

试验研究

# 接触氧化过滤法处理含铁矿井水的中试研究

方 韬<sup>1</sup>, 郑利祥<sup>2</sup>, 谢 毫<sup>1</sup>, 郭中权<sup>2</sup>

(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:**为了解决煤矿矿井水铁含量高, 较难复用的问题, 进行了接触氧化过滤法处理含铁矿井水的中试研究。结果表明: 采用石英砂滤料的接触氧化过滤工艺处理含铁矿井水除铁效果明显。在气水比 1:2、停留时间小于 2~3 min 和滤速 12.0 m/h 条件下处理 2.0~2.5 mg/L 含铁矿井水, 除铁率达到 90 % 以上, 出水铁含量 < 0.3 mg/L, 过滤周期达 30 h; 中试装置实现封闭时序式互冲洗功能, 当冲洗强度 11.5 L/(s·m<sup>2</sup>)、冲洗时间 6 min 时达到较好反冲洗效果。

**关键词:**接触氧化过滤; 含铁矿井水; 亚铁离子; 除铁

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2016)02-0014-03

## PILOT-SCALE EXPERIMENTAL STUDY ON TREATMENT OF THE MINE WATER CONTAINING IRON BY CONTACT OXIDATION FILTRATION

FANG Tao<sup>1</sup>, ZHENG Li-xiang<sup>2</sup>, XIE Hao<sup>1</sup>, GUO Zhong-quan<sup>2</sup>

(1. National Engineering Laboratory of Coal Mine Ecological Environment Protection, Huainan 232001, China; 2. Hangzhou Research Institute of China Coal Technology and Engineering Group Corp., Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** To solve the problems of high iron content in mine water and reuse difficulty, the pilot-scale experimental study on treatment of the mine water containing iron by contact oxidation filtration was conducted. The results show that the treatment effect of the water by contact oxidation filtration with quartz sand was obvious. For the mine water containing iron of 2.0~2.5 mg/L, the iron removal rate could reach above 90 %, the iron content of effluent was less than 0.3 mg/L, the filtration cycle was 30 h, while the gas/water ratio was 1:2, the residence time was less than 2~3 min and the filtration velocity was 12.0 m/h. The pilot-scale experimental device realized the sequential mutual washing. It achieved the flushing effect when the intensity was 11.5 L/(s·m<sup>2</sup>) and the time was 6 min.

**Key words:** Contact oxidation filtration; Mine water containing iron; Ferrous ion; Iron removal

我国大部分矿区存在着水资源短缺问题, 制约了生产与经济的可持续发展。缓解问题的有效途径之一就是矿井水资源化利用<sup>[1,2]</sup>。据统计我国煤矿矿井水中约 62 % 属高铁高锰矿井水, 铁的存

在对矿井水的资源化利用影响较大。国内外对含铁地下水处理的研究较早, 技术较为成熟<sup>[3,4]</sup>, 但对含铁矿井水处理的研究较少, 因此对矿井水的除铁研究具有重要意义<sup>[5,6]</sup>。本文以含铁矿井水为研究对象, 考察了接触氧化过滤工艺除铁的最佳运行条件, 为含铁矿井水的资源化利用提供技术参

考。

## 1 试验内容

### 1.1 试验工艺

采用接触氧化过滤工艺,通过提高 $\text{Fe}^{2+}$ 催化氧化速率的方式达到高效除铁的目的。工艺流程如图1所示。

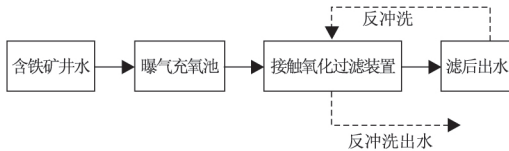


图1 试验工艺流程

### 1.2 试验装置

试验装置由进水系统、接触氧化过滤系统、反冲洗系统和电控系统组成,包括水箱、提升泵、氧化过滤柱、管阀件和电控箱等。氧化过滤柱高2.0 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。

### 1.3 试验与分析方法

原水采用安徽淮南某矿的含铁矿井水,铁含量为2.0~2.5 mg/L。试验先进行活性滤膜培养,滤膜成熟后以连续动态方式进行。反冲洗采用单独用水互冲洗,改变进水阀门调节反冲洗强度。

分析方法<sup>[7]</sup>:总铁、亚铁-邻菲罗啉分光光度法;DO-溶解氧仪;pH值-pH计。

## 2 讨论与分析

### 2.1 除铁效果因素研究

#### 2.1.1 气水比对除铁效果的影响

曝气充氧有助于提高溶解氧含量和吹脱致酸气体<sup>[8]</sup>。原水初始溶解氧2.5 mg/L,以2.0 m<sup>3</sup>/h 泵入曝气充氧池。调节气量,短时间内流入氧化过滤柱,结果如图2所示。

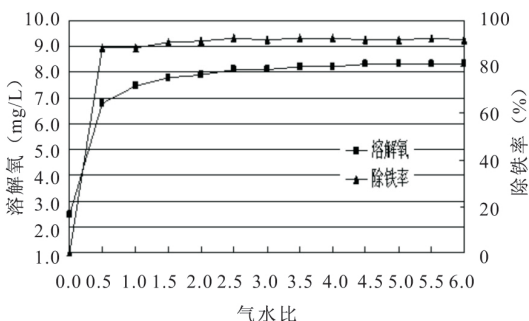


图2 气水比对除铁效果的影响

气水比小于1:1时溶解氧和除铁率变化几近直线上升,除铁率变化趋势早之于溶解氧。气水比大于1:1之后两者上升幅度趋向于平缓。大气水比使溶解氧接近饱和,对溶解氧影响甚微,除铁率维持在90%左右。选取气水比1:2较合适。

#### 2.1.2 停留时间对除铁效果的影响

停留时间过长将会提前氧化水中的亚铁离子,使接触氧化过程中因缺少亚铁离子的参与而降低氧化速率,影响除铁效果。控制气水比1:2、滤速8 m/h。结果如图3所示。

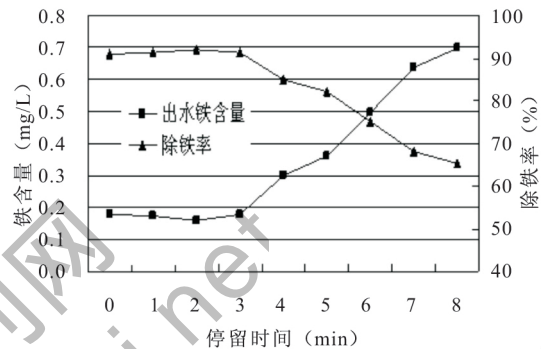


图3 停留时间对除铁效果的影响

停留时间小于2~3 min之内,除铁率可维持在90%以上。当大于3~4 min之后,除铁率下降,这是由于停留时间过长, $\text{Fe}^{2+}$ 大部分氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 后随水流失。

#### 2.1.3 滤速对除铁效果的影响

对滤速的要求既能保证最佳除铁率和处理量,又要避免对铁质滤膜的冲刷。控制气水比1:2、停留时间2~3 min,结果如图4所示。

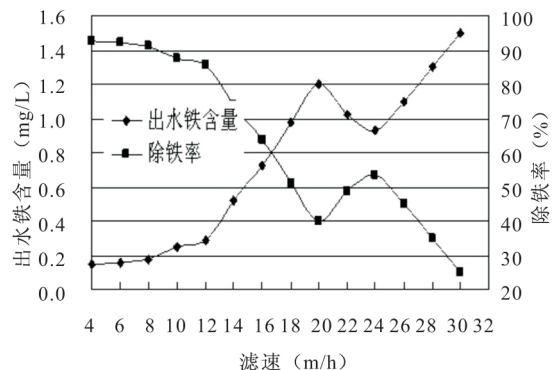


图4 滤速对除铁效果的影响

滤速小于12 m/h时,出水铁含量低于0.3 mg/L,除铁率接近90%。滤速大于12 m/h时,除铁率降低。分析可知,滤速<12 m/h即空床接触时间大于5.0 min, $\text{Fe}^{2+}$ 能完成催化氧化作用得到去除。滤

速增加,空床接触时间变短,Fe<sup>2+</sup>没有足够时间进行催化氧化,因此,出水中铁含量增加。

### 2.1.4 最佳参数条件下的除铁效果

最佳参数条件即气水比 1:2,停留时间 2.0~3.0 min,滤速 11~12 m/h,结果如图 5 所示。

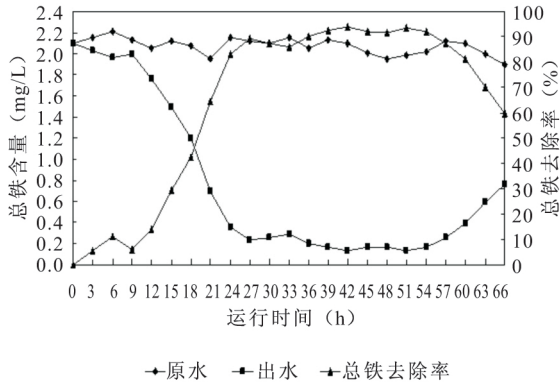


图5 最佳参数条件下除铁效果

连续运行后滤料 24 小时“成熟”,出水铁含量能达到 0.2~0.3 mg/L 之间,除铁率接近 90 %。运行 30 h 左右后,滤料间杂质增多,铁质滤膜老化脱落,导致出水中铁含量有所上升,出水铁含量超过 0.3 mg/L,除铁效果下降,需要进行反冲洗。

## 2.2 反冲洗效果因素研究

### 2.2.1 反冲洗强度与时间的研究

试验考察了不同反冲洗强度下反冲洗出水浊度变化情况。通过调节进水量控制反冲洗强度,结果如图 6 所示。

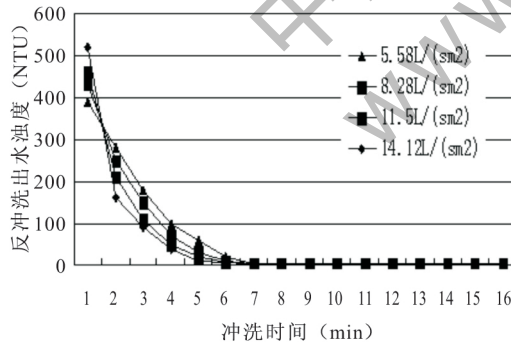


图6 冲洗强度对冲洗效果的影响

加大反冲洗强度会加剧滤层的扰动和冲刷,缩短冲洗用时,减少清水浪费和电耗,曲线表现为坡度增大。同时也会造成滤料流失。结果表明反冲洗强度为 11.5 L/(s·m<sup>2</sup>),历时 6 min 时,即可达到较好反冲洗效果。

### 2.2.2 膨胀率的研究

从试验现象看,反冲洗时滤层处于流态化状

态,发生膨胀。膨胀后滤层增加高度与膨胀前高度的比值称为滤层膨胀率,膨胀率的大小取决于反冲洗强度,并直接影响了反冲洗效果。由试验数据可得  $e=(1.48-1.00)/1.00=48\%$ 。这也印证了单层细砂滤料在水反冲洗时,膨胀率为 45 %左右,具有较好的反冲洗效果。

### 2.2.3 滤料微观表征

将反冲洗前后的滤料进行扫描电镜(SEM)分析,如所 7 所示。

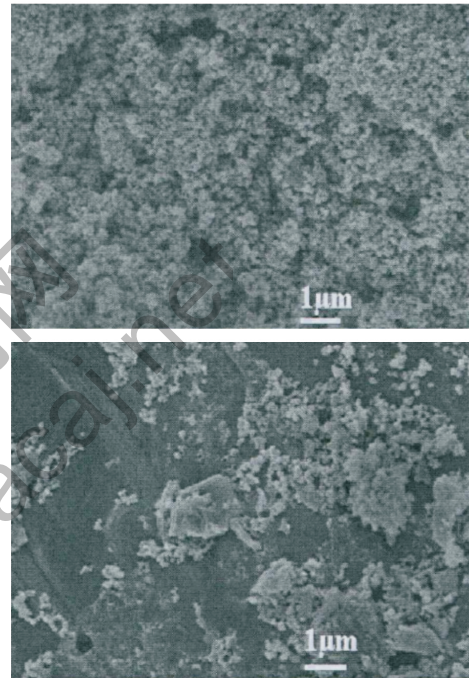


图7 反冲洗前后滤料表面微观

由图可知,石英砂形成滤膜后表面粗糙疏松多孔,有利于对亚铁离子的吸附和氧化。反冲洗后大部分老化滤膜和杂质脱落,仍剩余小部分滤膜,这有利于下个运行周期新滤膜的生长成熟。

## 3 结论

通过中试试验得到以下结论:

接触氧化过滤工艺对含铁矿井水具有较好的处理效果,可为矿井水资源化利用提供技术参考;

气水比 1:2、停留时间小于 2~3 min、滤速 12.0 m/h 条件下处理 2.0~2.5 mg/L 的含铁矿井水,除铁率达到 90 %以上,出水铁含量 < 0.3 mg/L,过滤周期可达 30 h;

中试装置实现封闭时序式互冲洗功能,当冲

(下转第 49 页)

表 1 不同吸附时间下的 DTAB 浓度

吸附时间/h	$C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$m_{\text{煤粉}}/\text{g}$	$\Delta V_{\text{DTAB}}/\text{mL}$	$C_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
2	1000.00	1.0241	5.70	382.97
4	1000.00	1.0241	6.28	382.97
6	1000.00	1.0241	7.01	343.19
8	1000.00	1.0241	8.10	297.01
16	1000.00	1.0241	8.11	297.32
24	1000.00	1.0241	8.12	297.27

由表 1 可以看出,当吸附时间超过 8 小时,吸附达到平衡,DTAB 的浓度基本不变。因此选择吸附达到 10 小时来考察煤粉对于表面活性剂的吸附量实验,是符合实际情况的。

### 3.2.3 DTAB 在煤粉表面的吸附

配制不同浓度的 DTAB 为表面活性剂的 VES 压裂液,按照 2.2 所述方式,加入 1.0 g 煤粉,在 45 °C 恒温吸附 10 h。利用两相滴定法测定吸附平衡时溶液中 DTAB 的浓度,并计算出 DTAB 在煤粉表面的吸附量,吸附等温曲线如图 3。

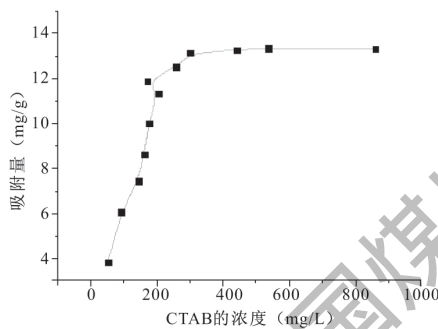


图 3 DTAB 在煤粉上的吸附等温曲线

由图 3 可知 DTAB 在煤粉上的饱和吸附量为 13.24 mg/g,当初始浓度小于 400 mg/L 时,吸附量随着初始浓度的增大而增加;当初始浓度超过 400 mg/L 时,基本达到了饱和吸附量,初始浓度再增大时,吸附量变化不大。

## 4 结论

测定表面活性剂的浓度主要有两相滴定法和分光光度法,必须根据需要选用合适的方法。对于 CTAB 而言,由于碳链的加长使反应时显色不明显,使用两相滴定法误差较大,因此宜选用分光光度法;而对于 DTAB,如使用分光光度法,则无法避免 VES 压裂液体系中水杨酸钠对其吸收峰的干扰,带来较大的误差,所以选用两相滴定法。

通过对于 CTAB、DTAB 对应的 VES 压裂液在煤粉表面的吸附进行研究,得到了这两种表面活性剂的吸附等温曲线,它们的饱和吸附量分别为 16.32 mg/g 和 13.24 mg/g。将饱和吸附量换算成  $4.48\times 10^{-5}$  mol/g 和  $4.30\times 10^{-5}$  mol/g 可知,这两种不同烷基链长度的表面活性剂在煤粉表面的吸附量是相当的,这是因为这两种阳离子表面活性剂的分子结构相似,它们的吸附量大小主要取决于煤粉表面的活性位点。

## 参考文献

- [1] 穆福元, 仲伟志, 赵先良, 等. 中国煤层气产业发展战略思考[J]. 天然气工业, 2015, 35(6): 110-116.
- [2] 季相方, 蒲云超, 孙长宇, 等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J]. 石油学报, 2014, 35(6): 1113-1129.
- [3] 罗明良, 贾自龙, 刘佳林, 等. 压裂酸化用粘弹性表面活性剂溶液研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(6): 912-915.
- [4] 王潇, 肖佳林, 刘龙, 等. VES 压裂液配方及其应用研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2012, 9(8): 79-82.
- [5] 陈馥, 黄磊光, 周成裕, 等. 煤层气增产 VES 清洁压裂液的实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(6): 514-517.
- [6] 黄磊光, 陈馥, 陈浩, 等. VES 压裂液应用于煤层的实验室研究[J]. 内蒙古石油化工, 2009, (6): 4-5.
- [7] 胡晓蒙, 杨珊珊. 分光光度法测定水中十六烷基三甲基溴化铵[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 45-47.
- [8] 陈馥, 刘彝, 王大勇, 阳离子表面活性剂基压裂液的地层伤害性研究[J]. 钻井液与完井液, 2007, 24(6): 62-65.

\*\*\*\*\*

(上接第 16 页)

洗强度  $11.5 \text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 、反冲洗时间 6 min 时可达到较好反冲洗效果。

## 参考文献

- [1] 高亮. 我国煤矿矿井水处理技术现状及其发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(9): 1-5.
- [2] 刘杰, 何为军. 我国矿井水处理的现状及其资源化利用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007, 4: 37-40.
- [3] 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.

- [4] 余健, 郭照光, 柳云富, 等. 地下水接触氧化除铁影响因素与速率[J]. 给水排水, 2003, 29(11): 15-18.
- [5] 王海男, 刘汉湖, 孙远信, 等. 高铁矿井水回用处理工艺研究[J]. 供水技术, 2012, 6(1): 28-31.
- [6] Ellis D, Bouchard C, Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration [J]. Desalination, 2000, 130(3): 255-264.
- [7] 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.
- [8] Craig C, Hustwit, Terry E. Ackman, et al. The role of oxygen transfer in acid mine drainage (AMD) treatment [J]. Water Environment Research, 1992, 64(6): 817-823.