



移动扫码阅读

谢友友, 琚宜文, 孙东东, 等. 火山灰陶瓷滤料去除煤层气田产出水中铁锰的研究[J]. 能源环境保护, 2021, 35(1): 18-22.

XIE Youyou, JU Yiwen, SUN Dongdong, et al. Research on the removal of iron and manganese from water produced by coal-bed methane field by pozzolan ceramic filter[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(1): 18-22.

# 火山灰陶瓷滤料去除煤层气田产出水中铁锰的研究

谢友友<sup>1</sup>, 琚宜文<sup>2</sup>, 孙东东<sup>3,\*</sup>, 王楚峰<sup>1</sup>, 琚丽婷<sup>2</sup>

(1. 中联煤层气有限责任公司, 北京 100011; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

**摘要:**为研究火山灰陶瓷滤料对煤层气采出水中铁、锰的去除效果, 采用模拟配水分析了 pH 值、滤料厚度、滤速和运行时间对处理效果的影响, 采用原水分析了反冲洗效果。结果表明: 最佳 pH 为 8, 铁、锰去除率分别达到 98.8% 和 98.4%; 铁锰去除率与滤料厚度呈正相关关系, 40 cm 和 60 cm 厚度的滤料对铁锰的去除率较为接近, 分别为 97.1%~97.5% 和 98.4%~98.8%; 铁锰去除率与滤速呈负相关关系, 滤速为 1 m/h 和 2 m/h 两种情况下的去除效果较为相近; 原水实验在进行 12 h 后, 稳定性降低, 铁锰的去除率分别降低至 95.7% 和 80.4%。

**关键词:**火山灰陶瓷; 煤层气采出水; 铁; 锰

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2021)01-0018-05

## Research on the removal of iron and manganese from water produced by coal-bed methane field by pozzolan ceramic filter

XIE Youyou<sup>1</sup>, JU Yiwen<sup>2</sup>, SUN Dongdong<sup>3,\*</sup>, WANG Chufeng<sup>1</sup>, JU Liting<sup>2</sup>

(1. China United Coalbed Methane Co., Ltd., Beijing 100011, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** In order to explore the effect of pozzolan ceramic filter on the removal of iron and manganese in coal-bed methane produced water, the influences of pH, filter thickness, filtration rate and running time on the treatment effect was analyzed with simulated water. The effect of backwash was explored with raw water. The results show that the optimum pH is 8, and the removal rates of Fe and Mn are 98.8% and 98.4%, respectively. The removal rates of iron and manganese are positively correlated with the thickness of the filter material. The removal rates of iron and manganese for 40 cm and 60 cm thickness filters are relatively close, 97.1%~97.5% and 98.4%~98.8%, respectively. The removal rates of iron and manganese are negatively correlated with the filtration rate, and the removal rates are similar when the filtration rates are 1 m/h and 2 m/h. For the raw water experiment, after operation for 12 h, the stability decreases, and the removal rates of iron and manganese decrease to 95.7% and 80.4%, respectively.

**Key Words:** Pozzolan ceramic; Coal-bed methane produced water; Iron; Manganese

## 0 引言

煤层气作为一种重要的非常规天然气资源,

已进入到规模化开采阶段, 形成了沁水盆地和鄂尔多斯盆地东缘两大产业化基地<sup>[1]</sup>。随着煤层气的开采, 其对地表水、土壤、地下水环境的影响也

收稿日期: 2020-10-23; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 国家科技重大专项(2016ZX05066006-001; 2016ZX05066003-001)

第一作者简介: 谢友友(1982-), 男, 工程师, 任职中联煤层气有限责任公司质量健康安全环保部。E-mail: xieyy9@cnooc.com.cn

通讯作者简介: 孙东东(1995-), 女, 硕士, 主要研究方向为环境污染与修复。E-mail: 1783387752@qq.com

逐渐显现出来<sup>[2]</sup>。采出水的水质状况受到研究者关注,包括 pH、矿化度、盐分、悬浮物以及一些微量元素等<sup>[3-4]</sup>。煤层气采出水中富含了高浓度的盐及一定量的微量元素,部分地区煤层气产出水中含有较高的铁和锰离子。如王志超等<sup>[5]</sup>对山西晋城煤层气采出水检测得出,Fe<sup>3+</sup>浓度最高达 55.85 mg/L;陈义龙等<sup>[6]</sup>对煤层气采出水检测得出铁和锰的浓度分别为 110 mg/L 和 1.88 mg/L。若将煤层气采出水直接排放将对环境造成持续的污染,故需采取有效的治理措施加强对铁和锰的去除。

关于去除煤层气产出水中铁、锰的方法有吸附法、生物法、氧化法和膜技术等<sup>[7]</sup>。其中吸附法具有对环境水质污染小,处理效率高,滤料可重复利用等优点<sup>[8]</sup>,吸附法中常以石英砂、锰砂等传统滤料为吸附剂。但传统滤料在使用中存在诸多缺点,如处理效率较低、启动时间长等。新型滤料试验是近年来滤料研究的热点,张凤伟<sup>[9]</sup>等人采用核桃壳内加活性滤料去除铁离子,达到较好的去除效果。本试验以火山灰陶瓷为滤料,火山灰是指由火山喷发出而直径小于 2 mm 的碎石和矿物质粒子,存在一定数量的二氧化硅、活性氧化铝等活性组分。陶瓷材料具有绝热、耐磨损、抗腐蚀等优点<sup>[10]</sup>。利用火山灰中的活性组分和陶瓷的多孔结构去除煤层气产出水中的铁锰离子,研究动态过滤条件下该滤料去铁、锰的去除效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 火山灰陶瓷滤料

滤料粒径介于 0.2~0.35 mm,形状呈颗粒状。经扫描电镜-X 射线能谱仪分析,得其元素重量百分比:O (36.17%)、C (24.04%)、Si (15.36%)、Al (5.36%)、Fe (9.47%)、Mg (2.40%)、Ca (3.38%)、Na (1.83%)、K (1.12%)、Ti (0.89%)。

### 1.2 试验装置

本研究由滤柱装置探讨火山灰陶瓷滤料对煤层气采出水中铁、锰的去除效果。试验中采用的滤柱内径为 60 mm,高 80 cm。采样口 1、2、3 距滤料层顶端分别为 20 cm、40 cm 和 60 cm。试验过程中经蠕动泵从滤柱顶端进水、末端出水,试验用水分别为模拟配水和晋城某煤层气田产出水。实验装置如图 1 所示。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 配水实验影响因素研究

利用模拟配水进行火山灰陶瓷滤料对铁、锰

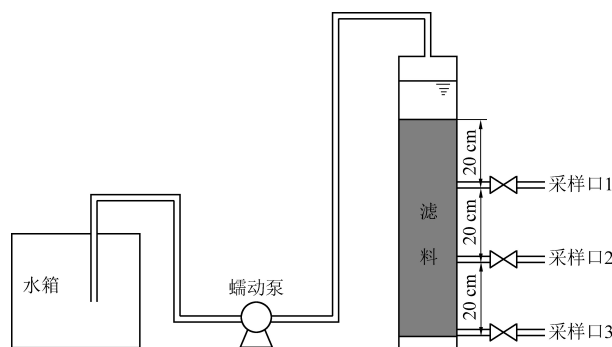


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental apparatus

去除的影响因素研究,设定滤速为 2 m/h,从开始进水时记录运行时间。模拟配水中铁、锰的含量分别为 10 mg/L 和 3 mg/L,温度 20~25 ℃。

不同影响因素组试验的其余运行条件及采样方式如下:(1) pH 影响试验组的进水 pH 值分别调节为 5、6、7、8、9,稳定运行 2 h 后,从采样口 3 取样检测,确定实验运行的最佳 pH 值;(2) 滤料厚度影响试验组进水 pH 为上述最佳 pH 值,稳定运行 2 h 后,分别从采样口 1、2、3 采集样品检测分析;(3) 滤速影响试验组分别调节滤速为 1、2、3、4 m/h,从采样口 3 采集样品检测分析;(4) 运行时间影响试验组中,调节进水 pH 值为上述最佳 pH 值,分别稳定运行 2、4、8、12 h 后,从采样口 3 采集样品检测分析。使用电感耦合等离子体发射光谱法测定出水中铁和锰的含量,并计算去除率。由于部分地区水资源短缺,采用地下水作为饮用水水源,本试验选择《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)作为处理标准。

#### 1.3.2 原水实验处理效果研究

根据影响因素实验结果,选择较优滤速,设定滤料厚度为 60 cm。使用煤层气采出水的原水进行铁、锰去除实验。运行 12 h,分别从采样口 3 采集 2、4、8、12 h 的出水水样,测定其中铁、锰的浓度。再利用自来水进行反冲洗,冲洗 2 h 后,重新泵入原水,保持运行条件不变,探究反冲洗后滤料对铁锰的去除效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配水实验处理效果

#### 2.1.1 pH 值对铁锰去除率的影响

滤料对污染物的去除效果受 pH 值影响较大。不同 pH 值对铁锰去除率影响如图 2 所示,当 pH 值为 8 时,铁锰离子的去除率最高。先前研究表

明改性沸石在 pH 为 7 左右时,对铁的去除率最高<sup>[11]</sup>。胡建龙等<sup>[12]</sup>研究改性火山岩滤料处理高铁锰水时,发现 pH 值为中性或偏碱性时有利于铁锰离子的去除,与本研究结果相符。本研究出水中的铁、锰浓度均达到《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006),其中火山灰陶瓷滤料对铁的去除率略高于锰,且随着 pH 值的增加,出水中铁的浓度下降更明显,当 pH 值增大到 8 时,出水中铁的浓度最低,之后随着 pH 值的继续增大,出水中铁的浓度将逐步上升。

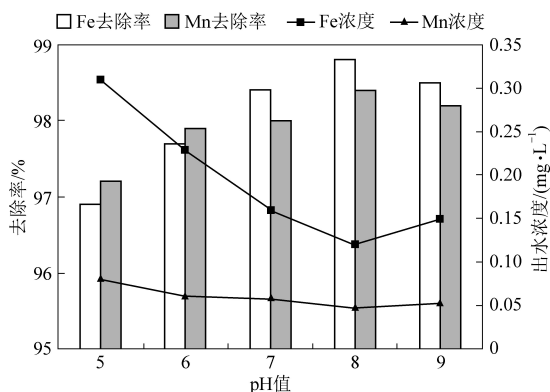


图 2 不同 pH 值下铁锰的去除效果

Fig.2 Removal of Fe and Mn at different pH

### 2.1.2 滤料厚度对铁锰去除率的影响

火山灰陶瓷滤料的厚度不同时,对铁、锰的去除效果也不同,试验结果如图 3 所示。随着滤料厚度的增加,铁、锰的去除率明显提高。特别是滤料厚度为 40 cm 时铁锰的去除率远高于滤料厚度为 20 cm 时。当滤料厚度为 20 cm 时,铁、锰的去除率仅为 85.7% 和 86.4%,出水浓度分别为 1.53 mg/L 和 0.408 mg/L,远高于《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)。滤料厚度为 40 cm 时,铁、锰的出水浓度仅为 0.25 mg/L 和 0.087 mg/L。继续增加厚度至 60 cm 时,滤料对铁、锰去除效果的提升较小。胡建龙等<sup>[12]</sup>研究表明,滤料厚度为 30 cm 时,除铁效率较低,滤料厚度为 60 cm、90 cm 和 120 cm 时,除铁效率十分相近。由此可见,综合考虑去除效果和处理成本,适宜厚度的滤料对铁锰经济有效的去除具有重要意义。

### 2.1.3 滤速对铁锰去除率的影响

如图 4 所示,随着滤速的增加,火山灰陶瓷滤料对铁锰的去除率逐渐降低。滤速为 1 m/h 时,火山灰陶瓷滤料对铁锰的去除率分别为 99.0% 和 98.9%;滤速为 4 m/h 时,铁锰去除率分别为 97.3% 和 97.0%。铁锰出水浓度均达到《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)。陈若娅等<sup>[13]</sup>

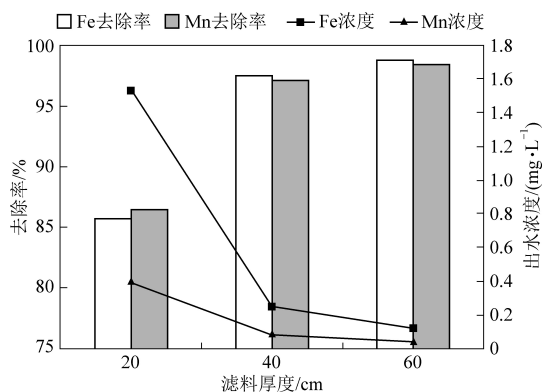


图 3 不同滤料厚度下铁锰的去除效果

Fig.3 Removal of Fe and Mn in different thickness of filter media

探究滤速对石榴石中砂滤料性能影响的结果表明,4 m/h、6 m/h 和 8 m/h 的滤速对浊度的去除效果相当,继续增加滤速值 10 m/h 和 12 m/h 时,去除效果下降明显。本研究中,滤速为 1 m/h 和 2 m/h 时,去除效果相当,滤速为 3 m/h 和 4 m/h 时,火山灰陶瓷滤料对铁锰的去除效果逐渐降低。

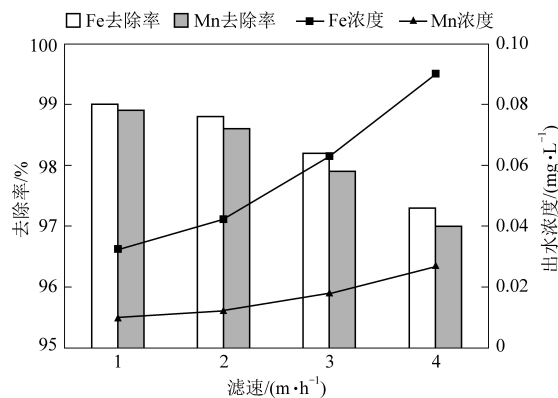


图 4 不同滤速下铁锰的去除效果

Fig.4 Removal of Fe and Mn at different filtration rates

### 2.1.4 运行时间对铁锰去除率的影响

如图 5 所示,随着运行时间的增加,火山灰陶瓷滤料对铁、锰的去除效果整体呈现出逐渐降低的趋势。运行 12 h 后,铁、锰的去除率仍达 97% 以上,出水浓度分别为 0.24 mg/L 和 0.087 mg/L,符合出水标准。然而,若继续增加运行时间,出水中铁锰浓度可能将超过《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)。

## 2.2 原水实验处理效果

煤层气采出水中铁锰离子的浓度都低于配水中的进水浓度,分别为 8.1 mg/L 和 0.3 mg/L。运行 2 h 后,出水中铁和锰的浓度分别为 0.18 mg/L、0.045 mg/L。实验初期,出水中铁、锰的浓度在不同实验中相差较小。火山灰陶瓷滤料对煤层气采

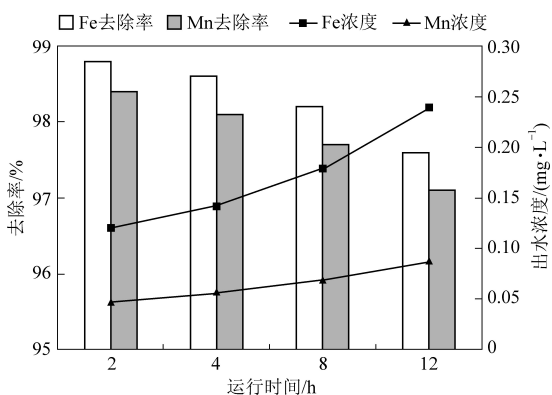


图5 不同运行时间下铁锰的去除效果

Fig.5 Removal of Fe and Mn in different operation time

出水具有良好的去除效果,出水符合《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)。

随着运行时间的延长,原始滤料和反冲洗滤料对铁、锰去除率的变化分布如图6和图7所示。火山灰陶瓷滤料对原水中铁的去除率为96.4%~97.8%,略低于配水实验。运行12 h后,原水实验中铁的出水浓度接近0.3 mg/L,运行效果低于配水实验。分析其原因可能是因为原水中含有较多的钙镁矿物质、悬浮物、氟离子和硫酸盐等其他污染物,降低了滤料对铁的去除效果。原水实验中锰的去除率仅为81.8%~85.0%,而出水中锰的浓度相对稳定,且达到《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)。

运行12 h后,滤料对煤层气采出水的去除效果较低,对滤料进行反冲洗。运行初期,反冲洗滤料对铁的去除效果与原始滤料相当,运行至8 h时,出水中铁的浓度已接近0.3 mg/L,继续运行至12 h,出水中铁的浓度达0.35 mg/L,超过了《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)。而由于原水中锰的浓度较低,反冲洗滤料对锰的去除效果保持稳定。

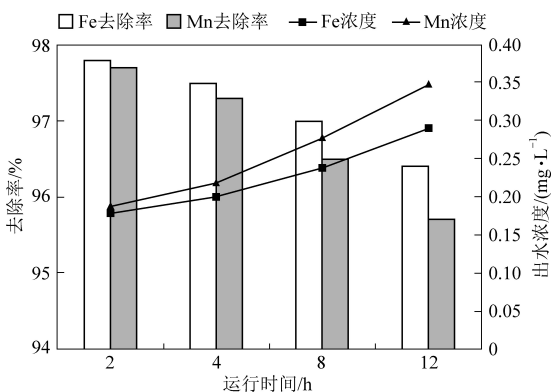


图6 原水实验中铁的去除效果

Fig.6 Removal of Fe in the raw water experiment

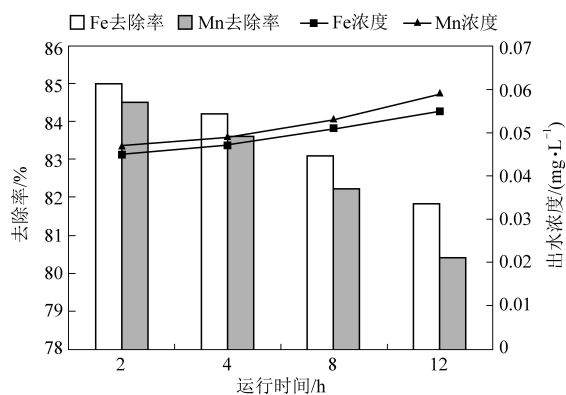


图7 原水实验中锰的去除效果

Fig.7 Removal of Mn in the raw water experiment

### 3 结论

(1)火山灰陶瓷滤料对污染物的去除效果受pH值影响较大。随着pH值增加,铁锰离子去除率先逐步增加,后逐渐减小。当pH为8时最佳,铁、锰的出水浓度分别为0.12 mg/L和0.048 mg/L,去除率分别为98.8%和98.4%。

(2)随着火山灰陶瓷滤料厚度的增加,铁、锰去除率的增加幅度逐渐减小。滤料厚度为20 cm时,铁锰的去除率为85.7%和86.4%,40 cm和60 cm厚度的滤料对铁锰的去除率分别为97.1%~97.5%和98.4%~98.8%。

(3)控制pH为8,滤料厚度为40 cm,滤速为1 m/h和2 m/h时,滤料对污染物的去除效果相当,随着滤速的增加,铁、锰离子的去除率逐渐降低;随着运行时间的增加,火山灰陶瓷滤料对铁、锰的去除效果整体呈现出逐渐降低的趋势,但运行12 h后,铁、锰的去除率仍达97.6%和97.1%,出水浓度分别为0.24 mg/L和0.087 mg/L,出水符合GB/T 5749—2006《生活饮用水卫生标准》。

(4)原水实验与配水实验在运行8 h后,原水中的铁锰去除率为96.4%~97.8%,运行12 h后,原水实验中锰的去除率仅为81.8%~85.0%,而铁的去除率逐渐降低,出水铁浓度接近0.3 mg/L;滤料经反冲洗后,运行前2 h,铁、锰的出水浓度分别为0.19 mg/L和0.047 mg/L,符合GB/T 5749—2006《生活饮用水卫生标准》,仍具有良好的去除效果,但运行稳定性逐渐降低,当运行至12 h后铁的去除率降低至95.7%;锰的去除率降低至80.4%。

### 参考文献

[1] 冯华伟, 李佳. 煤层气开采出水特征及处理措施 [J].

- 资源与产业, 2018, 20 (4): 31-35.
- [2] 崔岩山, 琚宜文. 煤层气采出水水质及其对土壤和植物影响研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34 (11): 25-30.
- [3] Patz M J, Reddy K J, Skinner Q D. Trace elements in coalbed methane produced water interacting with semi-arid ephemeral stream channels [J]. Water Air and Soil Pollution, 2006, 170 (1-4): 55-67.
- [4] Brinck E L, Frost C D. Detecting infiltration and impacts of introduced water using strontium isotopes [J]. Ground Water, 2007, 45 (5): 554-568.
- [5] 王志超, 邓春苗, 卢巍, 等. 晋城煤层气井采出水的水质分析 [J]. 煤炭科学技术, 2009, 37 (1): 121-124.
- [6] 陈义龙, 李巨峰, 王若尧, 等. 煤层气采出水中重金属含量分析 [J]. 油气田环境保护, 2009, 19 (4): 37-40.
- [7] 唐朝春, 陈惠民, 叶鑫, 等. 地下水除铁除锰方法的研究进展 [J]. 水处理技术, 2016, 42 (3): 7-12+19.
- [8] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展 [J]. 环境化学, 2018, 37 (9): 2016-2024.
- [9] 张凤伟. 活性滤料规格去除亚铁离子效果的影响研究 [J]. 清洗世界, 2019, 35 (7): 20-21.
- [10] 康驰, 郑玉, 贾东升. 高性能新型陶瓷材料分析 [J]. 中外企业家, 2019, 24: 118.
- [11] 赵玉华, 常启雷, 李妍, 等. NaOH 改性沸石吸附地下水中铁锰效能研究 [J]. 辽宁化工, 2009, 38 (12): 857-860.
- [12] 胡建龙, 王春荣, 何绪文, 等. 改性火山岩滤料去除矿井水中铁锰离子影响因素研究 [J]. 环境工程学报, 2009, 3 (7): 1199-1202.
- [13] 陈若娅, 吴慧芳, 李响, 等. 粒径及滤层厚度对石榴石滤料的过滤性能影响研究 [J]. 环境污染与防治, 2019, 41 (10): 1182-1187.