

试验研究

接触过滤氧化法处理模拟含铁灰岩水的试验研究

谢毫¹, 郑利祥², 柳炳俊¹, 郭中权²

(1. 煤矿生态环境保护国家工程实验室, 安徽 淮南 232001;
2. 煤科集团杭州环保研究院, 浙江 杭州 311201)

摘要:为了解决煤矿灰岩水铁含量高, 较难复用的问题, 进行了接触过滤氧化法处理模拟含铁原水的试验研究。结果表明: 采用石英砂滤料的接触过滤氧化工艺处理铁含量为2.0mg/L的模拟原水除铁效果明显, 当气水比为2.0, pH值为7.5~8.0, 停留时间小于2~3min, 滤速为12.0m/h时, 除铁率可达90%以上, 滤后水满足铁含量<0.3mg/L的井下复用水质要求, 且过滤周期长达36h; 同时分析得出最大平均催化氧化速率系数为 $K_{Fe}^{2+}=1.50 \times 10^{11} L^3 mg^{-3} s^{-1}$ 和除铁拟合曲线方程 $-\ln(Ct/Co)=-0.0011x^2+0.0517x+1.748$ 。

关键词:接触过滤氧化; 灰岩水; 亚铁离子; 除铁

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2014)04-0030-04

EXPERIMENTAL STUDY ON TREATMENT OF THE SIMULATED LIMESTONE WATER CONTAINING IRON BY CONTACT FILTRATION OXIDATION

XIE Hao¹, ZHENG Li-xiang², LIU Bing-jun¹, GUO Zhong-quan²

(1. National Engineering Laboratory of Coal Mine Ecological Environment Protection,
Huainan Anhui 232001, China; 2. CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute,
Hangzhou Zhejiang 311201, China)

Abstract: To solve the problems for reuse of limestone water with high iron concentration, the experimental study on treatment of the simulated water containing iron by contact filtration oxidation was conducted. The results show that the treatment effects of the simulated water by contact filtration oxidation with quartz sand filter material was obvious. The iron removal rate could reach above 90% under the conditions of gas/water ratio of 2.0, pH value of 7.5~8.0, residence time less than 2~3min and filtration velocity of 12.0m/h. The limit requirements of total iron concentration content less than 0.3mg/L for underground reuse water quality requirements can be met and the filter cycle of 36 hours can be achieved. After analyzing, the maximum average catalytic oxidation rate coefficient $K_{Fe}^{2+} = 1.50 \times 10^{11} L^3 mg^{-3} s^{-1}$, and the iron removal curve fitting equation is $-\ln(Ct/Co) = -0.0011x^2 + 0.0517x + 1.748$.

Key Words: Contact filtration oxidation; Limestone water; Ferrous ion; Iron removal

我国部分煤矿开采时间长, 浅层煤有限, 必须扩大开采纵深, 随之产生了大量煤层底板灰岩水。

灰岩水具有铁含量高, 较难复用的特点, 是矿井水组成部分, 也是导致水害的诱因之一^[1], 若直接外排将影响环境。因此, 灰岩水除铁综合防治是落实节能减排和安全生产政策的举措之一, 具有环境和社会效益^[2]。

收稿日期: 2014-04-28

基金项目: 安徽省科技攻关项目(12010402149); 科技部技术开发专项(2012EG122131)

第一作者简介: 谢毫(1981-), 男, 本科, 主要从事煤矿生态环境保护方面研究工作, E-mail: 40769677@qq.com

安徽某矿区底层煤底板存在灰岩富水性,对底层煤开采造成极大隐患。开采中渗入的地下水与残留煤接触,使煤层和底板中的硫铁矿在缺氧条件下,经过化学生物作用导致水中铁含量高,水呈弱酸性。

目前,该矿采用水煤共采方式抽排灰岩水,经水仓水稀释后铁离子含量仍在 2.0~2.5 mg/L 之间,超出复用水质限值要求(铁含量<0.3 mg/L)。因此,该灰岩水需除铁处理,这也是试验研究的基础和目的所在。

1 试验内容

1.1 试验工艺

水中铁主要以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的形式存在, Fe^{3+} 可形成氢氧化物胶体从水中分离去除,而还原态 Fe^{2+} 需氧化后方能去除。试验采用接触过滤氧化工艺,通过增加 Fe^{2+} 催化氧化速率的方式达到提高除铁率的目的,工艺流程如图 1 所示。

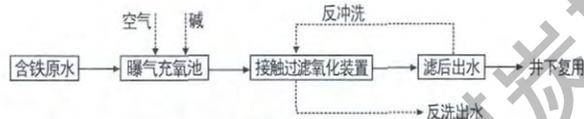
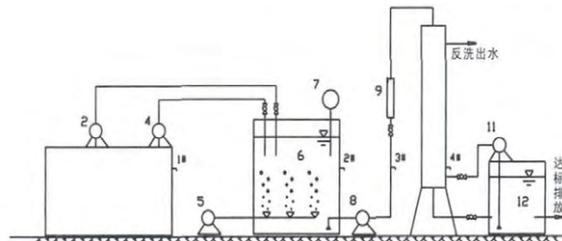


图1 工艺流程

1.2 试验装置

试验装置如图 2 所示,由曝气充氧、加碱、接触过滤柱和反冲洗等设备构成。其中,接触过滤柱高 2 m,内径 0.2 m;承托层厚度 0.15 m,选用 2.0~4.0 mm 粒径鹅卵石;滤料层厚度 1.0 m,选用 0.5~1.2 mm 粒径石英砂。装置共设有 4 个取样点,见图 2 编号。



1-碱池; 2,4-计量泵; 3-模拟含铁原水池; 5-风机; 6-曝气充氧池; 7-pH计; 8-提升泵; 9-流量计; 10-接触过滤柱; 11-反冲洗泵; 12-滤后水池; 1,2,3,4#-取样点

图2 试验装置示意图

1.3 试验方法

试验前期进行滤料的活性滤膜培养,滤膜成熟后试验以动态方式运行。采用硫酸亚铁铵配制铁含量为 2.0 mg/L 的模拟用水。

分析方法^[3]:总铁、亚铁用邻菲罗啉分光光度

法;DO用溶解氧仪;pH值用pH计。

2 讨论与分析

2.1 气水比对除铁效果影响

气水比通过改变溶解氧含量影响着除铁效果。研究表明^[4],曝气充氧在除铁处理中起着决定性作用,其有助于提高溶解氧含量和吹脱致酸气体。

取用模拟含铁原水,pH=7.5~8.0,初始溶解氧 2.5 mg/L,以 0.25 m³/h 泵入曝气充氧池,调节充氧气量,原水在极短时间内进入接触过滤柱,在 1#、2# 和 3# 点取样测定溶解氧含量,在 3#、4# 点取样测定铁含量,结果如图 3 所示。

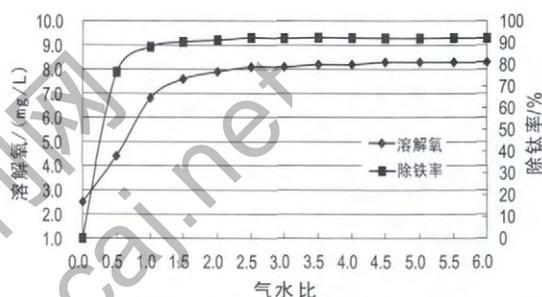


图3 气水比对除铁效果的影响

由图 3 可知,随着气水比增大,溶解氧和除铁率也随之增加。特别是气水比在 0~1.0 时溶解氧和除铁率变化几近直线上升,但除铁率变化趋势早于溶解氧。当气水比大于 1.0 之后两者上升幅度明显减弱,并趋向于平缓。这是由于大气水比使溶解氧接近饱和,之后其对溶解氧影响甚微,除铁率也维持在 90% 左右。因此,考虑到经济性和运行便利性,选用气水比为 2.0 较合适。

2.2 pH 值对除铁效果影响

不同 pH 值对 Fe^{2+} 的催化氧化率存在着较大差异。取用模拟含铁原水,初始溶解氧 2.5 mg/L,调节原水 pH 值以 0.25 m³/h 泵入充氧池,气水比 2.0,原水极短时间内进入接触过滤柱,在 3#、4# 点取样分析,结果如图 4 所示。

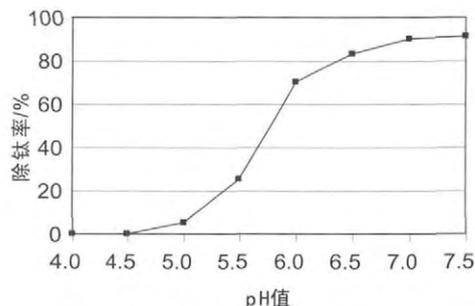


图4 pH值对除铁效果的影响

由图4可知,实验条件下,当pH值大于4.5时,才产生除铁效果。之后pH值越趋向于中性偏碱,除铁率越高,增加幅度变缓,这与滤料表面活性滤膜上所发生的 Fe^{2+} 氧化基元反应密切相关^[5]。

不同pH范围内,控制 Fe^{2+} 氧化的基元反应分别为:

- (1) $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^-$ ($\text{pH} < 3$);
- (2) $\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{O}_2^-$ ($3 < \text{pH} < 5$);
- (3) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{O}_2^-$ ($\text{pH} \geq 5$)。

上述(3)式中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 是催化中间体 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OFe}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的重要组成部分。结合曲线可知, Fe^{2+} 羟基络合物的氧化率比 Fe^{2+} 高,这与OH基团作为 Fe^{2+} 与 O_2 分子之间电子传递的中介密切相关。特别当 $\text{pH} > 7.5$ 时, Fe^{2+} 易生成催化中间体,增加溶解氧传递速率,提高 Fe^{2+} 的氧化率和除铁率。因此,采用中性偏碱的pH运行条件较为合适。

2.3 停留时间对除铁效果影响

接触过滤氧化法中的曝气只是为了充氧,充氧后的原水应立即进入滤层,避免滤前生成 Fe^{3+} 粒子穿透滤层。试验在上述相同条件下进行,考察曝气后的水至滤柱的中间停留时间对除铁效果的影响程度。在3#、4#点取样分析,结果如图5所示。

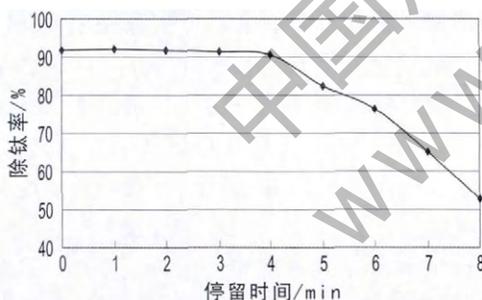


图5 停留时间对除铁效果的影响

可知,当停留时间小于3~4 min之内时,除铁率达到90%左右,当停留时间大于4 min之后时,除铁率呈下降趋势。这主要是由于延长停留时间导致水中 Fe^{2+} 被提前氧化成 Fe^{3+} ,接触过滤中的自催化氧化反应因缺少 Fe^{2+} 参与而被削弱,同时滤前氧化生成的 Fe^{3+} 粒子穿透了滤层,引起除铁率下降。因此,从实际试验效果看,采取措施避免产生大于4 min的停留时间对保证除铁效果是很有必要的。

2.4 滤速对除铁效果影响

试验通过控制初始流量和滤速,过滤稳定后在3#、4#处取样分析,结果如图6所示。

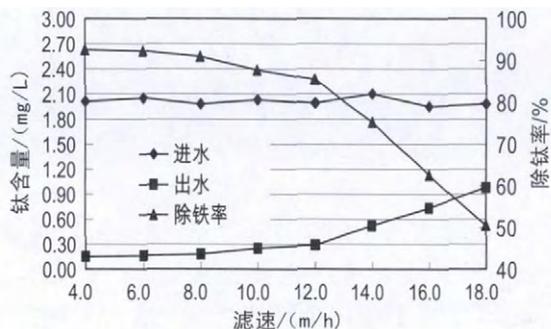


图6 滤速对除铁效果的影响

可知,当滤速小于12.0 m/h时,出水铁含量小于0.3 mg/L,除铁率达到85.4%以上。随着滤速的增加,除铁率呈下降趋势,这是由于滤速的增加,一方面滤料表面新的活性铁质膜不易附着,另一方面“老化膜”在水流剪切等作用下被冲刷,造成出水铁含量偏高。因此,接触过滤滤速不易过大,试验采用不超过12.0 m/h的滤速较佳。

2.5 过滤时间对除铁效果影响

以初始滤速12.0 m/h连续过滤,稳定后在3#、4#处分别取样分析,结果如图7所示。

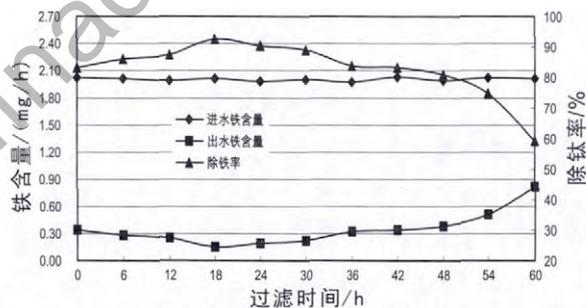


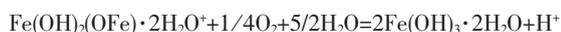
图7 过滤时间对除铁效果的影响

可知,出水铁含量变化随过滤时间呈“凹型”抛物曲线关系。在过滤持续时间36 h内,出水铁含量均小于0.3 mg/L,之后有所增加。这是由于初期除铁主要由滤料吸附能力决定,无法达到最佳除铁效果。随后滤料表面开始生成铁质滤膜,除铁效果就不断增大,当其增加速率超过了吸附除铁能力的减小速率时,出水含铁量便大幅下降。同时,活性铁质滤膜的接触氧化除铁是自动催化过程,因此滤膜除铁能力的增大具有加速特征,这也是曲线“凹点”形成的原因。后期因截留物增加和“老化膜”冲刷洗脱,需进行反冲洗。

2.6 机理分析

接触过滤氧化除铁过程中化学接触氧化起到了主导作用^[6]。滤料表面生成了棕褐色的具有催化能力的活性滤膜,经检测确定其化学组成为 Fe

(OH)₃·2H₂O。这种铁质活性滤膜的接触氧化除铁是自催化反应过程,溶解氧充足时反应如下:
Fe²⁺+Fe(OH)₃·2H₂O。这种铁质活性滤膜的接触氧化除铁是自催化反应过程,溶解氧充足时反应如下:



同时该反应也是个产氢过程,保持中性偏碱的环境有助于自催化氧化反应的进行,这也是上述 2.2 试验结果的原因所在。

活性铁质膜的自催化氧化反应历程如图 8 所示,图中铁质活性膜吸附 Fe²⁺,在溶解氧充足和 pH 值适宜的条件下经中间催化产物后被氧化成 Fe(OH)₃·2H₂O,形成新的活性铁质膜附着于滤料表面,从而达到自催化氧化除铁效果。

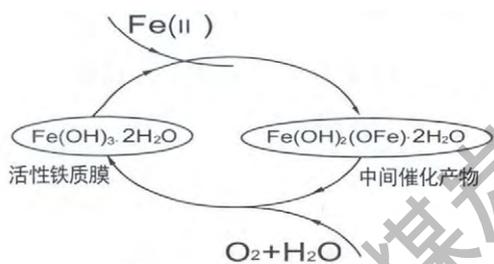


图8 活性铁质膜自催化反应历程

根据 Fe²⁺氧化动力学公式[7]可知,Fe²⁺氧化反应速率 $-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt}$ 与水中 Fe²⁺浓度[Fe²⁺]、溶解氧浓度[O₂]和氢氧根离子浓度[OH⁻](pH 值)有如下关系:
 $-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = K[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 。由不同氧化时段的试验数据可计算 Fe²⁺平均催化氧化速率系数 K,如表 1 所列。

表 1 Fe²⁺氧化影响因素及平均氧化系数表

序号	氧化时段/min	Fe ²⁺ 浓度/(mg/L)			Fe ²⁺ 平均氧化速率/(10 ⁻³ mg/Ls)	溶解氧平均浓度/(mg/L)	OH ⁻ 平均度/(10 ⁻³ mg/L)	Fe ²⁺ 平均催化氧化系数 K [10 ¹¹ L ³ (mg ² /s)]
		始	末	均值				
1	0~1	2.01	1.98	2.00	0.50	3.20	3.24	0.75
2	1~2	1.98	1.83	1.91	2.50	5.70	4.17	1.32
3	2~3	1.83	1.53	1.68	5.00	7.90	5.01	1.50
4	3~4	1.53	1.12	1.33	6.83	8.00	7.08	1.29
5	4~5	1.12	0.76	0.94	6.00	8.20	10.00	0.78
6	5~6	0.76	0.32	0.54	7.33	8.30	16.22	0.62
7	6~7	0.32	0.22	0.27	1.67	8.31	16.60	0.27

为了便于宏观分析,将时段内各影响因素值均化,从而得出不同时段下接触氧化的 Fe²⁺平均氧化速率。可知,不同时段中的溶解氧浓度和 Fe²⁺氧化程度对催化氧化系数的平均表征 K 值存在着影响。初期由于溶解氧浓度低,K 值受到限制;2~3 min 后,溶解氧浓度接近饱和,Fe²⁺氧化程度小,在滤料表面铁质膜的自催化氧化作用下,绝大部分 Fe²⁺被氧化成 Fe(OH)₃·2H₂O 铁质膜附着去除,此时 K 值达到最大为 1.50×10¹¹L³mg⁻³s⁻¹,除铁率在 90% 左右;5 min 后,由于滤前 Fe²⁺大部分被提前氧化,滤膜无法实现自催化氧化,造成 Fe³⁺胶体粒子穿透粒层,K 值和除铁率反而下降。因此,Fe²⁺氧化时间应小于 3~4 min,这也印证了上述 2.3 试验结果中停留时间小于 2~3 min 的反应条件。

对上述 2.5 试验结果进行除铁率曲线回归,得到图 9 所示的回归曲线。曲线回归方程为 -Ln(Ct/Co)=-0.0011x²+0.0517x+1.748,相关系数达 0.9432。

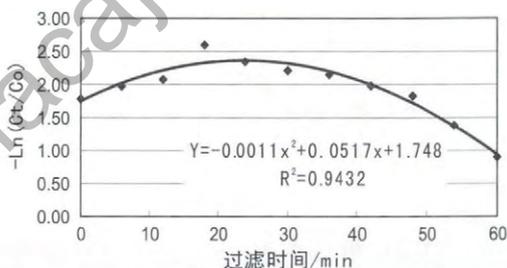


图9 接触过滤氧化除铁回归曲线

3 结论

(1) 试验验证了含铁灰岩水可通过接触过滤氧化法进行除铁处理。

(2) 灰岩水除铁关键是去除 Fe²⁺,接触过滤氧化除铁是个自催化氧化过程。Fe²⁺的氧化速率主要取决于 Fe²⁺浓度、溶解氧浓度和 OH⁻浓度(pH 值)。当气水比为 2.0,pH 值为 7.5~8.0,停留时间小于 2~3 min,滤速为 12.0 m/h 时,过滤周期可达 36 h,除铁率可达到 90% 以上,出水满足煤矿井下复用水质要求中铁含量<0.3 mg/L 的限值要求。

(3) 试验数据分析得出 Fe²⁺最大平均催化氧化速率可达 1.50×10¹¹L³mg⁻³s⁻¹,接触过滤氧化除铁拟合曲线方程为 -Ln(Ct/Co)=-0.0011x²+0.0517x+1.748。

(4) 试验为煤矿灰岩水的除铁处理提供了依据,对工程的实施具有参考意义。

(下转第 29 页)

RO 工艺运行成本以电费为主,运行电费 1.28 元/t,阻垢剂、杀菌剂、苛性钠(上调 pH 用)、膜清洗剂费用 0.39 元/t,易损部件费用 0.25 元/t,运行成本总计 1.92 元/t。在运行成本上,苛性钠软化法较反渗透具有明显优势。

3 结论

(1) 苛性钠加药量在 450~600 mg/L 范围内,总硬度可降至 45 mg/L(以 CaCO_3 计)以下,达到锅外水处理热水锅炉给水总硬度 ≤ 60 mg/L(GB/T1576-2008)的要求;苛性钠最佳加药量为 450 mg/L,出水总硬度为 45 mg/L, pH=11.49,为满足热水锅炉给水对 pH ≤ 11 的要求,可考虑投加硫酸将 pH 下调至 10,需要投加浓硫酸(98%) 4.84×10^{-3} mg/m³。

(2) 反渗透对总硬度、总碱度、TDS 都有很高的去除率,但产水偏酸性,不满足锅外水处理热水锅炉给水 pH=7~11 的要求。可考虑投加苛性钠

(上接第 25 页)

质,降低了后续处理工艺的负荷,同时降低了矿井废水的外排量,每年约回收煤泥 144 t,折合标煤约 80 t,回收后用于锅炉掺烧,具有较高的社会效益和经济效益。而给水除盐采用膜分离技术,与传统工艺相比,有以下几点创新:对杂质的去除效率高,产水水质大大好于传统方法;彻底消除或者大大减少化学药剂的使用,避免二次污染;系统易于自动化,可靠性高;占地面积要求小。

经过计算处理 1 t 矿井废水的成本约为 0.266 元,若使用自来水作为水源,按照目前自来水市场价 2 元/t 计算,全厂用水量按照正常生产时 1 600 m³/h 计算,每年用水费用为 2 534 万元人民币。若

(上接第 33 页)

参考文献

- [1] 许光泉,桂和荣. 矿井大型放水试验及意义 [J]. 地下水, 2002, 24(4): 200~201.
- [2] 周如禄,高亮,郭中权,等. 煤矿矿井水井下直接处理及循环利用[J]. 中国给水排水, 2013, 29(4): 71~79.
- [3] 国家环境保护局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [4] Craig C, Hustwit, Terry E. Ackman, et al. The role of oxygen

将 pH 上调至 8,在操作压力为 0.5 MPa 的运行工况下,需要投加苛性钠 29.25 mg/m³。

(3) 苛性钠软化技术运行成本为 1.31 元/t。反渗透技术运行成本为 1.92 元/t,在运行成本上,苛性钠软化技术较反渗透技术具有明显优势。

参考文献

- [1] 郭中权,王守龙,朱留生. 煤矿矿井水处理利用实用技术[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(7): 3~5.
- [2] 冯启言,王华,李向东,等. 华东地区矿井水的水质特征与资源化技术[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(2): 193~196.
- [3] 黄明珠,董燕珊,苏锡波,等. 石灰软化法处理地下水硬度试验研究[J]. 给水排水, 2012, 38(3): 26~29.
- [4] 陈良才,魏宏斌,李少林,等. 石灰软化法处理高硬度含氟地下水的研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(13): 49~51.
- [5] 潘海祥,陈士军. 石灰在自来水厂中的应用状况分析[J]. 中国给水排水, 2007, 23(13): 15~17.
- [6] 尹晓峰,金玉涛,王少波. 反渗透技术在电厂锅炉水处理中的工程应用[J]. 水处理技术, 2011, 37(3): 126~128.

对矿井废水处理回用,全厂用水量按照正常生产时 1600 m³/h 计算,每年用水费用为 337 万元人民币。因此,使用矿井涌水作水源进行净化处理每年可节约 2 197 万元人民币。对矿井废水通过膜技术进行处理回用,使用矿井作为水源精制除盐水每吨成本可节约 1.637 元人民币,按照设计全厂每年有 1742 400 t 除盐水量,减去净化工段成本消耗,使用矿井水作水源精制除盐水每年可节约 192 万元人民币。不仅可以解决矿井废水大量排放污染环境的问题,而且还能通过对废水回用达到节约水资源的目的,无论在经济、环境保护、工农业可持续发展都有非常重要的意义。

transfer in acid mine drainage (AMD) treatment [J]. Water Environment Research, 1992, 64(6): 817~823.

- [5] 贾国东,钟佐燊. 铁的环境地球化学综述 [J]. 环境科学进展, 1998, 7(5): 74~84.
- [6] 李继震. 接触氧化除铁除锰机理的探讨 [J]. 中国给水排水, 2010, 26(18): 6~8.
- [7] Li Yuan-liang, J. Andrew, McNabb, et al. Kinetics of Fe () oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter [J]. Environment Science technology, 1993, 27(9): 1864~1870.