

文章编号: 0253-9993(2006)06-0727-04

高铁高锰矿井水水质特征及其净化机制

李福勤^{1,2}, 杨 静³, 何绪文³, 杨久坡¹, 田 甜¹

(1. 河北工程大学 城市建设学院, 河北 邯郸 056038; 2. 中国矿业大学(北京) 资源与安全工程学院, 北京 100083; 3. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以鹤壁煤业集团九矿和寺湾矿矿井水为例, 对高铁高锰矿井水的水质特征及其净化机制进行了研究. 分析表明, 矿井水具有溶解氧丰富、高矿化度、高浊度的特征, 矿井水的处理不需专门设曝气装置; 采用混凝沉淀和过滤模型试验, 考察了铁、锰的去除效果及滤料、滤速等对过滤出水水质的影响, 结果表明: 混凝沉淀对铁的去除率在90%以上, 对锰的去除率仅达20%左右; 以KMnO₄溶液浸泡过的锰砂为滤料, 过滤(滤速7~9 m/h)出水铁、锰含量均在0.1 mg/L以下, 表明锰砂表面所形成的活性复合物滤膜对锰的去除起到了关键性作用.

关键词: 高铁高锰矿井水; 水质特征; 混凝沉淀; 锰砂过滤**中图分类号:** X751.03 **文献标识码:** A

Characteristics and treatment mechanism of mine water with high concentration of iron and manganese

LI Fu-qin^{1,2}, YANG Jing³, HE Xu-wen³, YANG Jiu-po¹, TIAN Tian¹

(1. School of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. School of Resources and Safety Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The characteristics and treatment mechanism of mine water with high concentration of iron and manganese were studied with mine water produced in Jiukuang and Siwan in Hebi Coal Industry Group Co., Ltd. The analysis results show that the mine water is abundant in dissolved oxygen, high-TDS and high-turbidity, so the mine water treatment does not need aeration. The removal effect of iron and manganese by coagulation-sedimentation and the influence of filter material and influent flow rate on effluent quality were investigated by the method of coagulation-sedimentation and filter model test. The results show that the removal rate of iron can reach to 90% on the stage of coagulation-sedimentation, while the manganese removal rate can only reach to about 20%. The effluent concentration of both iron and manganese is lower than 0.1 mg/L with filter material of manganese sand which was immersed in KMnO₄ solution under filtration rate of 7~9 m/h. The analysis results show that the layer of activated compound substance membrane formed on the surface of manganese sand has key function on the removal of manganese.

Key words: mine water with high concentration of iron and manganese; characteristics of water quality; coagulation-sedimentation; filtration with manganese sand

收稿日期: 2006-01-04**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50678172)**作者简介:** 李福勤(1966-), 男, 山西临县人, 博士研究生, 副教授. Tel: 0310-7428754, E-mail: Lifuqin2003@163.com

我国每年矿井水的排放量超过 20 亿 m^3 ^[1]。随着国民经济的发展和煤炭消耗量的逐年增加,势必造成矿井水排放量的不断增加。一方面我国大部分矿区严重缺水;另一方面,大量矿井水不经处理直接排放,对环境造成不良影响。特别是我国不少矿区往往排出高铁高锰矿井水,以河南鹤壁矿区为例,约 30% 的矿井水为高铁高锰矿井水,对环境的污染更加严重。因此对高铁高锰矿井水的净化利用,其环境和社会意义尤为突出。

煤矿含铁、锰矿井水主要是地层中含铁、锰地下水渗透形成的,地下水中铁、锰多以二价形式存在,但是由于煤矿开采过程的影响,造成含铁锰矿井水又具有不同于常规含铁锰地下水的水质特征。国内外对含铁锰地下水处理成饮用水或生产用水的研究报道比较多^[2-5],而对于高铁高锰矿井水的研究报道较少,如果简单地参照地下水除铁除锰的工艺和技术参数,势必造成许多不合理的设计,为此,对高铁高锰矿井水水质特征和净化机制的研究十分必要。

1 高铁高锰矿井水水质特征

以河南鹤壁煤业集团九矿和寺湾矿矿井水为例,水质分析结果见表 1。

表 1 鹤壁煤业集团高铁高锰矿井水水质分析结果
Table 1 Mine water quality of Hebi Coal Industry (Group) Corporation Limited mg/L

矿名	pH 值	浊度/NTU	总硬度 (以 CaCO_3 计)	溶解性固体	总铁	二价铁	锰	溶解氧	COD_{Mn}
九矿	7.48	159.0	866	1 286	32.10	-	2.35	9.3	17.6
寺湾矿	7.74	47.9	1 236	1 641	7.26	-	1.75	10.5	10.0

由表 1 可以看出,高铁高锰矿井水水质具有以下特征:① 溶解氧含量丰富,饱和度达到 90% 以上,充分说明矿井水在井下巷道内已经流经了一定的时间,又在汇水仓中停留一段时间,使得矿井水在井下溶入了大量的氧气,从二价铁的未检出也说明了这一点。这是高铁高锰矿井水与常规含铁锰地下水最大的区别。② 由于煤系地层中含铁锰矿物质的同时,还有大量碳酸盐类岩层及硫酸盐薄层,矿井水随煤层开采与地下水广泛接触,加剧了可溶性矿物质的溶解,使得高铁高锰矿井水溶解性固体和总硬度较高,同时属于高矿化度矿井水。③ 受采煤等作业的影响,矿井水中含有较高的煤粉和岩尘等悬浮物,浊度较高,并有一定的有机物含量。以上特征中丰富的溶解氧有利于对铁锰的去除,在工程设计中可以不设曝气装置;而其它特征都使高铁高锰矿井水水质复杂,净化难度增大。

2 净化机制

2.1 试验装置与方法

根据高铁高锰矿井水水质特征,以含铁锰较高的九矿矿井水为原水,采用混凝沉淀和过滤模型试验,考察铁、锰以及悬浮物的去除效果及其影响因素。混凝试验采用 MY-6K 智能混凝试验搅拌机。确定混合时间为 1 min,转速为 150 r/min;反应时间为 10 min,转速为 40 r/min。反应结束后,静沉 15 min,然后取其上清液测定有关水质指标。过滤试验装置为 $\phi 20$ mm 的有机玻璃管,总长 2 m,底部设 30 目尼龙布网,内装高 800 mm 的滤料,滤柱进水由 $\phi 8$ 硅胶管从高位水箱引入,过滤后的水用 $\phi 8$ 硅胶管从滤柱底部引出。改变滤料、滤速等,测定出水的有关水质指标。

2.2 结果与讨论

2.2.1 混凝沉淀试验

取矿井水处理中常用的 3 种混凝剂(聚合氯化铝(PAC)、硫酸铝和三氯化铁)进行试验,结果见表 2。

由表 2 可以看出:硫酸铝的混凝效果最差;投加三氯化铁的浊度最低,但是由于混凝剂中 Fe^{3+} 的影

表2 混凝剂种类选择的对比试验
Table 2 The experimental results of different coagulant

项目	混凝剂名称					
	PAC		三氯化铁		硫酸铝	
投加量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	100	50	100	50	100
矾花情况	好	好	不好	不好	好	好
上清液浊度/NTU	15.1	17.5	191.0	135.0	12.1	13.8
上清液总铁含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.98	1.14	>5.00	>5.00	2.78	2.70
上清液锰含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.84	1.85	1.89	1.85	1.85	1.84

响使出水中的总铁仍然很高；投加 PAC 对铁的去除效果最好。3 种混凝剂对锰的去除效果都比较差。综合考虑选用 PAC 作为混凝剂是比较合理的。利用寺湾矿矿井水试验也得出同样的结论，对于高铁高锰矿井水混凝处理较合适的混凝剂是 PAC。

在相同水力条件下，改变 PAC 的投加量，根据上清液的水质确定最佳投药量，试验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出，PAC 投加量 60 mg/L 时上清液浊度最小，对原水中的总铁去除率达到 90% 以上，但混凝沉淀对锰的去除率只有 20% 左右。

2.2.2 过滤试验

(1) 滤料的选择 采用石英砂、天然锰砂（河南巩义）以及 KMnO_4 浸泡锰砂进行试验，滤料粒径均为 0.5 ~ 1.0 mm。经混凝沉淀的矿井水，由高位水箱进入滤柱，在 6.69 m/h 的滤速下，运行 3 h 后，测定出水水质，结果见表 3。由表 3 可以看出，在新鲜滤料情况下，无论锰砂还是石英砂对铁都有良好的去除效果，但对锰的去除率不高，而经过 KMnO_4 浸泡锰砂对 Mn^{2+} 有较强的去除效果，去除率达到 98% 以上。

(2) 滤速的影响 以混凝沉淀水为原水（浊度为 11.5 NTU，总铁为 2.18 mg/L ， Mn^{2+} 为 1.92 mg/L ），经过 KMnO_4 浸泡锰砂为滤料，滤速对出水水质的影响如图 2 (a) 所示。由图 2 (a) 可以看出，滤速在 9 m/h 以下对出水水质的影响不大，滤速在 10.3 m/h 时出水中总铁和锰的含量显著增大。分析其原因，一方面由于试验用有机玻璃管径较小且光滑，易产生短流现象（在生产装置上可以避免）；另一方面由于过大的滤速使 Mn^{2+} 还未来得及氧化去除，就随水流出，这与滤速本身和滤层厚度有关。为

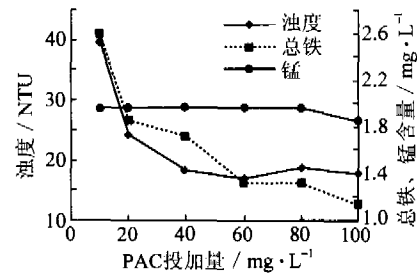


图1 投药量对混凝沉淀效果的影响
Fig.1 Influence of coagulant dosage on the coagulation sedimentation

表3 不同滤料过滤的试验结果
Table 3 The experimental results of different filtering media

滤料	混凝沉淀水	石英砂	普通锰砂	KMnO_4 浸泡锰砂
浊度/NTU	17.00	0.08	0.07	0.09
总铁含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.320	0.030	0.062	0.010
Mn^{2+} 含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.960	1.662	1.020	0.028

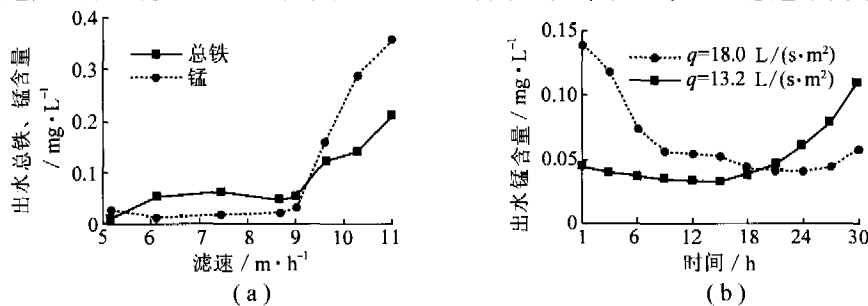


图2 滤速和反冲洗强度对出水水质的影响
Fig.2 Influence of filtration rate and back washing intensity on the effluent quality

此滤速控制在7~9 m/h时比较合理。

(3) 反冲洗强度的影响 通过反冲洗强度 $q = 13.2 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ (膨胀率30%) 和 $q = 18.0 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ (膨胀率50%) 进行试验, 反洗后随过滤时间出水水质的变化如图2(b)所示。由图2(b)可看出, 较大的反冲洗强度过滤初期出水水质较差, 其后水质恢复到相当水平, 反冲洗强度较小的较早出水水质变差, 说明反冲洗对氧化膜有一定的破坏作用, 为保护氧化层, 并且达到应有的反洗效果, 反冲洗强度应控制在适当范围。

(4) 滤料的老化问题 为证明有关资料叙述的滤料老化问题^[6], 本文对停止运行两周时间的滤柱进行实验未发现去除效果降低, 基本上保持了原来的去除效果, 说明经氧化处理的锰砂不会因短时间的停运而失效。

2.2.3 高铁高锰矿井水净化机制探讨

(1) 混凝阶段 由于矿井水中含有丰富的溶解氧, 铁主要以三价铁形式存在, 合适的混凝剂和投加量使其在混凝阶段就有较高的去除率。而锰的氧化还原电位较铁低, 在 $\text{pH} < 9.5$ 的情况下, 锰的氧化速率很慢, 矿井水中其存在形式大部分是溶解态的低价锰, 所以在混凝沉淀阶段对锰去除率很低。

(2) 分析过滤阶段除锰过程机理 最早认为是 MnO_2 起催化氧化作用, 随后指出了锰质活性滤膜的自催化氧化作用, 并测得该活性滤膜的主要成分是 Mn_3O_4 ^[7]。还有一种观点则认为, 活性滤膜是一种待定的复合物, 可用 $\text{Mn}_x\text{FeO}_y - x\text{H}_2\text{O}$ 表达。本文采用能量色散 X 射线分析系统 (QVEST) 对经 KMnO_4 浸泡锰砂进行表观分析, 各元素质量百分比分别为 O: 35.82%; Mn: 38.42%; Fe: 12.65%; K: 0.61%; Ca, Mg: 6.19%; Al: 2.22%; Si: 4.09%, 这一结果与第3种观点更相符。试验结果表明, 经 KMnO_4 浸泡锰砂表面形成了一层复合物, 对锰的去除起到了关键性的作用。传统的锰砂成熟期一般在1个月以上, 而本试验从锰砂浸泡、清洗到运行出水合格, 不到2 d, 大大提高了启动效率。

3 结 论

(1) 高铁高锰矿井水具有溶解氧含量丰富、高矿化度、高浊度和较高有机物含量的特征, 与常规含铁锰地下水相比, 净化工艺不需专门设曝气装置。

(2) 混凝试验表明, 聚合氯化铝 (PAC) 混凝效果良好, 最佳投药量为 60 mg/L。混凝沉淀对铁的去除效果显著, 但对锰的去除效果较差。

(3) 过滤试验表明, 经 KMnO_4 溶液浸泡的锰砂, 滤速采用 7~9 m/h, 具有良好的除铁除锰效果, 而且启动快、适应能力强。

(4) 锰的去除主要在过滤阶段, 能量色散 X 射线分析系统 (QVEST) 对经 KMnO_4 浸泡锰砂表观分析表明: 经 KMnO_4 浸泡锰砂表面形成了一层复合物, 对锰的去除起到了关键性作用。

参考文献:

- [1] 何绪文, 肖宝清, 王 平. 废水处理与矿井水资源化 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2002. 156~160.
- [2] 李圭白, 刘 超. 地下水除铁除锰 (第二版) [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989. 387~413.
- [3] 张 杰, 戴镇生. 地下水除铁除锰现代观 [J]. 给水排水, 1996, 22 (10): 13~16.
- [4] 张 杰, 李 冬, 陈立学, 等. 地下水除铁除锰机理与技术的变革 [J]. 自然科学进展, 2005, 15 (4): 433~438.
- [5] Donald Ellis, Christian Bouchard, Gaetan Lantagne. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration [J]. Desalination, 2000, 130: 255~264.
- [6] 陈宇辉, 余 健, 谢水波. 地下水除铁锰研究的问题与发展 [J]. 工业用水与废水, 2003, 34 (3): 1~4.
- [7] 范懋功. 地下水接触氧化除锰中催化剂的形态 [J]. 中国给水排水, 1985, 11 (3): 56~62.