mm 的占 5.75%,这些颗粒中,一部分与酸性水中的酸中和消耗掉,另一部分悬

浮于反应后的溶液之中,随后来固液分离被消耗,由此可计算得:处理一吨 pH 值 ≥ 2.0 的酸性矿井水,约需要 10kg 石灰石颗粒。实验时石灰石价格为 15 元/t。则处理 1 吨 pH > 2.0 的酸性水只需 0.15 元的石灰石。

(6) 气水比大小的确定

气水比是指当水进行曝气时,参与曝气的空气体积和水的体积之比,以符号 V 表示,其单位用 L/L 或 m^3/m^3 或无因次比值均可。由于空气的体积与压力有关,所以都以正常大气压下的空气体积为准来计算。

如前所述,在煤矿酸性矿井水的中和处理中,曝气除了向水中溶氧外,还要起到散除 CO_2 的作用。图3-11表明,水中

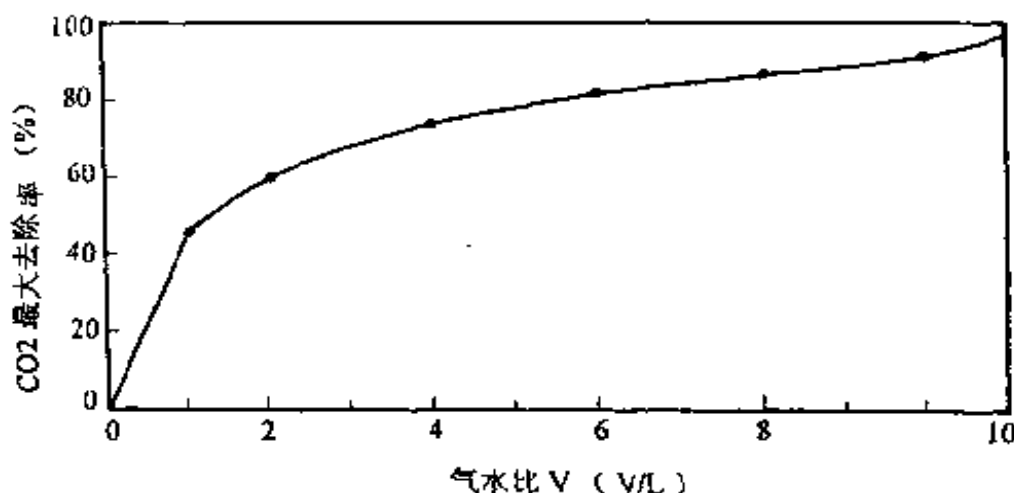


图3-11

CO_2 的理论最大去除率依赖于气水比 V 。而 CO_2 去除率的高低,直接影响中和出水 pH 值,决定中和效率和除铁效率。显然,从曝气散除 CO_2 的角度出发,气水比 V 取值愈大愈好。但是,随着气水比 V 的增大,操作费用也不断增加。所以,在实际生产中,气水比 V 取值应由实验确定。

本次实验是在进水水质及流量为一定值条件下,不断改

变曝气量,分别测定流化床出水 pH 值,溶解氧及 Fe^{2+} 氧化率(指氧化成 Fe^{3+} 的百分率),依据实验结果来确定最佳气水比。图 3-12 中的曲线 1,3 是实验室实验结果,曲线 2,4,5,6 是现场实验结果,实验室所用酸性水系人工配制, $\text{pH} = 3.08$, Fe^{2+} 浓度为 50.0mg/L , 进水流量 $Q_1 = 0.5\text{m}^3/\text{h}$, 现场所用酸性水是山东省某一煤矿排出的酸性水,其 $\text{pH} = 2.98$, $[\text{Fe}^{2+}] = 49.2\text{mg/L}$, 溶解氧 $\text{DO} = 2.3\text{mg/L}$ (当时水温 20.3°C), 进水流量分别是 $Q_2 = 1.0\text{m}^3/\text{h}$, $Q_3 = 1.5\text{m}^3/\text{h}$ 。

图 3-12 表明,当气水比 $V = 0$ (即没有进行曝气) 时,实验室和现场实验证明,流化床出水 pH 值均小于 6.0,没有达到我国污水综合排放标准 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 要求,这时, Fe^{2+} 的氧化率只有 12%。其原因①是以饱和或者超饱和的形式存在于出水中的中和反应产物 H_2CO_3 抑制了 pH 值的提高;②由于酸性水本身 DO 含量低, Fe^{2+} 氧化率低。当 V 从 0 增大到 2.0, 由于曝气搅动作用,促使反应产物 H_2CO_3 快速分解为 CO_2 和 H_2O , 因此,流化床出水 pH 值明显提高,当 $V = 2.0$ 时,在 $Q_1 = 0.5$, $Q_2 = 1.0$, $Q_3 = 1.5\text{m}^3/\text{h}$ 的操作条件下,流化床出水 pH 值均大于 6.6;曝气又促使空气中 O_2 溶于水中,表现在流化床出水 DO 迅速提高;水中溶解氧增加和 pH 值升高加快了 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的速度,所以, Fe^{2+} 氧化率也随气水比 V 增大而明显提高。 $V = 2.0 \sim 4.0$ 时,流化床出水 pH 值, DO, Fe^{2+} 氧化率变化趋势与 $V = 0 \sim 2.0$ 区间相同,但变化幅度明显减弱,由图 3-11 可知, $V = 2.0$ 时,曝气作用已将中和产物 H_2CO_3 散除 60%,流化床出水 $\text{DO} > 8.0\text{mg/L}$,接近于 20.3°C 时水的饱和溶解氧,再增大曝气量以提高流化床出水的 pH 值及增加 DO 的作用明显减弱,因此 Fe^{2+} 氧化率增加也有限。

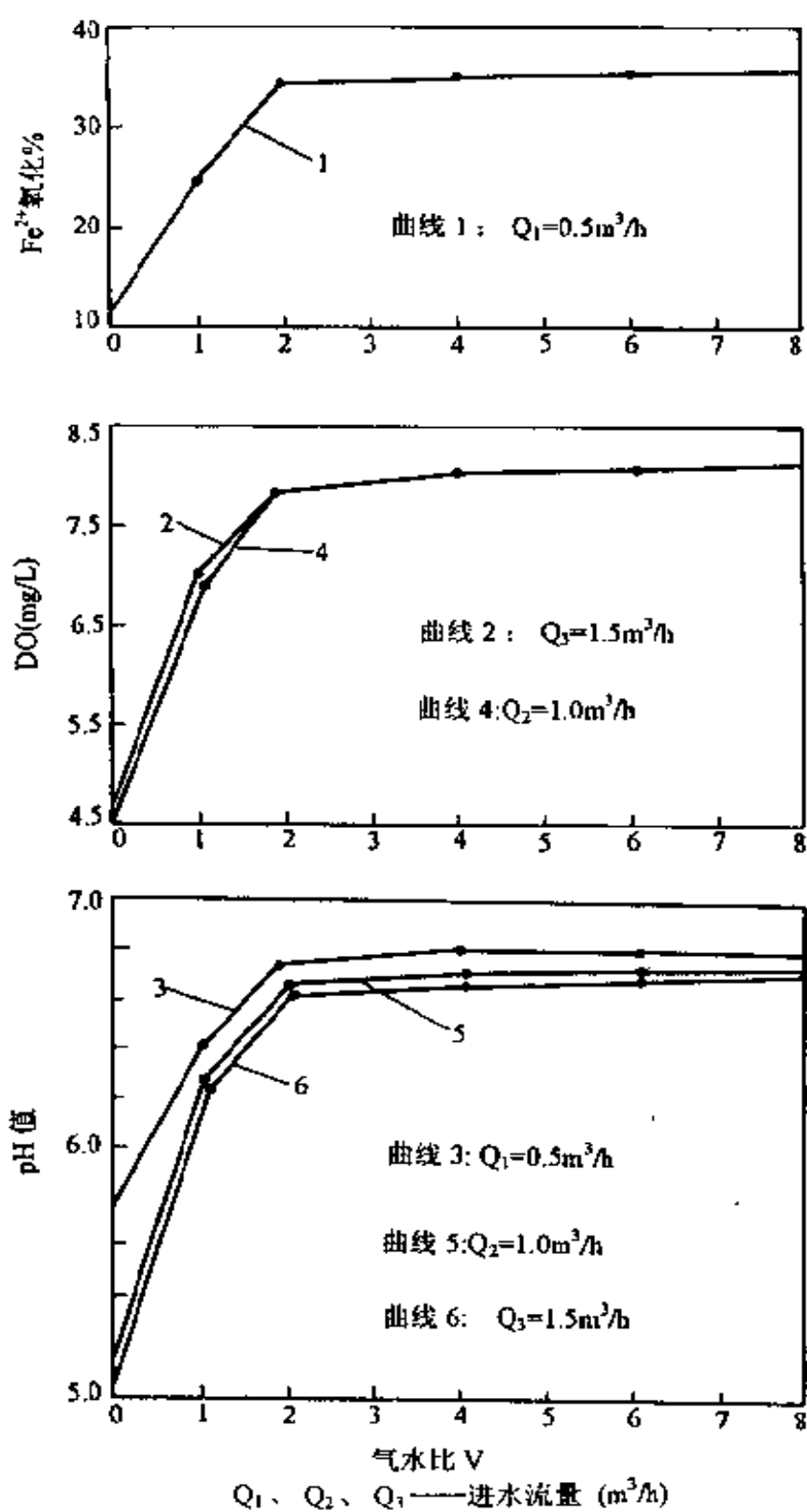


图 3-12

当 $V=4.0 \sim 8.0$ 时,流化床出水 pH 值,DO, Fe^{2+} 氧化率随 V 增大变化幅度很小,考虑到随曝气量增大操作费用增加的缘故,以及将来在工程上操作的可靠性, V 取 4.0 为佳。

(7) 酸性水处理结果

① 实验室处理结果

表 3-4 是实验室配制的酸性水经石灰石曝气中和、沉淀,石灰石及石英砂滤池过滤处理的结果。其操作条件是:气水比 $V=4.0$,进水流量 $Q=0.5\text{m}^3/\text{h}$,石灰石在流化床中填充高度 1.10m,沉淀池沉淀 4.0h,石灰石及石英砂滤池过滤速度均为 $5.0\text{m}/\text{h}$ 。从表 3-4 数据可以得出下列结论:

A. 7 种不同水质酸性水经石灰石曝气中和及沉淀处理后,沉淀池出水 pH 值均大于 6.0,符合我国污水综合排放标准要求,说明酸性水已得到中和处理。

B. 沉淀池出水均含有一定量的铁,水质浑浊不清,循环利用这部分水受到很大限制,只能回用于煤矿井下生产等某些对水质要求较低用水。经石灰石滤池过滤后,出水 pH 值得到进一步提高, Fe 进一步得到去除。当原水 Fe^{2+} 含量不大于 $40.0\text{mg}/\text{L}$ 时,石灰石滤池出水总 Fe 含量小于 $0.3\text{mg}/\text{L}$,水质清澈透明。当原水 Fe^{2+} 含量在 $40.0 \sim 70.0\text{mg}/\text{L}$ 时,石灰石滤池出水每升仍含数毫克铁,水质不清,经石英砂滤池过滤,进行接触氧化除铁,其出水总铁含量不大于 $0.5\text{mg}/\text{L}$,水质清澈透明。当原水 Fe^{2+} 含量大于 $70.0\text{mg}/\text{L}$ 时,酸性水经中和、石灰石及石英砂滤池过滤后,出水总铁含量每升仍有十多毫克,放置几分钟后,因 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 产生沉淀,水质又变得浑浊不清。解决办法是回流部分沉淀池出水。研究表明,当回流比(回流量/进水量)为 1.0 时,经中和、石灰石及石英砂

过滤后,出水总 Fe 量小于 0.5mg/L。

C. 酸性水经中和、过滤处理后, SO_4^{2-} 虽得到一定去除,但从总体上来看, SO_4^{2-} 的去除率很低,不超过 40%。若以 pH = 3.50 这一水质为例,经中和、过滤处理后, Ca^{2+} 浓度为 186.5mg/L, SO_4^{2-} 为 458.0mg/L。虽然两者的溶度积为: $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2.2 \times 10^{-5} \gg K_{\text{sp}}, K_{\text{sp}}, \text{CaSO}_4 = 9.1 \times 10^{-6}$,但是,在实际上,溶液中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 并未结合成沉淀而得到去除。研究发现, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是一种微溶物质,其在水中的溶解度如图 3-13 所示。在 25℃ 下,水中 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 浓度最高分别可达:1482.4mg/L 和 617.6mg/L,所以,酸性水经石灰石中和处理后, SO_4^{2-} 的去除率较低。

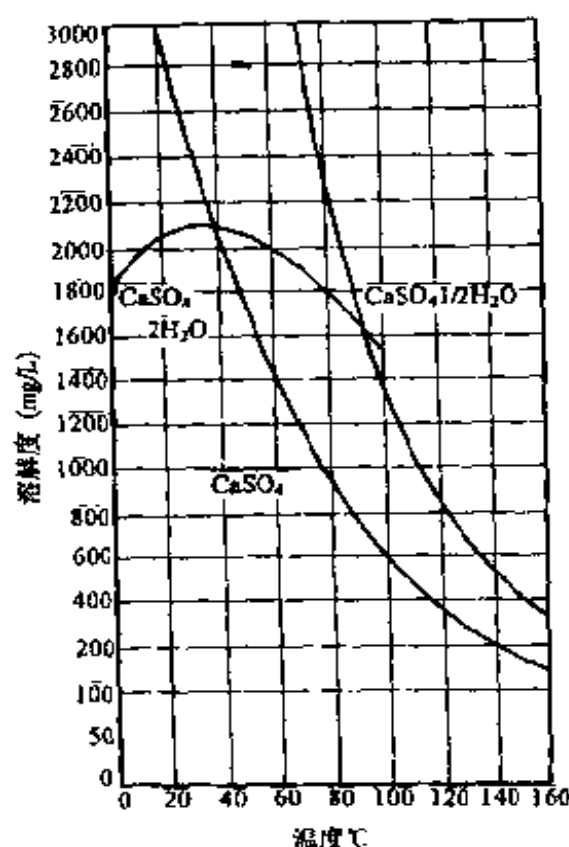


图 3-13

表 3-4 酸性水质(实验室人工配制)及处理结果*

序号	酸性水质				沉淀池出水水质				石灰石滤池出水水质				石英砂滤池出水水质				SO ₄ ²⁻ 去除率(%)	Fe去除率(%)
	pH	Fe ²⁺	总 Fe	SO ₄ ²⁻	pH	Fe ²⁺	总 Fe	SO ₄ ²⁻	pH	Fe ²⁺	总 Fe	SO ₄ ²⁻	pH	总 Fe	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺		
1	3.50	20.0	150.0	545.2	7.18	0.52	462.8	7.45	未**	<0.05	458.0					186.5	16	100
2	3.25	30.0	200.0	588.6	7.02	0.83	473.8	7.40	未**	<0.05	470.9					201.7	20	100
3	3.16	40.0	300.0	737.2	6.95	2.38	580.6	7.35	0.10	0.18	575.0					261.5	22	100
4	3.08	50.0	330.0	805.7	6.83	6.57	610.1	7.10	0.80	0.89	604.3		7.10	<0.05	604.2	287.3	25	100
5	2.96	70.0	500.0	1225.0	6.53	18.94	839.8	6.95	6.87	7.10	833.5		6.89	0.5	833.0	361.7	32	99.9
6	2.86	90.0	589.0	1527.3	6.35	28.93	953.8	6.87	10.97	14.05	945.7		6.85	3.53	945.8	436.1	38	99.4
7	2.78	105.0	782.3	2036.5	6.25	40.78	1239.8	6.83	21.35	24.05	1221.9		6.87	12.30	1222.0	480.5	40	98.4

* 表中单位:pH无单位,其它均为 mg/L。

** 未检出。

表 3-4 还表明, SO_4^{2-} 去除率随原水的 pH 值降低而增加, 从 pH = 3.50 的 16% 增加到 pH = 2.78 的 40%, Maree 等人研究发现, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶速度可用下式表示:

$$\frac{d[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{dt} = K[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{(s)} \cdot [C - C_0]^2 \quad (3-24)$$

式中: $d[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]/dt$ —— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶速度;

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ —— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶种的表面积;

K ——反应速度常数;

C —— CaSO_4 在水溶液中的浓度;

C_0 —— CaSO_4 在水溶液中的饱和浓度。

由表 3-4 可知, 若酸性水的 pH 值低, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度大, 则中和出水的 CaSO_4 浓度高, 大量的 CaSO_4 晶种具有巨大的表面积, 对照式(3-24)可知, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶速度随 $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 C 值增大而加快, 所以, 在相同的结晶时间里, pH 值低的酸性水经处理后, SO_4^{2-} 去除的效率反而高, 解释这种结果的另一个理由是三价铁的氢氧化物是一种胶体, 它具有与水中各种离子络合的能力, 其对 SO_4^{2-} 阴离子具有吸附作用。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 本身又是一种混凝剂, 在中性的范围内, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体带正电荷, 当胶体凝聚形成沉淀时, 将对 SO_4^{2-} 产生吸附作用, 使 SO_4^{2-} 产生沉淀而被去除, 由于 pH 值低的酸性水含 Fe 量高, 这种吸附作用就更加明显。

D. 沉淀池具有较高的 Fe^{2+} 去除率, 以酸性水 Fe^{2+} 含量 50.0mg/L 为例, 经中和沉淀处理后, Fe^{2+} 去除率达 87%, 图 3-12 中曲线 1 表明, 中和处理后, Fe^{2+} 氧化率约 35% (视为去除率)。沉淀池对 Fe^{2+} 的去除率高达 52%, 产生这种结果的理由有下列几个方面:

a. 二价铁离子在含碳酸盐的水中,能与碳酸根离子结合,生成难溶于水的碳酸亚铁。其溶度积可用下式表示:

$$K_{\text{FeCO}_3} = [\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (3-25)$$

式中: K_{FeCO_3} —— FeCO_3 的溶度积常数;

$[\text{Fe}^{2+}]$ ——溶液中 Fe^{2+} 的浓度(mol/L);

$[\text{CO}_3^{2-}]$ ——溶液中 CO_3^{2-} 的浓度(mol/L)。

依据式(3-8),碳酸的第二级平衡常数可表示如下:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3-26)$$

式中: K_2 —— H_2CO_3 第二级离解平衡常数。

由式(3-25)和式(3-26)可解得:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{FeCO}_3}[\text{H}^+]}{K_2[\text{HCO}_3^-]} \quad (3-27)$$

式 3-27 表明, Fe^{2+} 浓度受水中 H^+ 浓度控制。

若考虑到含盐量的影响,可用图 3-14 来表示 Fe^{2+} 与 H^+ 的关系。

由图 3-14 可知,当水的 pH 值为 5.0 时,水中 Fe^{2+} 的浓度约 1mmol/L,即 56mg/L,当水的 pH 值升高至 6.0 时, Fe^{2+} 的浓度下降至 5.6mg/L,所以,在酸性矿井水被中和过程中,将有相当一部分二价铁形成 FeCO_3 沉淀,在沉淀池中得到去除,因氧化率只表示 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的百分率,那么在这种情况下,氧化率仍维持在较低的水平。

b. 三价铁的氢氧化物强烈的吸附和混凝作用

三价铁的氢氧化物是一种胶体,一方面,它具有强烈的吸附作用,其对阳离子吸附首先是 Fe^{2+} , Mn^{2+} 等化学性质相近

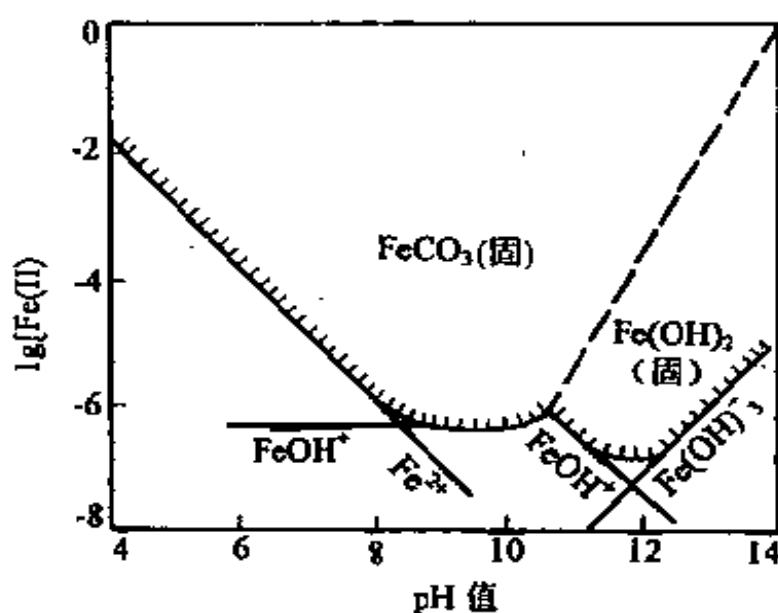


图 3-14

的离子。一般认为其吸附顺序为： $\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ \cdot \text{K}^+$ 。另一方面，当三价铁的氢氧化物聚合而成胶体后，如第一章所述，胶粒与扩散层之间必然形成一个电位差，即 ζ 电位。由于煤矿酸性矿井水本身含有一定量的盐，中和出水中含盐量较高，即反离子浓度大，这些反离子起到了压缩扩散层的作用，降低 ζ 电位，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体更易于凝集，大量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝聚形成沉淀能促使 Fe^{2+} 产生共沉淀而得到去除。

Windsorsung 和李圭白等人研究均发现，三价铁的氢氧化物具有催化作用，能加速二价铁的氧化。李圭白认为，当水的含铁量大于 5mg/L 时， Fe^{2+} 氧化反应视为非均相反应，其二价铁的非均相氧化动力学模式可用下式表示：

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = [K + K^* ([\text{Fe}^{2+}]_0 - [\text{Fe}^{2+}])][\text{Fe}^{2+}] \quad (3-28)$$

式中： K^* ——二价铁的非均相氧化速度常数，其它符号同前。

图 3-15 中曲线表明，由于三价铁氢氧化物的催化作用，水中二价铁浓度与时间的关系在单对数坐标图上的直线关系转变为下弯曲线，即二价铁的氧化速度加快了。由于煤矿酸性矿井水中 Fe 含量高，因此，三价铁氢氧化物的催化作用就明显。此外，由于中和出水 pH 值得到提高，也加快了二价铁氧化速度。

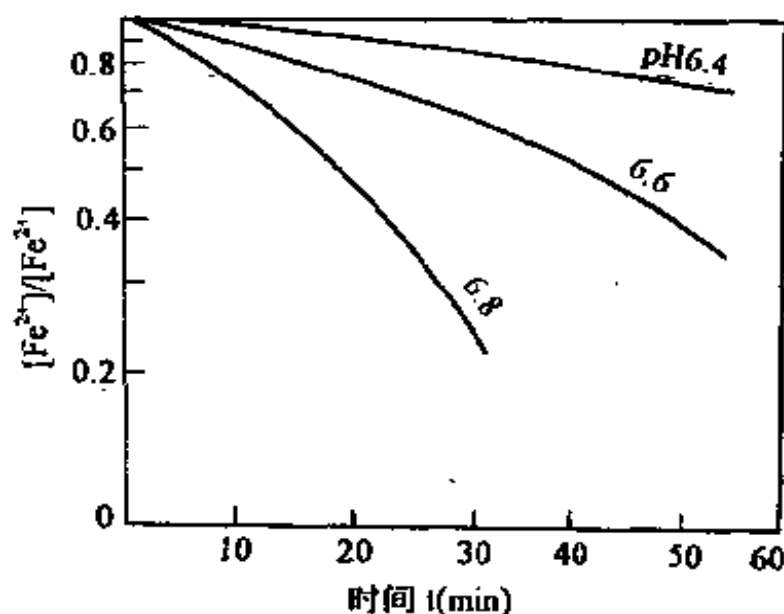


图 3-15

②现场处理结果

为了进一步验证本工艺运行的可靠性，选择山东省一煤矿进行了现场实验研究。该矿酸性水水质特征：pH: 2.98, Fe^{2+} 含量: 49.2mg/L, 总 Fe: 513.4mg/L, 溶解氧 DO: 2.3mg/L (当时水温 20.3℃), SS: 86.0mg/L, COD_{Cr} : 15.42mg/L, 油: 2.88mg/L, SO_4^{2-} : 1503.8mg/L, Cl^- : 68.3mg/L, 总硬度:

13.82mmol/L。操作条件是：气水比 $V = 4.0$ ，进水流量 $1.0\text{m}^3/\text{h}$ （当 $Q = 1.5\text{m}^3/\text{h}$ 时，流化床混合液上升速度太大，大量细小 CaCO_3 颗粒带入沉淀池，容易造成沉淀池排泥管堵塞，故不予进行实验），过滤是在滤速分别为 $5.0\text{m}/\text{h}$ 和 $8.0\text{m}/\text{h}$ 下进行的，处理结果如表 3-5 所示。

表 3-5 酸性水现场处理结果

项 目		pH	Fe^{2+}	总 Fe	总硬度	SO_4^{2-}
进水水质		2.98	49.2	513.4	13.82	1503.8
沉淀池出水水质		6.78	10.03	—	—	—
石灰石滤池出水水质	滤 速 $5.0\text{m}/\text{h}$	7.05	2.30	3.05	16.92	1093.8
	滤 速 $8.0\text{m}/\text{h}$	7.01	2.47	3.29	17.38	1097.2
石英砂滤池出水水质	滤 速 $5.0\text{m}/\text{h}$	7.05	未	<0.3	17.00	1095.4
	滤 速 $8.0\text{m}/\text{h}$	7.00	未	<0.3	17.39	1096.9

* 表中单位：pH 无单位；总硬度：mmol，其它为 mg/L ，未：未检出。

表 3-5 结果表明，现场实验与实验室的结果相符：酸性水经中和、沉淀，出水可达国家排放标准要求。再经过滤处理后，出水含 Fe 量小于 $0.3\text{mg}/\text{L}$ ，水质清澈透明。 SO_4^{2-} 去除率较低，约 27%，总硬度有较大增加。原因是石灰石的主要成分是 CaCO_3 ，含少量 MgCO_3 ，这两类碳酸盐与 H_2SO_4 反应后，将带入少量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，使处理后出水总硬度增加。石灰石和石英砂滤速上升到 $8.0\text{m}/\text{h}$ 时，仍能实现除 Fe 的目的。

（8）结论与问题探讨

①结论

综合上述实验研究结果,可得到如下结论:

a. 煤矿酸性矿井水经石灰石中和曝气、沉淀处理后,出水能达到我国国家污水综合排放标准要求。

b. 煤矿酸性矿井水除铁关键是去除其二价铁,不论三价铁含量多少,经中和、沉淀处理后,基本得以去除。二价铁氧化成三价铁的反应速度主要取决于水的 pH 值,DO 对其也有较大的影响,要实现高效除铁,应尽量提高水的 pH 值($\text{pH} > 6.8$)和溶解氧浓度。当酸性水 Fe^{2+} 含量不大于 70.0mg/L 时,酸性水经本工艺中和曝气、沉淀、过滤处理后,出水总铁含量不高于 0.5mg/L ,水质清澈,可以循环利用于矿山工业用水;当 Fe^{2+} 含量大于 70.0mg/L 时,在回流部分沉淀池出水条件下,也能保证除铁目的。

c. 实验室和现场实验结果均证明,石灰石流化床处理酸性水工艺运行是稳定可靠的,处理效果好,操作管理方便,处理费用低,克服了石灰石中和法出水 pH 值低、除铁效果差及容易产生包固现象的弊端,处理后水质清澈透明,可回用于煤矿防尘、消防、绿化、洗煤等用水,缓解了煤矿供水紧张状况,因此,本工艺具有良好的推广应用前景。

②问题探讨

石灰石曝气流化床处理酸性水工艺流程虽然具有诸多优点和长处,但是该工艺仍然存在一些需要改进的地方,在具体应用本工艺上,应注意下面几个问题:

a. 煤矿酸性矿井水的水质因不同矿区、不同矿井有较大的差异,在采用本工艺进行设计之前,应依据当地水质进行小试,对本实验获得操作参数进行调整和改进,使本工艺能处于最佳状态下运行,保证处理效果,提高经济效益。

b. 现场实验表明石灰石滤池工作周期短,反冲洗困难,尤

其是当酸性水 Fe^{2+} 含量大于 50.0mg/L 时,这个问题表现更加突出。地下水除铁经验表明,在滤池冲洗同时,采用空气助冲,效果良好,可以解决反冲洗的困难。在流化床中,酸性水上升速度不宜太高(不超过 80m/h),否则酸性水将挟带大量细小 CaCO_3 颗粒到沉淀池,不但造成石灰石消耗量增加,而且容易堵塞沉淀池排泥管。

2. 石灰中和法

2.1 原理

石灰中和法是利用石灰中 CaO 与酸性水中的硫酸产生反应: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$,酸性水得到中和。

2.2 工艺流程

目前,煤矿酸性水主要采用石灰作中和剂进行中和处理,如福建省永定矿务局瓦窑坪煤矿就是采用石灰作中和剂处理酸性水,其工艺流程如图 3-16 所示:

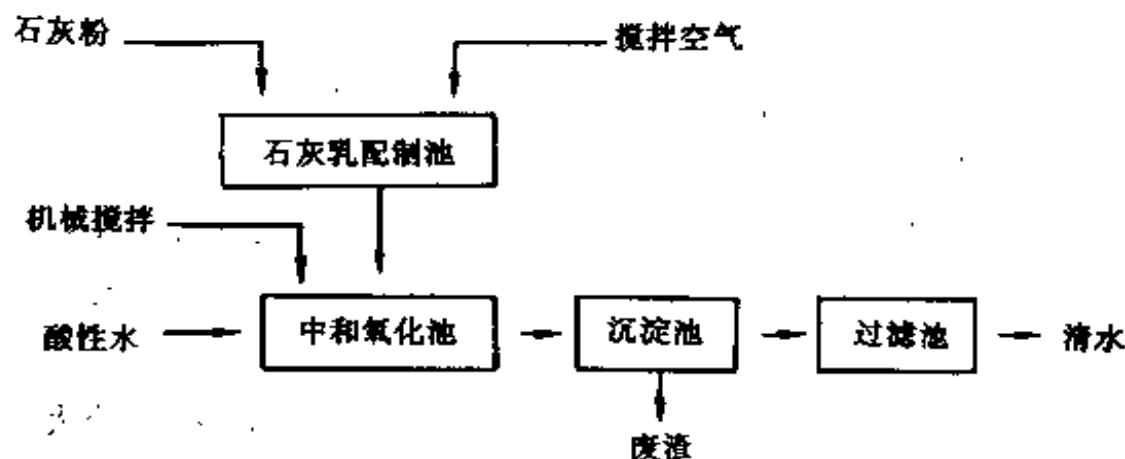


图 3-16 石灰中和酸性水的工艺流程

将氧化钙含量为 $67\% \sim 81\%$ 的石灰制成含活性氧化钙 $5\% \sim 10\%$ 的石灰乳,加入中和氧化池中,同时采用机械搅拌

进行充分搅拌,经沉淀、过滤后,清水达到国家规定的排放标准($\text{pH} = 6.0 \sim 9.0$)或者回用于煤矿工业用水,废水中 Fe, Mg, Al 等一些有害的重金属离子转化成稳定的溶度积很小的氢氧化物沉淀并被去除。

2.3 石灰用量的确定

在酸性水石灰中和处理过程中,中和剂石灰用量的确定是处理操作的关键。目前,在实际应用中所需石灰的投加量一般是经过实际试验作出 pH-石灰投加量变化曲线后确定的。其实验步骤如下。图 3-17 为其滴定曲线。

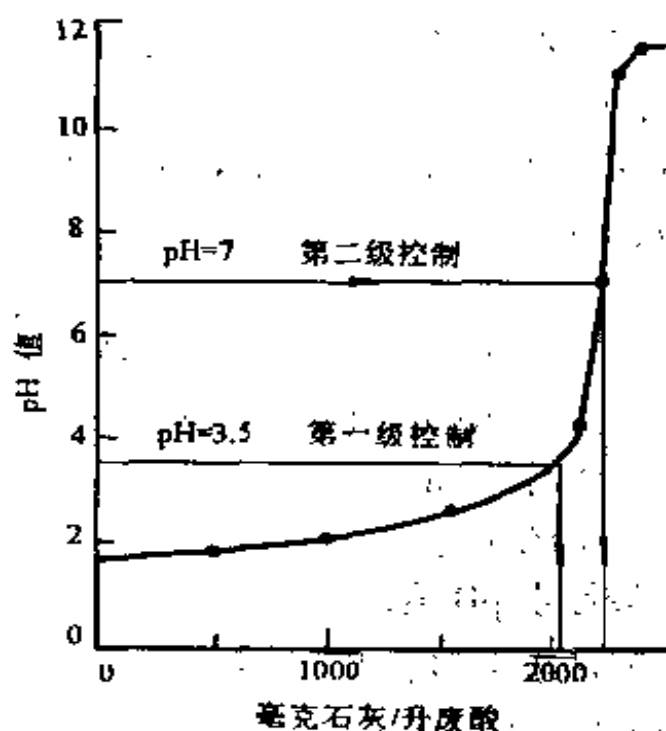


图 3-17

(1) 在 1000mL 烧杯中加入 500mL 酸性废水。

(2) 分几次投加石灰乳,每投加一次石灰乳后,必须连续搅拌废水,至 pH 值达到平衡,并测定此时的 pH 值。在用移液管加注石灰乳时,注意不要让移液管内有石灰乳沉淀留下。

(3) 继续加石灰乳至终点 pH 值达到 10.0 为止。

(4) 绘制如图 3-17 所示的中和曲线(pH 值与毫克石灰/升酸性废水的关系曲线)。

(5) 按所需的终点 pH 值另做一个实验,以校对达到平衡或完成反应所需要的搅拌时间。

这种由实验来确定石灰用量的方法,对某一水质稳定的废水来说是比较正确的。但在实际水处理中,酸性水可能随煤层开采过程和季节性变化等因素影响产生波动。这给正确投加石灰用量的操作带来很大困难,石灰投加量正确与否,直接影响到处理后出水的水质,因此,新近许多研究者对此进行了理论推导和实际实验研究。下面介绍其中的一种。

在用石灰中和酸性水时,反应可用下式表示:



依(3-29)式,可求得中和 1L pH 值为 pH_1 的酸性水所需 CaO:

$$\begin{aligned} G_1 &= 56 \times (10^{-\text{pH}_1} - 10^{-\text{pH}_2}) \times 1000 \\ &= 5.6 \times 10^4 \times (10^{-\text{pH}_1} - 10^{-\text{pH}_2}) \end{aligned} \quad (3-30)$$

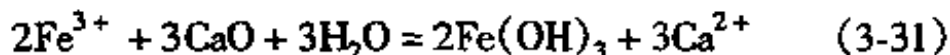
式中: G_1 ——CaO 用量,mg/L;

56——CaO 摩尔质量;

pH_1 ——酸性水 pH 值;

pH_2 ——酸性水中和后出水 pH 值。

因酸性水中含有大量的 Fe^{3+} , Fe^{2+} , 所以,其所需消耗的 CaO 量必须考虑。与 Fe^{3+} 反应可用下式表示:



依(3-31)式,去除 Fe^{3+} 所需 CaO(假定 Fe^{3+} 被完全去除)

$$G_2 = 1.5 \times 56 \times \frac{M_1}{56} = 1.5 M_1 \quad (3-32)$$

式中: G_2 ——去除 Fe^{3+} 所需 CaO , mg/L ;

1.5—— Fe^{3+} 与 CaO 反应的摩尔比;

56——分别为 Fe 、 CaO 的摩尔质量;

M_1 —— Fe^{3+} 在酸性水中的浓度, mg/L 。

Fe^{2+} 与 CaO 反应式可用下式表示(假定 Fe^{2+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀被完全去除)



依(3-33)式, 去除 Fe^{2+} 消耗的 CaO 量为:

$$G_3 = \frac{56}{56} \cdot M_2 = M_2 \quad (3-34)$$

式中: G_3 ——去除 Fe^{2+} 需消耗 CaO 的量, mg/L ;

M_2 —— Fe^{2+} 在酸性水中的浓度, mg/L 。

设石灰中 CaO 含量为 a , 又考虑到酸性水中还含有 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} 等离子, 这些离子在酸性水被中和过程中, 同样形成氢氧化物沉淀需消耗部分 CaO 。此外, 还要考虑 CaO 的利用率, 一般对于湿投法, 实际投加量为理论值的 1.05 ~ 1.1 倍, 故, 中和酸性水所需石灰量:

$$G = \frac{1.1 \times (G_1 + G_2 + G_3) \times Q}{a} \quad (3-35)$$

式中: G ——中和酸性水所需石灰, g/h ;

Q ——酸性水流量, m^3/h ;

a ——石灰中 CaO 的含量, %;

其他符号同前。

2.4 优缺点评述

利用石灰为中和剂中和酸性水, 是煤矿目前普遍采用的方法, 其主要优点是工艺简单, 操作方便, 出水 pH 值能达到排放标准, 除铁效率比石灰石中和法高, 但也存在一些问题。

如,为了除二价铁,需将酸性水的 pH 值调至碱性($\text{pH} = 8.5 \sim 9$),使 Fe^{2+} 短时间内氧化沉淀。因为石灰价格高,投加量大,所以,石灰乳中和法的运转费用昂贵。煤矿实际运行结果表明,对于 $\text{pH} = 2.3$,总铁为 900mg/L ,流量为 150t/h 的酸性废水运转费用大于 100 万元。中和沉淀后,生成物为硫酸钙、氧化铁以及未完全反应的石灰和碳酸钙的胶状混合物,所以,再用性小,量大,势必造成二次污染。尤其是目前许多建成酸性水处理站中,反应池一般采用隔板式,不设搅拌器,石灰乳在反应池内仅靠水力作用与酸性水产生反应,故混合不均匀,出水 pH 值不稳定,当酸性水 SS 含量高时,悬浮物与石灰乳容易包裹在一起,形成较大颗粒沉淀于池底,不但降低石灰的利用率,而且容易造成反应池排泥管的堵塞。

在石灰作中和剂的处理法中,还有一种方法是先将石灰调配成石灰乳后,再将其注入到井下水仓中,中和酸性水。此法最大优点是在井下消耗掉硫酸,避免了酸性水腐蚀排水设备等,但因操作极为困难,所以在煤炭系统没有得到推广利用,在此,不作详细叙述。

3. 生物化学处理法

生物化学处理法处理含铁酸性水是目前国内外研究比较活跃的处理方法。在美国、日本等国家已进行了实际应用。该方法的原理是利用氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)在酸性条件下,将水中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,然后用石灰石再进行中和,以实现酸性矿井水的中和及除铁。

3.1 生物化学处理法的优点

(1) KANJINAKAMURA,郭亚鸣等人的研究发现,在常温条件下,生化处理法对二价铁具有很高的氧化率。在二价铁含量不高于 40mg/L 时,其氧化率可达 100%,当二价铁含量

增加到 300mg/L 时,仍能维持在 95% 以上,而酸性矿井水含铁量一般不会超过 100mg/L。这种生化处理后出水再用石灰石中和处理,上清液已不含铁,可以回用。因此生化处理法充分地发挥了石灰石中和法的处理成本低,操作运行管理方便等优点,改进了其对二价铁去除率低的缺点。

(2) 生化处理法的第二个优点是二价铁氧化细菌无需外界添加任何营养液,只以亚铁作为其生命的能源。在二价铁氧化为三价铁的过程中,氧化亚铁硫杆菌从中获得了能量,这其中的能量是由于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的电子通过生物氧化呼吸链中的电子转移系统(ETS)而产生 ATP。1mol 的 FeSO_4 氧化可产生大约 334880J 的能量。氧化亚铁硫杆菌等利用这些能量固定空气中的二氧化碳进一步完全合成为细胞的蛋白质、脂肪、核酸、碳水化合物等有机物,并使其自身繁殖。

(3) 生化处理法的第三个优点是处理后的沉淀物可以综合利用,用于制取铁红、聚合硫酸铁(PFS)。含铁酸性矿井水经生物氧化后, Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 该 Fe^{3+} 具有活性,与 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 赤褐色沉淀,该沉淀是生产铁红、聚合硫酸铁的宝贵原料。这不仅解决了常规石灰乳中和处理法由于沉淀出现大量淤泥而造成的二次污染。而且可以为煤炭企业的多种经营开辟一条新的路子。

(4) Fujie K., Noike T 等人研究表明,利用生物转盘工艺来实现煤矿酸性矿井水生化法处理是可靠的。并于 1976 年在日本建成两座处理站。KANJI 研究发现,在生物转盘工艺中, Fe^{2+} 氧化速率属于一级反应,即与 Fe^{2+} 浓度一次方成正比,与转盘的转速也有关系,随着转盘转速提高, Fe^{2+} 氧化速度增大。当水温为 10 ~ 40℃ 时,pH 值在 1.5 ~ 2.6 范围内, Fe^{2+} 氧化速率不受 pH 值的大小影响。

3.2 生物化学处理法存在的问题

生化处理法作为酸性矿井水的一种处理方法,虽然具有许多优点,但是,目前在国内没有得到实际应用,均处于实验室的研究水平。主要原因是该方法存在一些难以解决的问题,如生化处理法的处理速度比物化方法要慢得多,因此,反应器的体积就相应增大,投资增加。此外,由于煤矿酸性矿井水成分复杂,常含有一些对微生物具有抑制作用的重金属如Pb,Zn等。

综上所述,生化处理法作为含铁酸性矿井水的一种处理方法,目前得到各国研究者的广泛关注。从理论上讲,该法能适应多种不同条件下的含铁酸性矿井水的处理。如不同的温度、 Fe^{2+} 浓度、pH值等,而且具有运行费用低,管理方便,沉积物能综合利用等优点。但是,该方法存在的一些弊端制约了其在工程上采用的可能性。因此,我国要在煤炭系统推广应用这种技术,仍然需要做大量的研究工作。

4. 湿地生态工程处理法

4.1 湿地生态工程处理法机理

湿地生态工程处理法是近期迅速发展起来的一种污水处理技术,具有投资省、运行费用低、易于管理等突出的优点,所以引起人们的极大兴趣。

湿地生态工程处理酸性矿井水的设想并非从废水处理进化而来,而是从废弃矿井酸性水通过自然水藓(或泥炭)沼泽地观测研究发展起来的。美国俄亥俄莱特州立大学的研究人员发现鲍威尔逊野生生物区的水藓在高酸性水($\text{pH} \approx 2.5$ 左右)条件下,生长得很好。矿井水流过该酸性沼泽后,其pH值从2.5升至4.0左右,同时对铁、锰、硫酸根、钙、镁等具有一定的去除作用。后来研究发现,这些湿地上主要生长着嗜

酸植物,如香蒲等,这些植物耐一定浓度的硫酸及其它金属。

P.Eger, Nicholas 等人研究表明,湿地生态工程处理酸性矿井水可分为二个步骤:好氧和厌氧过程。好氧过程是指湿地植物通过吸附(主要是离子交换)、消耗(植物摄取)、简易过滤等作用来实现去除酸性水中的金属。不同种类的植物去除金属的机理和效率不一样。如水藓物种表面积大,是一种十分有效的离子交换介质。而香蒲的表面积虽然不大,但是它对酸性水处理效率比其他植物更高。主要原因是香蒲能有效地聚集铁和锰。Nicholas 实验表明,香蒲的根茎组织中的 Fe, Mn 的浓度高达 300mg/L 和 200mg/L,叶组织中的 Fe, Mn 的浓度高达 44mg/L 和 52mg/L。此外,藻类和细菌对去除酸性水中的金属离子同样起到了积极的作用。

在湿地沼泽,大量有机质的富集,将使沼泽下层出现厌氧环境。在厌氧条件下,酸性矿井水的 SO_4^{2-} 在脱硫弧菌(*Desulfovibrio besulfuricans*)作用下,被还原为 H_2S 。 H_2S 随后又与溶解、吸附以及沉淀的金属作用生成不溶性的金属硫化物,这便是酸性水中的大部分金属去除后的最后归宿。死亡的植物沉下去为新的植物所替代,金属则埋在湿地底部。

Henrot, Wieder 等人研究发现,泥炭是一种变质程度很低的煤,其富含腐植酸(约 40%),腐植酸是一种天然的高分子化合物,属于一类具有很宽分子量范围的、含大量含氧活性基团的芳香羟基羧基,其活性部位能与铁等离子发生络合作用。这种络合作用达到饱和之前,是去除铁离子的主要机制,络合作用达到饱和之后,这些活性基团能促使二价铁离子氧化成三价铁,产生沉淀而得到去除。

4.2 湿地生态工程处理酸性矿井水的可能性

在煤矿区,随着地下煤炭资源大量采出,岩体原有平衡遭

到破坏,所以,在采空区上方地表造成大面积的塌陷。据统计,截至1990年底,我国因开采塌陷土地面积达 $30 \times 10^4 \text{hm}^2$,平均每采万吨煤塌陷土地达 0.2hm^2 。这些塌陷区随着时间的推移,逐步形成自然的湿地生态系统。受酸性水危害的煤矿,可对这样的湿地进行人工改造和设计。改造主要工作是对现有湿地充填或者浅挖以及有选择性种植一些处理酸性水效果好的植物,如香蒲等。设计主要工作是设计进水流量,包括要求湿地接纳最大进水量时,不产生淹没湿地现象和快速径流的冲刷。依国外实际运行的经验,要求控制进水流量在 $20 \sim 40 \text{L/min}$,湿地水位为 $50 \sim 100 \text{mm}$,超过 150mm 时,湿地除锰效率降低。唐述虞等研究结果表明,湿地生态工程对 SO_4 , Cu, Fe, Mn, Zn, Mg 等金属离子具有较高的去除率。当这些离子进水浓度分别为: SO_4 25000, Cu 74.1, Fe 386.2, Mn 184.5, Zn 18.8, Mg 1372.0mg/L 时,对应的去除率分别为 83.0%, 97.8%, 86.6%, 56.0%, 87.4%, 63.2%, 当进水 pH 值为 3.3 ~ 5.8,停留时间为 5 ~ 10d 时,出水 pH 值可达 6.18 ~ 7.07,完全符合国家一级排放标准。显然,湿地生态工程处理酸性水在技术和客观上均是可能的。

4.3 湿地生态工程处理法存在的问题

利用湿地生态工程处理系统处理煤矿酸性矿井水在客观上和技术上均被证明是可能的,但是,在工程上实现这种工艺仍存在很大的差距。主要表现在下列几个问题上:①湿地生态工程要求进水理想的 pH 值高于 4.0,当低于 4.0 时,意味着要改善基质和腐殖土层并有必要添加石灰石,煤矿酸性水 pH 值一般为 3.0 ~ 4.0,为了保持湿地系统中基质和腐殖土层特性,以满足植物生长要求,必须添加石灰石,结果导致成本的提高和工艺的复杂化。②湿地生态工程系统处理酸性水速

度非常慢,停留时间长,一般要求 5 ~ 10d。因此,需要占用大量的面积,大片的塌陷区改造成具有处理能力的湿地生态工程,势必耗费巨大的投资,由于占地面积大,将来管理和维护上也非常困难。

煤矿酸性矿井水处理方法除上述方法外,日本曾报道过用氧化氮氧化 Fe^{2+} 的处理方法。该法是对含 Fe^{2+} 的酸性水进行曝气的同时通入一氧化氮(NO),使 Fe^{2+} 在酸性下氧化,形成氧化铁沉淀,上清液中的游离硫酸仅用石灰石进行中和即可。但其缺点是制造一氧化氮的原料氮价格高,运行费用大。除此之外,国外还曾提出过反渗透处理法,其优点是操作方便,占地面积少,适应性强,但是,一次性投资大,尤其是膜容易被污染而损坏,制约了该法的发展。

* 本章为高校博士点、煤炭基金资助项目。

第四章 含特殊污染物矿井水的处理

第一节 概述

煤矿矿井水因受成煤环境和采煤作业的影响,其水质往往是复杂多变的,含各种各样的污染物,依据本书所进行的矿井水分类法,含特殊污染物的矿井水主要指氟、重金属元素、放射性等指标超过国家排放标准的矿井水,这类矿井水目前因受监测技术等条件限制,无法进行广泛的普查,所以,到现在为止,发现的量不多。本章将简要地叙述一下这几种矿井水的处理技术,因碱性矿井水在我国煤矿也很少发现,所以,也放在本章作简单介绍。

第二节 含氟矿井水的处理

1. 概述

在我国绝大部分煤矿矿井水中,均含有一定量的F,但含量一般比较低,很少超过1mg/L,依据本书的矿井水分类原则,含F矿井水是指含F超过我国工业废水所允许最高排放浓度(10mg/L)的矿井水。产生含F矿井水的条件比较复杂,目前,通常认为主要受地理环境、地质构造等因素的影响。如当地下水流经富F岩矿,如磷灰石 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, 水晶石 Na_2AlF_6 、萤石 CaF_2 时,经过长时间的物质、化学作用,F可由固态迁移入矿井水,使矿井水含F超标。如白沙矿务局三个矿的矿井水含F达10~15mg/L,阜新矿务局有部分矿的矿井

水含 F 也高达 13mg/L。

氟是人体既不能缺少又不可摄取过多的临界元素,人体各组织都含有微量的 F,主要聚积于牙齿和骨骼中。饮用水缺 F 会引起龋齿,过量会引起氟斑齿,所以,我国生活饮用水规定含 F 不得超过 1.0mg/L,适宜浓度 0.5~1.0mg/L。考虑到处理技术和成本,目前对含 F 矿井水处理一般是处理到符合排放标准即可,很少将含 F 矿井水用作生活水源。

2. 含氟矿井水的处理方法

2.1 铝盐沉降法

利用铝盐在一定的 pH 值下产生水解,其产物对水中胶体状态的氟化物具有很强的吸附力,但处理效果受水的 pH 值影响很大,一般要求水的 pH 值接近中性,处理效果最佳。如阜新艾友矿矿井水 SS 为 239mg/L,含 F10mg/L,当 pH 值调整到 7.0 时,加入 60ppm 的 PAC,结果,出水 SS 达标,F 含量降为 8.1mg/L,符合排放标准。这种方法的优点是在除 F 过程中,矿井水 SS 也得到去除,但是,因铝盐水解产物多核铝聚合离子对游离态半径很小的 F^- 离子吸附力很小,即投加大量的铝盐才能去除少量的 F,所以处理费用比较高,目前,在煤矿含 F 矿井水处理中,很少采用。

2.2 石灰乳沉淀法

石灰乳沉淀法是利用石灰乳中的 Ca^{2+} 与矿井水中 F^- 结合生成 CaF_2 沉淀,通过固液分离,以实现除 F。由于 CaF_2 在常温下溶解度比较大,所以,利用此法处理后出水中,仍含有一定的 F。通过下列理论计算,可估计其出水 F 含量。

在 18℃ 时, CaF_2 的溶度积 $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-11}$, Ca 在水中离解平衡:



由(4-1)式可求得利用石灰乳处理后出水残留 Ca^{2+} 浓度约为 $2.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 其对应的 F^- 浓度为: $4.08 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 即 7.8 mg/L 。由此可知, 利用石灰乳沉淀处理含 F 矿井水, 出水虽含有一定量的 F, 但能满足排放标准的要求。因其运行费用比较低, 所以, 煤矿目前经常采用石灰乳沉淀法来除 F。

2.3 离子交换-吸附法

离子交换-吸附法包括活性氧化铝离子交换树脂、活性炭、过磷酸钙、骨炭等多种离子交换剂或吸附剂以接触床形式除 F。但是这种方法运行费用高, 且上述这些吸附剂或交换剂的吸附容量或交换容量很有限, 所以, 这种方法一般用于矿井水作生活水源水除 F 处理。

2.4 电渗析法

电渗析法主要是指在电流作用下, 淡水室中的 F^- 透过膜进入浓水室而得到去除。这种方法处理效率较高, 但是运行费用高, 一般用于高矿化度含有一定量氟的矿井水处理。

2.5 电凝聚法

电凝聚法是指在直流电场的作用下, 铝板电极表面向溶液溶出铝离子(Al^{3+}), 在水解过程和缩聚过程中, 形成不同形态的铝酸聚合体作为吸附介质, 吸附去除水中 F^- 和 F 络合物。电凝聚法用于除 F 处理中, 进水 pH 值要求不超过 6.5, 所以, 该法很少在煤矿应用。

第三节 含重金属矿井水的处理

1. 概述

含重金属矿井水是指在矿井水中, Cu, Zn, Pb, Cd 等元素

有一种或者多种元素含量超过我国工业废水排放标准的矿井水。目前,在我国,由于受到监测等条件的限制,无法开展广泛的普查,据目前部分矿井水水质调查结果,我国的东北、华北北部、淮南等矿区,有些矿井的矿井水含铁、锰离子较多,同时还含有少量的重金属离子,大部分均超过我国生活饮用水所规定标准值。河南省义马观音堂煤矿矿井水中 Cu 含量很高,超过排放标准。目前,对含重金属矿井水的成因还不清楚,但可以认为导致矿井水中某些重金属离子含量较高的原因可能是煤层及其围岩中 Cu, Pb, Zn 等元素富集程度较高,当煤层、围岩中 FeS_2 被氧化形成 H_2SO_4 过程中,这些重金属受 H_2SO_4 的浸溶作用,从岩石中释放出来,进入矿井水。

2. 含重金属矿井水处理方法

目前,我国由于受经济和技术条件的制约,尚未见含重金属离子矿井水的处理报道。下面介绍一种日本利用生物法处理含重金属矿井水的技术。

2.1 原理

如上所述,含重金属的矿井水可能是由于 H_2SO_4 浸溶作用,使矿井水中含有较高的 Cu, Zn, Pb, Cd 等重金属元素。所以,在这种矿井水中, SO_4^{2-} 含量往往也较高。研究发现,硫酸盐还原细菌(脱硫弧菌)能使 SO_4^{2-} 在厌氧条件下转化为硫离子,而 S^{2-} 与 Zn, Cu, Pd, Cd 等重金属元素很容易结合形成溶度积很小的硫化物沉淀,通过固液分离,矿井水中重金属元素得到去除。

2.2 日本 Yanahara 矿矿井水水质

从表 4-1 可知,该矿矿井水 pH 值低, Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , 总 As 含量都比较高,必须处理外排。

表 4-1

Yanahara 矿井水水质特征表 *

成分	温度	pH	Fe^{2+}	总 Fe	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	总 As
含量	20	2.50~2.65	171~303	693~815	41.5~52.1	9.4~16.8	0.81	7.4	0.21

* 表中单位:温度:℃;pH 值无单位,其它均为 mg/L。

2.3 工艺流程

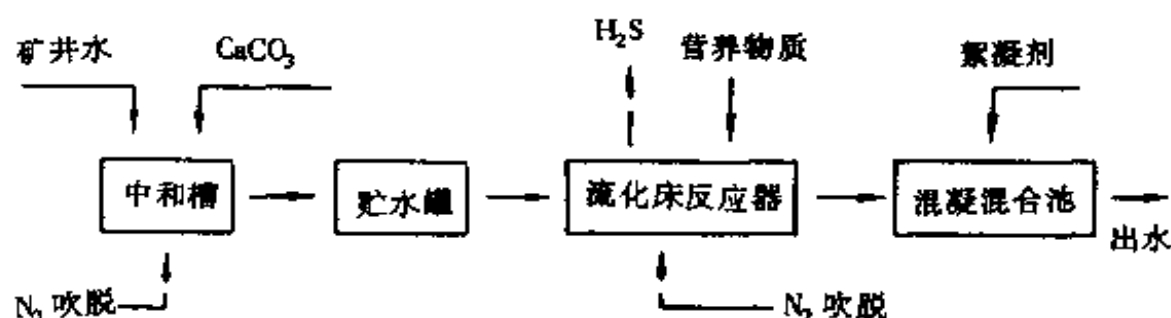


图 4-1 含重金属矿井水处理工艺流程

因矿井水 pH 值比较低,所以,首先利用 CaCO_3 进行中和处理,为了散除溶于水中 CO_2 ,用 N_2 进行吹脱,中和槽出水 pH 值一般高于 5.0,经贮水罐,矿井水中和后出水流入厌氧流化床反应器,为了保证厌氧床中脱硫弧菌有足够的营养,必须向流化床投加乳酸钠、酵母以及无机物,在流化床反应器中, SO_4^{2-} 被转化为 S^{2-} 并与重金属结合形成沉淀,出水经混凝处理后排放。

2.4 处理结果

Yanahara 矿矿井水经上述工艺流程处理后,矿井水中绝大部分重金属转化为硫化物沉淀,出水中 $\text{Fe}^{2+} < 1.0\text{mg/L}$ 、 $\text{Zn}^{2+} < 0.2\text{mg/L}$,其他金属元素均低于日本的排放标准,但是出水 COD 值较高,为 $800 \sim 1000\text{mg/L}$,主要是由于在流化床中添加营养物所致。所以,该出水应经过好氧生物处理后方可

排放。

第四节 含放射性污染物矿井水处理

1. 概述

目前,煤炭系统由于缺乏矿井水中含放射性物质的监测手段,所以,对我国煤矿矿井水中含放射性污染物的水平和矿井并不十分清楚。但是,在我国,已发现含放射性污染物的矿井水,如四川省南桐矿务局砚台煤矿和南桐煤矿矿井水中均发现 α 、 β 放射性物质。淮北某矿矿井水中总 α ,山东某矿矿井水中总 β 均超过饮用水标准。所以,加强含放射性污染物矿井水的普查和处理技术的研究是非常必要的。下面介绍南桐矿务局砚台煤矿含放射性矿井水的处理技术。

2. 南桐矿务局砚台煤矿含放射性矿井水处理

2.1 水质特征

砚台煤矿是一个年产45万吨的中型煤矿,因矿区生活饮用水十分紧张,所以,取+320m水平,+210m水平及0m水平矿井水进行分析,发现+210m、0m水平矿井水总 α 浓度、总 β 浓度较高,具体数字如表4-2所示:

表4-2 砚台煤矿矿井水总 α 、总 β 浓度

取样点	总 α 浓度	总 β 浓度
+210m水平矿井水	0.633 ± 0.224	1.052 ± 0.068
0m水平矿井水	0.589 ± 0.027	0.185 ± 0.027

表中单位:Bq/L

2.2 工艺流程

目前处理水中含放射性污染物的方法很多。对于中、高水平的放射性废水采用浓缩贮存和固化方法处理。而目前煤矿矿井水中放射性物质含量较低,一般是采用混凝沉淀处理。图 4-2 是砚台矿矿井水处理工艺流程

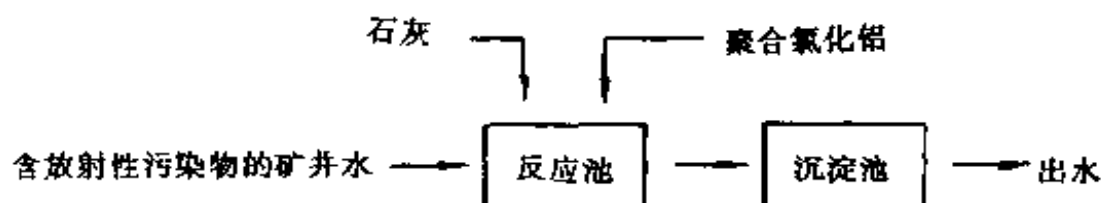


图 4-2 砚台矿矿井水处理工艺流程

含放射性污染物的矿井水经水泵送入反应池,在反应池中与混凝剂聚合氯化铝混合,为了控制水的 pH 值,同时加入一定量的石灰,再进入沉淀池进行沉淀处理,因胶体颗粒在互相聚合和下沉过程中,对水中放射性物质产生吸附而一并得到沉淀去除。

2.3 处理效果及经济效益

砚台矿矿井水经混凝沉淀处理后,出水总 α 放射浓度由 $0.589 \pm 0.107\text{Bq/L}$ 下降到 0.15Bq/L ,总 β 的放射浓度由 $0.185 \pm 0.027\text{Bq/L}$ 下降到 0.14Bq/L ,总 β 放射浓度已低于生活饮用水规定标准值(1.0Bq/L),总 α 放射性略超过国家饮用水标准(0.1Bq/L),虽不宜直接饮用,但可作生活洗涤用水。

该矿自处理系统投入运行以来,系统运行正常,每年利用水量 17.28 万 t,既改善了环境,又增加了经济效益,而且还解决了矿区生活用水的难题。

第五节 碱性矿井水的处理

1. 概述

煤矿矿井水由于受煤层及其围岩中 FeS_2 氧化作用影响,有一部分矿井水的 pH 值小于 6.0,即酸性矿井水。但也有个别煤矿的矿井水 pH 值较高,呈碱性。目前,经常采用的方法是利用废酸或烟道气进行中和处理,但这种方法运行费用比较高。下面结合实际例子,介绍一下碱性矿井水的一种处理新技术。

2. 碱性矿井水的处理

2.1 水质指标

湖南省一煤矿是一座设计能力为年产无烟煤 15 万 t 的新建矿井。煤层大部分处于地下 200m 以下,厚度约 1m。矿井水主要来源于降雨补给裂隙水和地表渗人。地表水在岩层缝隙渗透过程中与岩层中的长石、方母、白云石、高岭石等发生化学反应,使其碱性化。现场采样分析结果如表 4-3 所示。

表 4-3 矿井水水质特征

项 目	pH	悬浮物 (mg/L)	色度	铁 (mg/L)	锰 (mg/L)	铅 (mg/L)	细菌总数 (个/mL)	总大肠菌群 (个/L)
分析结果	9.2	436	灰黑色	2.5	0.18	0.054	3.6×10^4	$> 2.38 \times 10^4$

2.2 工艺流程

矿井水从井下水仓直接提升到混凝池内,借助水的冲力进行搅拌的同时加入“CH”混凝剂(一种碱性物质)进行混凝处理。通过 pH 值传感器控制 pH 值为 11.0~11.5,混凝后的水进入澄清池,澄清池上清液进入清水池,清水池出水在 pH

值调节池中与通入 CO_2 进行中和处理,使 pH 值降到 7.5 左右,再流入过滤池,出水经消毒处理后进入蓄水池备用。

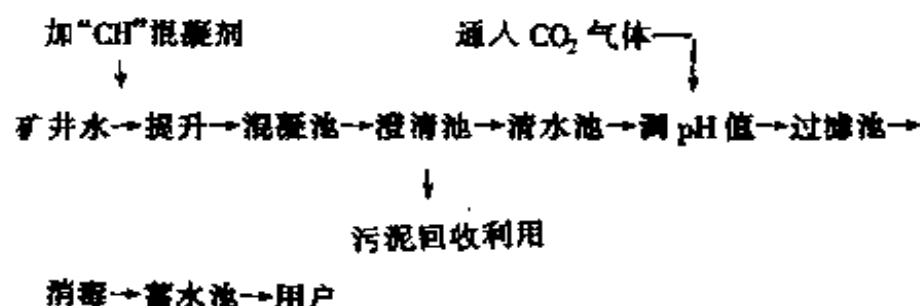


图 4-3 碱性矿井水处理流程

2.3 处理效果

碱性矿井水经上面一系列的物理、化学方法处理后,效果明显,出水浑浊度、色臭味均达到国家饮用水的卫生标准,其主要水质如表 4-4 所示。

表 4-4 出水水质分析结果 *

	分析结果	GB5749-85
pH	7.5	6.5 ~ 8.5
氯化物	< 0.64	≤ 1.0
硝酸盐氮	< 1.0	≤ 20
铁	0.24	≤ 0.3
锰	< 0.05	≤ 0.1
铜	0.0043	≤ 1.0
锌	< 0.034	≤ 1.0
砷	< 0.011	≤ 0.05
铬(六价)	< 0.018	≤ 0.05
细菌总数	< 84	≤ 100
总大肠菌群	< 3	≤ 3

* 表中除 pH 值外,细菌总数单位个/mL,总大肠菌群单位个/L,其余单位均为 mg/L。

2.4 效益分析

按“CH”市场售价,处理 1t 废水药剂成本不超过 0.05 元,

加上电费、人员工资、设备折旧、维修费等,处理 1t 这种碱性废水成本不超过 0.10 元。

从社会效益和环境效益来看,不但解决了废水环境污染,而且解决了矿山用水紧张状况,提供了部分生活用水和工业用水,改善了矿山和当地的工农关系,其效益是显而易见的。

主要参考文献

1. 杨钦, 严煦世主编. 给水工程(下册). 第2版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987.
2. 张明星, 徐楚良等. 聚合铝铁净化矿井水的试验研究. 煤矿环境保护, Vol. 6, No. 4, 1992.
3. 钟淳昌, 戚盛豪. 简明给水设计手册. 北京: 中国建筑工程出版社, 1989.
4. 戚跃臣. 门头沟煤矿矿井水处理和利用简介. 煤矿环境保护, No. 3(总 No. 18), 1991, P43 ~ 45.
5. 高洪伟. 平顶山矿区井下水的利用. 煤矿环境保护, Vol. 6, No. 1, 1992, P29 ~ 30.
6. 高隆绪. 电渗析给水处理. 北京: 中国铁道出版社, 1987.
7. 张根生, 周长发等. 电渗析水处理技术. 北京: 科学出版社, 1981.
8. 国家环保局. 膜法分离技术及其应用. 北京: 中国环境科学技术出版社, 1991.
9. BObert C, etal. Desalination of Brackish Ground water for a prairie community Vsing Electrodialysis Reserval. Desalination, Vol. 89, 1991, P109 ~ 121.
10. Frank B. Leitz. Measure ments and Control in Electrodialysis. Desalination, Vol. 59, 1986, P381 ~ 401.
11. 贾耀杰. 电渗析脱除硬度. 水处理技术, Vol. 13, No. 4, 1987, P253 ~ 254.
12. Heshka, K.. EDR-water treatment-Desalination on the

- prairies. Desalination, Vol. 88, 1992, P109 - 121.
13. 姚复宝等. 电渗析频繁倒极(EDR)工艺探讨. 水处理技术, Vol. 11, No. 1, 1985, P19 ~ 24.
 14. 高亮. 煤矿矿井苦咸水电渗析除盐作饮用水. 煤矿环境保护, No. 3(总 No. 9), 1989, P4 ~ 10.
 15. 翟立气. 阿干煤矿矿井水处理和利用简介. 煤矿环境保护, Vol. 6, No. 4(总 No. 23), 1992, P380.
 16. 张连瑞等. 有关酸性矿井水的几个问题探讨. 煤矿环境保护, Vol. 6, No. 5, 1992, P15 ~ 18.
 17. 陈海峰. 酸性矿井水的成因和防治对策. 煤矿环境保护, Vol. 7, No. 1, 1993, P7 ~ 10.
 18. 卜贻孙. 我国南方煤矿的酸污染. 煤矿环境保护, Vol. 6, No. 5, 1992, P12 ~ 14.
 19. 杨信荣. 论我国煤矿矿井水的资源化. 煤矿环境保护, Vol. 7, No. 1, 1993, P2 ~ 4.
 20. 煤科总院杭州环保所水处理课题组. 酸性矿井水的处理方法-对现有煤矿水处理站的改进措施. 煤矿环境保护, Vol. 9, No. 3, 1995, P12 ~ 19.
 21. 郭亚鸣等. 生化法处理酸性矿井水(AMD)及处理后沉积物综合利用的研究. 煤矿环境保护, Vol. 8, No. 6, 1994, P13 ~ 16.
 22. Fujie K., et al. Operational Design and Power Economy of a Rotating Biological Contactor. Wat. Res., Vol. 17, 1983, P1153 ~ 1162.
 23. Noike T., et al. Oxidation of Ferrous Iron by Acidophilic IRON-Oxidizing Bacteria from a Stream Receiving Acid Mine Drainage. Wat. Res., Vol. 17, 1983, P21 ~ 27.

24. OlemH, etal. Acid Mine Drainage Treatment with Rotating Biological Contactors, Biotechnol. Bioengerning. Vol. 19, 1977, P1478 ~ 1491.
25. 唐述虞等. 应用水生植物氧化塘生态工程处理炼油废水. 环境工程, Vol. 7, No. 6, 1989, P8 ~ 12.
26. 胡文容. 湿地生态工程处理酸性矿井水的可行性研究. 煤矿环境保护, Vol. 8, No. 4, 1994, P10 ~ 11.
27. 胡文容等. 煤矿酸性矿井水的处理方法及利用途径. 煤矿环境保护, Vol. 8, No. 1, 1994, P35 ~ 38.
28. Donlan, R. . Constructed Wetlands for the Treatment of Aid Mine Drainage. Water Pollution Control, Vol. 22, No. 26, 1989.
29. 唐述虞等. 金属矿酸性废水的湿地生态工程处理研究. 中国环境科学, Vol. 13, No. 5, 1993, P356 ~ 360.
30. Sung. W. , etal. Kinetics and Product of Ferrous Irox Oxygenation in Aqueous System, Environ. Sci. Technol. , Vol. 14, No. 5, 1980, P561 ~ 568.
31. 李圭白等. 地下水除铁除锰. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989.
32. 胡文容等. 煤矿酸性矿井水除铁研究. 中国给水排水, Vol. 7, No. 1, 1995, P24 ~ 28.
33. Craig C. Hustwit, etal. The Role of Oxygen Transfer in Acid Mine Drainage(AMD) Treatment. Wat. Environ. Res. , Vol. 64, No. 6, 1992, P817 ~ 823.
34. Llyan Liang, etal. Kinetics of Fe(II) Oxygenation at Low Partial Presssure of Oxyger in The Presence of Natural Organic Matter. Environ Sci. Technol, Vol. 27, No. 9, 1993,

P1864 ~ 1870.

35. Maree, J. P., et al. Treatment of Acidic Effluents with Limestone Instead of Lime. Water Science and Technology, Vol. 26, NO. 1-2, 1992, P345 ~ 355.
36. Maree, J. P., et al. Kinetics of Calcium Sulphate Crystallisation. Proc. of Sympo - sium on Water Research, CSIR Conference. Pretoria, South Africa, NOV. 18
37. Smith, P. G., et al. A Study into the Removal of Iron from Ferruginous Groundwater Using Limestone Bed Filtration. Water Science and Technology, Vol. 27, No. 9, 1993, P23 ~ 28.
38. Maree, J. P., et al. Biological Sulphate Removal in an Upflow Packed Bed Reactor. Water Research, Vol. 19, No. 9, 1985, P1101 ~ 1106.
39. Maree, J. P. et al. Biological Sulphate Removal from Industrial Effluent in An Upflow Packed Bed Reactor. Water Research, Vol. 21, No. 2, 1987, P141 ~ 146.
40. 张明星. 煤矿高氟地下水(矿井水)的除氟方法介绍. 煤矿环境保护, No. 1(总 No. 7), 1989, P22 ~ 25.
41. 陈海峰. 高氟矿井水处理探讨. 煤矿环境保护, Vol. 9, No. 2, 1995, P38 ~ 40.
42. 王根林译. 生物法处理含重金属的矿井水. 煤矿环境保护, No. 2(总 No. 13) 1990, P52 ~ 55.
43. 屈文秀. 含放射性矿井水的净化处理与利用. 煤矿环境保护, Vol. 8, No. 4, 1994, P37.
44. 郑世德. 用常规净水工艺处理含特殊污染物矿井水. Vol. 8, No. 4, 1994, P38.

45. 陈政彬. 煤矿~~碱性~~矿井水处理~~新~~工艺的研究. 煤矿环境保护, Vol. 7, No. 1, 1993, P21 ~ 24.