

含氨氮矿井水处理技术现状及展望

李福勤^{1, 2, 3, *}, 王丛¹, 郑斐州¹, 陈宇航¹, 周如禄⁴

(1. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 河北 邯郸 056038; 3. 污水处理及资源化利用河北省工程研究中心, 河北 邯郸 056038; 4. 中煤科工集团杭州研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘要: 随着矿井水处理排放标准不断提高, 对去除矿井水中的氨氮的要求越来越高。虽然有多种方法可以去除废水中的氨氮, 但是关于处理含氨氮矿井水的文献相对较少, 缺乏有效的解决方案。针对这一问题, 分析了矿井水中氨氮的来源和特点, 综述了低浓度氨氮废水处理的主要技术, 介绍了离子交换法、吸附法、氧化法、膜分离法和生物法等技术的特点及存在问题, 旨在为我国处理含氨氮矿井水提供技术支持。结果显示, 矿井水中的氨氮主要来自三个方面, 地下水中氨氮含量较高的本底, 煤炭井下生产过程中使用的乳化液、抑降尘剂、注浆和凝胶材料等, 及含氨氮污染地表水侧向补给。含氨氮矿井水具有氨氮含量相对较低(一般 <5 mg/L)、pH呈中性或略偏碱、COD一般不高的特点。煤矿生产过程中, 应尽量减少使用含氮基团的原料, 收集处理生产废液和排泄物, 从源头上控制氨氮的产生。对于低浓度(<2 mg/L)的氨氮矿井水处理, 采用氧化法是比较合理的选择, 而对于氨氮含量较高的矿井水, 生物处理是一种经济有效的方法。针对含不同氨氮浓度的矿井水水质特征, 研究和开发相应的化学氧化和生物处理技术是未来的发展趋势。

关键词: 含氨氮矿井水; 吸附法; 生物法; 臭氧氧化

中图分类号: X703; X752

文献标识码: A

Situation and prospects of treatment technologies for mine water containing ammonia nitrogen

LI Fuqin^{1, 2, 3, *}, WANG Cong¹, ZHENG Jiongzhou¹, CHEN Yuhang¹, ZHOU Rulu⁴

(1. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Hebei Technology Innovation Center of Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Handan 056038, China; 3. Hebei Engineering Research Center of Sewage Treatment and Resource Utilization, Handan 056038, China; 4. CCTEG Hangzhou Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311201, China)

Abstract: As the discharge standards for mine water treatment become more stringent, the requirements for effective removal of ammonia nitrogen from mine water are strongly needed. While there are several methods available for treating ammonia nitrogen in wastewater, there is relative scarcity of literature addressing the treatment of mine water specifically containing ammonia nitrogen. To address this issue, this paper conducted a comprehensive analysis of the sources and characteristics of ammonia nitrogen in mine water. It also reviewed various primary technologies used for treating low concentrations of ammonia nitrogen in wastewater, including ion exchange, adsorption, oxidation, membrane separation, and biological methods. The paper aimed to provide technical support for the treatment of ammonia nitrogen-containing mine water in China. The findings of the study reveal that ammonia nitrogen in mine water primarily originates from three sources: Naturally high ammonia nitrogen content in groundwater, the usage of emulsion, dust suppressants, grouting, and gelling materials in

收稿日期: 2023-08-15

DOI: 10.20078/j.eep.20230807

基金项目: 河北省自然科学基金智慧矿山联合基金资助项目(E2021402015)

作者简介: 李福勤(1966—), 男, 山西临县人, 教授, 主要研究方向为污水处理及其资源化。E-mail: lifuqin2003@163.com

the underground coal production process, and the lateral recharge from polluted surface water containing ammonia nitrogen. Ammonia nitrogen-containing mine water is characterized by relatively low ammonia nitrogen content (generally $<5 \text{ mg/L}$), neutral or slightly alkaline pH, and generally low chemical oxygen demand (COD) levels. In order to control the generation of ammonia nitrogen at its source, it is recommended to minimize the use of raw materials containing nitrogen in coal mining production processes. Additionally, it is advised to collect, treat and manage production waste liquids and excreta. For mine water with low concentrations of ammonia nitrogen ($<2 \text{ mg/L}$), oxidation is considered a more reasonable treatment choice. On the other hand, for mine water with higher ammonia nitrogen content, biological treatment is a cost-effective approach. Considering the varying water quality characteristics of mine water with different concentrations of ammonia nitrogen, future development trends should focus on the research and development of corresponding chemical oxidation and biological treatment technologies.

Keywords: Mine water containing ammonia nitrogen; Adsorption method; Biological treatment method; Ozone oxidation

0 引言

煤炭生产过程中伴随产生大量矿井水,由于矿井水的排放和渗漏,造成了严重的水资源浪费。合理充分利用矿井水资源是矿区生态文明建设需要解决的关键问题。2020年11月,生态环境部、国家发改委和国家能源局联合发布的《关于进一步加强煤炭资源开发环境影响评价管理的通知》中,明确规定矿井水在充分利用后需外排的,水质应满足或优于受纳水体环境功能区规定的地表水环境质量对应值。

近年来,基于浅埋深、薄基岩、厚煤层的赋存条件,以及地表水渗入污染和煤炭开采过程中人为影响,含氨氮矿井水数量增多^[1-2]。氨氮是导致水体富营养化和环境污染重要物质,过量的氨氮会刺激水中藻类和微生物的大量繁殖,使水中溶解氧迅速减少,最终导致鱼类和其他水生生物缺氧而死亡。如果不强化氨氮处理直接外排,会给生态环境带来严重危害^[3]。

随着矿井水处理排放标准的日益提高,从早期的达到《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426—2006),到目前的部分地区要求达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) III类水质($\text{NH}_3\text{-N} \leq 1 \text{ mg/L}$)^[4],有些矿井水处理后作为饮用水($\text{NH}_3\text{-N} \leq 0.5 \text{ mg/L}$),去除矿井水中残留氨氮的要求越来越高。关于废水中氨氮的去除方法很多^[5],对高浓度氨氮废水的处理技术已较为成

熟,但涉及低浓度氨氮废水的深度处理尚无十分有效的解决方案^[6],特别是关于含氨氮矿井水的处理技术报道甚少。本文从矿井水中氨氮的来源、处理技术、发展趋势进行总结分析,以期为我国含氨氮矿井水的处理提供技术支撑。

1 矿井水中氨氮的来源

矿井水中的氨氮主要来源于煤矿的开采过程,煤炭开采造成的污染包括COD、浊度、氨氮、总大肠菌群等^[7]。首先,受地下矿层的影响,特别是基于浅埋深、薄基岩、厚煤层的赋存条件,煤层中有机氮和无机氮(硝酸盐、亚硝酸盐或氨氮)含量较高^[1],原有地下水中的 NH_4^+ 有可能从矿层中有机氮转变而来,在部分天然岩层中也有氨气涌出,使得矿井水本底氨氮含量较高;其次,在煤炭开采过程中,井下生产所排放的废液(乳化液、润滑油)、防灭火材料、抑降尘剂、注浆和凝胶材料等中含有硝基苯类等,以及从事煤矿井下作业人员的排泄物进入矿井水中,导致矿井水中氨氮和硝酸盐质量浓度明显升高^[8];第三,根据地下水氨氮污染途径,包括土壤包气带中氨氮通过淋滤作用渗入至地下水、氨氮污染地表水侧向补给地下水造成地下水的氨氮污染^[9];另外,矿区生活污水的渗入也是氨氮的可能来源,微生物通过分解作用,将污水中富含氮的有机物转化为氨氮。矿井水中氨氮的来源示意如图1所示,其特点见表1。部分含氨氮矿井水水质特征见表2。

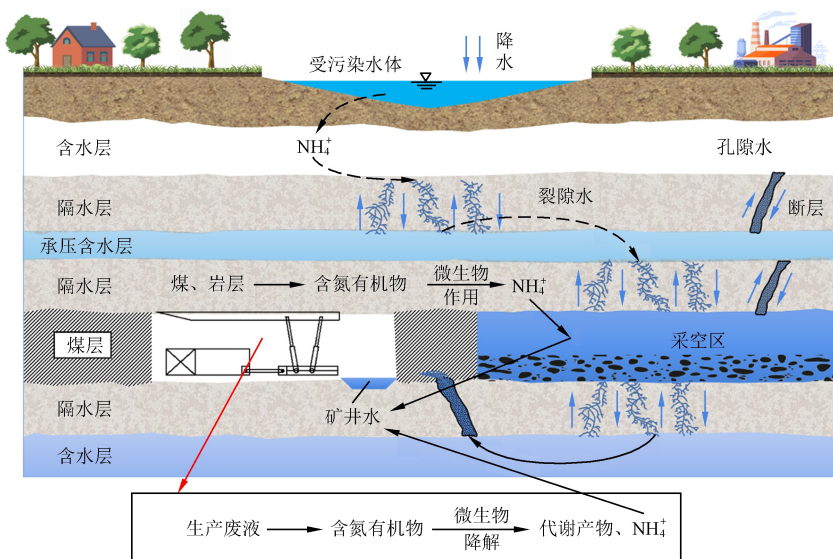


图 1 矿井水中氨氮的来源示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the sources of ammonia nitrogen in mine water

表 1 矿井水中氨氮的来源及特点

Table 1 Sources and characteristics of ammonia nitrogen in mine water

来源	主要特点
地下矿层的影响	氨氮含量稳定,长期存在,受外界影响较小
井下生产所排放的废液、排泄物	氨氮含量不稳定,阶段性或周期性存在,受生产影响较大
氨氮污染的地表水渗入补给	氨氮含量稳定,有些具有季节性

由表 2 可以看出,含氨氮矿井水与其他行业氨氮工业废水具有明显的区别,氨氮含量相对较低(一般 $<5 \text{ mg/L}$),属于低浓度氨氮废水,pH 呈中性略偏碱,其他污染物主要是悬浮物和部分矿井水的 TDS 含量较高,COD 浓度一般不高。

氨氮在水中的存在形式主要受 pH 影响(如图 2 所示),pH 小于 7 时以铵离子形式存在,随着水的 pH 增加,氨含量逐步增加,pH 大于 9.4 时,大部分以氨分子形式存在。矿井水 pH 一般在 7~8.5,氨氮大部是铵离子形式存在。

表 2 部分含氨氮矿井水水质特征

Table 2 Water quality characteristics of some mine water containing ammonia nitrogen

项目	pH	悬浮物/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TDS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	电导率/($\text{S} \cdot \text{m}$)
山西阳泉某矿	7.34	135	4.05	32	3 533	—
山西 A 矿 ^[10]	7.62	—	1.69	28	—	—
河北邢台某矿	7.90	86	1.45	62	479	—
河北邯郸某矿	7.53	78.8	1.52	41.8	1 275	—
陕西榆林某矿	8.25	360	8.50	42	1 150	—
神东补连塔矿 W ₃ ^[11]	7.78	—	2.36	7.72	—	2 380
安徽某矿 ^[12]	8.20	310	1.62	217	2 317	—
陕北石岩沟煤矿 ^[13]	7.72	—	1.69	—	—	—
陕北惠宝煤矿 ^[13]	8.06	—	1.58	—	—	—

2 含氨氮矿井水处理技术

含氨氮废水处理技术较多,包括物理法、化学法和生物法,具体技术有十几种^[5,15]。针对含氨氮矿井水的水质特点,适用的技术主要有离子交

换法、吸附法、氧化法、膜分离法和生物法。

2.1 离子交换法

矿井水 pH 一般为中性略偏碱,水中氨氮以 NH_4^+ 为主,采用阳离子交换树脂可以将其有效去除。莫文锋^[16] 刍议矿井水处理中离子专性树脂

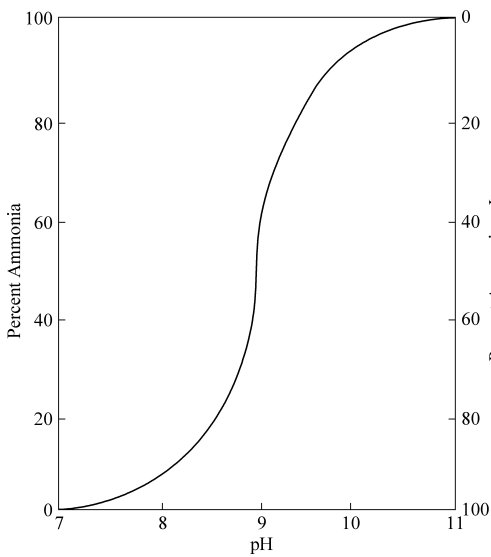


图 2 pH 对氨和铵离子转换的影响^[14]

Fig. 2 pH and the conversion of ammonia and ammonium ions^[14]

除氨氮工艺,矿井水氨氮含量为 0.09~3.03 mg/L,经过纤维滤池和除氟过滤单元后进入缓冲池,再经过除氨氮专性树脂的处理可以使氨氮达到 1 mg/L 以下。

不同的离子交换树脂对氨氮的吸附性能差异较大。杨少霞等^[17]分别研究了 D113 和 001×7 树脂对水中氨氮的吸附性能,静态试验结果表明,初始氨氮质量浓度为 30 mg/L 时,D113 树脂吸附容量大于 001×7 树脂,两种树脂对氨氮的吸附均属于自发反应,碱性条件对氨氮的吸附具有促进作用,两种树脂均有良好再生效率。胡金玲等^[18]采用 LS-40 大孔弱酸型阳离子交换树脂,模拟废水氨氮 31.5 mg/L,当 pH 为 6.5~7.5、树脂投加量为 16 mg/L、反应时间为 15 min 时,氨氮去除效果最佳,去除率达 90% 以上。

离子交换法适合于低浓度氨氮矿井水的处理,处理效果好,投资较少、运行成本低。存在问题是实际废水中钙镁等阳离子对氨氮交换的影响较大,再生度较低,再生废液处理困难,不适合硬度含量较高的矿井水中氨氮的去除。

2.2 吸附法

吸附法是对溶解态污染物的物理化学分离技术,选用多孔固相物质对水中污染物进行吸着分离的过程。常用的吸附剂有活性炭、煤渣、树脂、沸石等。在矿井水处理中常用活性炭吸附水中少量有机物,活性炭对氨氮也有一定的吸附效果;目前,采用煤矸石吸附氨氮的研究较多。赵丽等^[2]通过柱实验研究煤矸石对矿井水中有机物和氨氮

的去除能力和效果,实验结果表明,氨氮去除率能够达到 81%,这主要是由于煤矸石中含有的伊利石及高岭石均具有一定的阳离子交换容量。山西 A 矿矿井水氨氮含量 1.69 mg/L,采用混凝澄清+石英石/沸石过滤+活性炭过滤+超滤工艺处理,通过沸石和活性炭吸附氨氮去除率 40.8%^[8]。王群等^[19]用超声强化 NaCl 对天然沸石进行改性,考察了改性沸石对氨氮的吸附去除特性,氨氮初始浓度为 10 mg/L,最佳条件下,氨氮的去除率为 91.11%,改性沸石对氨氮的吸附符合 Langmuir 模型 ($R^2 = 0.9612$),其最大吸附量可达到 12.56 mg/g。ZHOU Hanyu 等^[20]采用氧化还原沉淀法将氧化锰 (MnO_x) 加载到含层状硅酸盐矿物的尾矿 (TA) 上,研究了其对氨氮的吸附性能,结果表明,TA@ MnO_x 的饱和吸附量为 18.21 mg/g,pH 为 6~8 之间吸附性能最佳,吸附机理包括静电吸附、离子交换吸附和氧化还原反应。

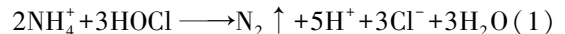
吸附法工艺简单,便于操作,且吸附剂种类多、成本低,存在问题是解吸度较低,解吸废液处理困难等。

2.3 化学氧化法

氧化法是将处于低价态的氨氮通过氧化方式转化为无害的高价态,主要包括氯氧化(折点加氯法)、臭氧氧化、电化学氧化、光催化氧化及湿式催化氧化。前三种适用于中低浓度氨氮废水的处理。

2.3.1 折点加氯法

折点加氯法是一种将废水中氨完全氧化为 N_2 的方法,其过程中投加过量氯或次氯酸钠,反应式见式(1)。



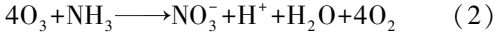
在该方法中,当废水中投加氯达到某一点时,水中的游离氯含量最低,氨浓度为零,被称为折点,理论上氧化 1 mol 的 NH_4^+ ,需要 1.5 mol 的 OCl^- 。研究表明,当 Cl/N(重量比)在 8:1~10:1 时废水中 85%~90% 的氨氮氧化成氮气。闫伟等^[21]对质量浓度为 20 mg/L 的氨氮矿井水进行模拟试验,结果表明,次氯酸钠浓度为 10%,控制 pH 7~9,温度 20~25 °C,反应时间 30 min,氨氮去除率可达到 95% 以上。李晓等^[22]采用折点加氯法处理二级生化出水,结果表明,处理氨氮浓度低于 5 mg/L 的废水的最佳反应条件为反应时间 30 min,pH 控制条件 5.5~6.7,次氯酸钠的最佳投加量 5.93 mg/100 mL。

折点加氯法具有脱氨氮效果稳定、反应迅速

完全、不受水温影响、不受含盐量干扰、投资小、操作简单等优点,适合处理低浓度氨氮废水。缺点是运行费用较高,氯气与水中的氨氮、有机物反应生成的氯胺、氯代有机物,会造成二次污染。

2.3.2 臭氧氧化法

臭氧氧化能力强、操作简单,同时具备消毒作用,臭氧降解水中氨氮的化学反应方程式见式(2)。



为了加快反应速度,采用臭氧催化氧化技术,利用催化剂对水中有机物的吸附作用和对臭氧分子的催化活化作用,促进臭氧分子的分解,以产生更多强氧化性的自由基,具有氧化彻底、反应时间短的特点。李云霞等^[23]为解决传统混凝、沉淀、过滤工艺对矿井水中氨氮去除率低、经济性差的问题,采用臭氧—生物活性炭深度处理矿井水,处理后的矿井水符合地表水环境质量Ⅲ类水标准。CHEN Y 等^[24]使用制备的 CTAB/Ni 催化剂催化臭氧氧化去除水中的氨,当水中氨氮浓度为 50 mg/L 时,氨氮去除率可达到 95.93%,其中有 80.98% 转化为气态氮。YANG Yunpeng 等^[25]设计了一个简单的系统,研究了臭氧氧化氨的机理,结果表明,碱性条件下,高 Cl/N 比显著提高了氨的去除,有利于氨向气态氮的转化。

臭氧氧化法主要缺点是设备投资较大,运行成本高。

2.3.3 电化学氧化法

电化学氧化法利用电能使游离氨转化为氮气排放,一种为直接电化学氧化,氨在阳极失去电子被氧化为氮气和水;另一种为间接电化学氧化,氯离子首先在阳极被氧化为游离氯,然后溶于水中与氨氮反应产生氮气。

LIANG Li 等^[26]利用 RuO₂/Ti 电极作阳极对模拟氨氮废水和实际废水进行处理,在 Cl⁻ 存在条件下,可将水体中的氨氮浓度从 20 mg/L 降低到 0.5 mg/L 以下。HE Shilong 等^[27]以 Ru-Ir/TiO₂ 作阳极,用聚合氯化铝(PAC)填充床反应器对氨氮废水进行电化学氧化,在 pH=6.5、I=0.9 A、Cl⁻ 浓度为 1 500 mg/L、废水进口速率为 0.8 L/h 条件下,氨氮去除率达到 80%。

电化学氧化法处理氨氮废水具有药剂投加量少、设备简单、占地少等优点,缺点是消耗大量电能,处理成本较高。

2.4 膜分离法

采用膜分离法去除矿井水中氨氮主要是在除

盐的同时去除氨氮,包括电渗析、反渗透和纳滤。目前该类研究报道较少。在上世纪 80 年代,有许多高盐矿井水采用电渗析除盐技术,随着技术的发展,目前高盐矿井水处理除盐以反渗透技术为主,这些矿井水在除盐的过程中原水中的氨氮同时得以去除。

胥倩倩等^[28]采用超滤和纳滤联合全膜工艺处理东太湖水,原水氨氮 0.38 mg/L,全膜工艺氨氮去除率达 82.1%。吴存永等^[29]采用抗污染反渗透膜回用工业废水,氨氮从 2.2 mg/L 降为 0.7 mg/L,去除率 70%。金可勇等^[30]采用反渗透处理再生水,氨氮从 26.3 mg/L 降为 1.5 mg/L,去除率高达 94.3%。KURAMA H 等^[31]采用反渗透膜去除微污染水中的氨氮,进水氨氮低于 6.5 mg/L 时出水氨氮可降至 0.2 mg/L 以下,去除率达到 95% 以上。

膜分离技术具有处理效率高、对环境影响小、操作方便、易于自动化等优点,但是,处理后产生了更高浓度的含氨氮废水需进一步处理,同时设备价格较高、膜易堵塞。另外,当原水 pH 大于 9.4 以后,大部分以氨分子形式存在,膜分离技术无法去除。

2.5 生物法

生物法是指废水中的氨氮在各种微生物作用下,通过硝化、反硝化等一系列反应最终生成氮气,从而达到去除的目的。适合于低浓度氨氮去除的生物法主要是利用填料表面微生物的新陈代谢作用去除水中的氨氮,研究表明,微污染水增加生物预处理技术可以使氨氮去除率提高 80% 以上^[32],主要的技术有生物滤池和生物接触氧化工艺等,可以借鉴到含氨氮矿井水的处理。

2.5.1 曝气生物滤池

曝气生物滤池中填料表面形成的生物膜与水体接触,利用微生物的硝化和亚硝化作用以及微生物摄取等方式去除水中氨氮。

陆少鸣等^[33]采用高速给水曝气生物滤池处理微污染水源水中的氨氮,进水质量浓度 < 4.0 mg/L,在一定操作条件下可使出水氨氮稳定在 0.01 ~ 0.50 mg/L,符合地表水环境质量的Ⅱ类标准,去除率为 79.3% ~ 89.3%。曹新等^[34]对不同填料负载微生物去除地表水氨氮进行研究,以活性污泥作为微生物来源,以聚丙烯纤维为载体,使用量为 12 g/L, pH 为 8 时,108 h 后模拟废水中氨氮去除效率最高可达 84.23%。LI Jianmin 等^[35]采用曝气海绵铁生物过滤器实现低浓度氨氮废水深层自养脱氮,最佳操作条件为水力停留时间(HRT)9,气水比(R)9 : 1,

总无机氮去除率达到 77.2%。PING Li 等^[36] 试验研究部分反冲洗对曝气生物滤池氨氮去除的影响,结果表明,在过滤器 40 cm 处进行反洗,对硝化菌有较强的保护作用,对氨的去除率可逐渐提高,去除率最高达到 71.71%。

生物滤池具有运行成本低、去除效率高、对外界环境影响较小等优点,缺点是水力停留时间长,基建费较高,微生物生长条件要求高。

2.5.2 生物接触氧化法

生物接触氧化法是以水下的填料作为生物载体,通过充氧的水流经过填料后使填料布满生物膜,水中的氨氮在与生物膜的接触中,通过生物净化作用被去除。

杨建强^[37] 用生物接触氧化法处理吴淞江微污染原水,在常温下氨氮去除率始终在 80% 以上,进水氨氮质量浓度为 3~5 mg/L 时,出水质量浓度始终低于 1.0 mg/L,平均为 0.6 mg/L。

生物接触氧化法具有处理能力大、污泥产量少、抗冲击负荷比较强等优点,缺点是水力停留时间长,基建投资高,处理效果受季节性温度影响较大。

矿井水中氨氮去除技术汇总如图 3 所示。

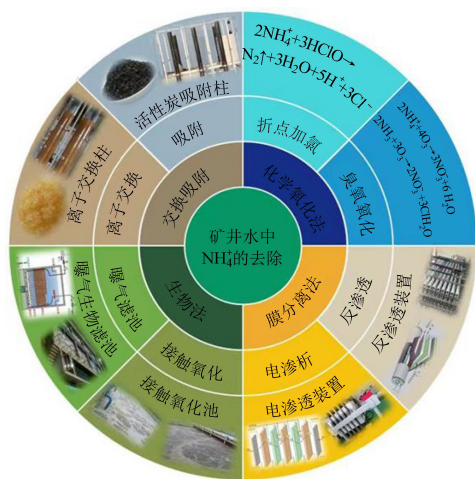


图 3 矿井水中氨氮去除技术

Fig. 3 Ammonia nitrogen removal technology in mine water

3 各种技术对比及发展趋势

3.1 各种技术对比

针对矿井水水质特点,对比各氨氮处理技术见表 3。

由表 3 看出,去除矿井水中的氨氮有多种方法,各有优缺点,在具体工程应用中,应根据实际情况选用合理的方法,表 3 中前 4 种技术都有处理矿井水的案例,这些都适用于低浓度氨氮废水

表 3 含氨氮矿井水处理技术对比

Table 3 Comparison of treatment technology for mine water containing ammonia nitrogen

序号	技术	主要特点	存在问题	技术适应性
1	离子交换	处理效果好,抗水质波动强,树脂易再生,投资较少、运行成本中等	钙镁等阳离子对氨氮交换的影响较大,再生费用高,再生废液处理困难	低浓度氨氮废水,不适合高盐
2	吸附	工艺简单,便于操作,吸附剂种类多、成本低	共存的金属阳离子干扰吸附效果,解吸液处理困难	低浓度氨氮废水
3	膜分离	处理效率高,无化学试剂,对环境的影响小,操作方便,易于自动化	浓缩液处理困难,设备价格较高、膜易堵塞	不适用于氨氮单独处理
4	折点加氯	脱氮效果稳定,反应迅速完全,不受水温影响、不受盐含量干扰,操作简单、并有消毒作用,设备投资小	运行费用较高,氯气与水体的氨氮、有机物反应生成的氯胺、氯代有机物,会造成二次污染	低浓度氨氮废水
5	臭氧氧化	臭氧氧化能力强,不产生二次污染,操作简单,同时具备消毒作用	设备投资大,运行费用高	低浓度氨氮废水
6	电化学氧化	药品添加量少、设备简单、占地少	消耗大量电能,处理成本较高	中低浓度氨氮废水
7	曝气生物滤池	运行成本低、去除效率高、对外界环境影响较小	水力停留时间长,基建费较高,微生物生长条件要求高,受水温影响较大	中低浓度氨氮废水
8	生物接触氧化	处理能力大、污泥产量少、抗冲击负荷比较强	基建投资高,反应时间长,有时需外加碳源,处理效果受季节性温度影响较大	中低浓度氨氮废水

(<5 mg/L),当矿井水中氨氮含量较高时这些技术普遍存在运行费用高的缺点。

3.2 发展趋势

随着我国经济社会的快速发展,对环境治理的要求愈来愈严格,如何在实现含氨氮矿井水达标排放的同时,降低处理成本已成为人们日益关

注的问题。从矿井水中氨氮的来源分析,应尽量减少或不使用含氮基团的乳化液、抑降尘剂、防灭火材料、注浆和凝胶材料等,从源头上控制氨氮的产生;从目前已有技术分析,针对较低浓度氨氮矿井水($<2\text{ mg/L}$),采用氧化法较合理;对于氨氮含量较高的矿井水,生物处理经济合理,除了传统生物硝化反硝化技术,还有许多新型生物脱氮技术,如短程硝化反硝化技术、同步硝化反硝化技术、厌氧氨氧化技术,这些技术关系如图4所示,研究开发适合于矿井水水质特征的生物处理技术是今后发展的主要方向。

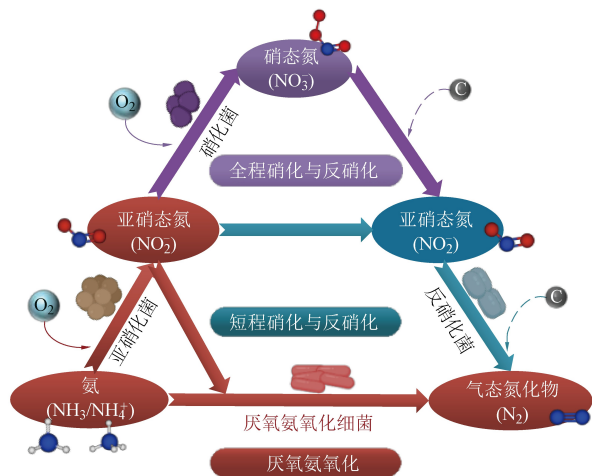


图4 生物硝化反硝化过程

Fig. 4 Biological nitrification and denitrification process

4 结论

(1) 矿井水中氨氮主要来源于三个方面,原有地下水中的本底氨氮含量较高、煤炭开采过程中井下生产所排放的废液和排泄物、氨氮污染地表水侧向补给。

(2) 含氨氮矿井水中氨氮含量相对较低(一般 $<5\text{ mg/L}$),属于低浓度氨氮废水,其他污染物主要是悬浮物和部分矿井水的TDS含量较高,COD一般不高。

(3) 应尽量减少或不使用含氮基团的乳化液、防灭火材料和注浆材料等,从源头上控制氨氮的产生。

(4) 综合考虑到基建投资和运行成本,针对较低浓度($<2\text{ mg/L}$)氨氮矿井水处理,采用氧化法较合理;氨氮含量较高的矿井水,生物处理是最经济有效的方法,研究和开发相应的化学氧化和生物处理技术是未来的发展趋势。

参考文献 (References):

- [1] 张庆, 罗绍河, 赵丽, 等. 有机氮和“三氮”在西部煤矿区地下水水库迁移转化的实验研究[J]. 煤炭学报, 2019, 44(3): 900-906.
ZHANG Qing, LUO Shaohu, ZHAO Li, et al. Migration and transformation regulation of organic and inorganic nitrogen in a western coal mine groundwater reservoir[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(3): 900-906.
- [2] 赵丽, 孙艳芳, 杨志斌, 等. 煤矸石去除矿井水中水溶性有机物及氨氮的实验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 236-241.
ZHAO li, SUN Yanfang, YANG Zhibin, et al. Removal efficiencies of dissolved organic matter and ammonium in coal mine water by coal gangue through column experiments[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 236-241.
- [3] 闫兴成, 王明明, 许晓光, 等. 富营养化湖泊沉积物有机质矿化过程中碳、氮、磷的迁移特征[J]. 湖泊科学, 2018, 30(2): 306-313.
YAN Xingcheng, WANG mingyue, XU Xiaoguang, et al. Migration of carbon, nitrogen and phosphorus during organic matter mineralization in eutrophic lake sediments[J]. Journal of Lake Sciences, 2018, 30(2): 306-313.
- [4] 武文. 煤矿矿井水处理站排放达地表水Ⅲ类标准改造工艺选择[J]. 能源与节能, 2023, 209(2): 156-158.
WU Wen. Selection of reforming process for discharging surface water up to Class III Standard in mine water treatment stations[J]. Energy and Energy Conservation, 2023, 209(2): 156-158.
- [5] 李慧. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(9): 87-89.
LI Hui. Research progress of ammonia nitrogen wastewater treatment technology [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(9): 87-89.
- [6] 张文龙, 刘云鹏, 冯江涛, 等. 低浓度氨氮废水深度处理技术[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 5-11.
ZHANG Wenlong, LIU Yunpeng, FENG Jiangtao, et al. Research progress in the advanced treatment technologies for low-concentration ammonia nitrogen wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(4): 5-11.
- [7] 杨建, 王皓, 王甜甜, 等. 矿井水地下储存过程中典型污染组分去除规律—以内蒙古敏东一矿为例[J]. 煤炭学报, 2020, 45(8): 2918-2925.
YANG Jian, WANG Hao, WANG Tiantian, et al. Removal law of typical pollution components during underground storage of mine water: Taking Mindong No.1 Mine Inner Mongolia as an example[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(8): 2918-2925.
- [8] 杨建, 王强民, 王甜甜, 等. 神府矿区井下综采设备检修过程中矿井水水质变化特征[J]. 煤炭学报, 2019, 44(12): 3710-3718.
YANG Jian, WANG Qiangmin, WANG Tiantian, et al. Mine

- water quality variation during the overhaul of fully mechanized mining equipment in Shenfu mining area[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(12): 3710-3718.
- [9] 王生晖, 杨宗帅, 陈粉丽, 等. 基于文献计量分析的地下水中氨氮污染去除研究[J]. 土壤, 2022, 54(6): 1247-1256. WANG Shenghui, YANG Zongshuai, CHEN Fenli, et al. Research on removal of ammonia nitrogen pollution from groundwater based on bibliometric analysis[J]. Soils, 2022, 54(6): 1247-1256.
- [10] 黄占峰, 顾良波. 微污染矿井水中有机物与氨氮的去除[J]. 能源与节能, 2019(5): 89-91. HUANG Zhanfeng, GU Liangbo. Removal of organic matter and ammonia nitrogen in mine water with micro-pollution[J]. Energy and Energy Conservation, 2019(5): 89-91.
- [11] 张垒. 氨氮在煤矿区地下水库中迁移转化的规律研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2020: 26. ZHANG Lei. Study on the law of ammonia nitrogen migration and transformation in underground reservoir in coal mine area [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2020: 26.
- [12] 徐细波. 强化絮凝沉淀工艺在矿井水改造工程中的应用[J]. 中国给水排水, 2017, 33(14): 99-102. XU Xibo. Application of enhanced flocculation and sedimentation technology in mine water reconstruction project[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(14): 99-102.
- [13] 赵晓光, 温娜, 姚静, 等. 榆神府煤矿区矿井水水质水量地带性特征研究[J]. 煤炭技术, 2021, 40(11): 101-105. ZHAO Xiaoguang, WEN Na, YAO Jing, et al. Research on zonal characteristics of mine water quality and quantity in Yushenfu Mining Area[J]. Coal Technology, 2021, 40(11): 101-105.
- [14] MICHAEL H Gerardi. Nitrification and denitrification in the activated sludge process [M]. New York: A John Wiley & Sons, 2002.
- [15] 李丹, 沈存花, 刘佛财, 等. 低浓度氨氮废水处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1274-1280. LI Dan, SHEN Cunhua, LIU Focai, et al. Progress in the treatment technology of low-concentration ammonium-nitrogen water[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(6): 1274-1280.
- [16] 莫文锋. 刍议矿井水处理中离子专性树脂除氨氮工艺[J]. 低碳世界, 2019, 9(6): 9-10. MO Wenfeng. The ammonia nitrogen removal process of ion obligate resin in mine water treatment [J]. Low Carbon World, 2019, 9(6): 9-10.
- [17] 杨少霞, 章晶晶, 杨宏伟, 等. 离子交换树脂吸附氨氮的性能[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2015, 55(6): 660-665. YANG Shaoxia, ZHANG Jingjing, YANG Hongwei, et al. Adsorption of ammonia-Nitrogen on ion exchange resins [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2015, 55(6): 660-665.
- [18] 胡金玲, 马文静, 孙宇明, 等. 离子交换树脂处理低浓度氨氮废水的研究[J]. 精细与专用化学品, 2019, 27(9): 11-14. HU Jinling, MA Wenjing, SUN Yuming, et al. Study on the treatment of low concentration ammonia nitrogen wastewater with ion exchange resin [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2019, 27(9): 11-14.
- [19] 王群, 王林, 王静超, 等. 超声改性沸石去除微污染原水中氨氮的研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(15): 66-69. WANG Qun, WANG Lin, WANG Jingchao, et al. Ultrasonically modified zeolite for removing ammonia nitrogen from micro-polluted raw water [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(15): 66-69.
- [20] ZHOU Hanyu, OU Leming. Adsorption of ammonia nitrogen in wastewater by tailing loaded manganese oxide material [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 144: 109886.
- [21] 闫伟, 刘琦, 王磊. 次氯酸钠氧化法去除矿井水中氨氮的研究[J]. 陕西煤炭, 2021, 40(S2): 38-41. YAN Wei, LIU Qi, WANG Lei. Research on removal of ammonia nitrogen from mine water by sodium hypochlorite oxidation [J]. Shaanxi Coal, 2021, 40(S2): 38-41.
- [22] 李晓, 刘碧武, 郭军. 折点加氯法去除生活污水氨氮的试验研究[J]. 能源环境保护, 2019, 33(5): 32-35. LI Xiao, LIU Biwu, GUO Jun. Experimental study on ammonia removal from domestic sewage by breakpoint chlorination [J]. Energy Environmental Protection, 2019, 33(5): 32-35.
- [23] 李云霞. 污水深度处理工艺的应用研究[J]. 山西化工, 2022, 42(2): 320-321+324. LI Yunxia. Application of high efficiency reverse osmosis technology in zero discharge of coal chemical wastewater [J]. Shanxi Chemical Industry, 2022, 42(2): 320-321+324.
- [24] CHEN Y, LIN G, CHANG L. Fabrication of surfactant-enhanced metal oxides catalyst for catalytic ozonation ammonia in water [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(8): 1654.
- [25] YANG Yunpeng, LIU Hailong. The mechanisms of ozonation for ammonia nitrogen removal: An indirect process [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108525.
- [26] LI Liang, LIU Yan. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 1010-1016.
- [27] HE Shilong, HUANG Qing, ZHANG Yong, et al. Investigation on direct and indirect electrochemical oxidation of ammonia over Ru-Ir/TiO₂ anode [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(5): 1447-1451.
- [28] 胥倩倩, 董秉直, 刘坤乔, 等. 全膜深度处理工艺处理太湖水的中试研究[J]. 给水排水, 2020, 56(4): 76-81. XU Qianqian, DONG Bingzhi, LIU Kunqiao, et al. The pilot experiment of whole membrane technology for treatment of Taihu Lake [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(4): 76-81.
- [29] 吴存永, 罗敏, 刘玉海. 炼化污水抗污染反渗透膜回用处理中试研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(12): 29-32.

- WU Cunyong, LUO Min, LIU Yuhai. Pilot study on fouling resistant RO membrane treatment for refining and chemical wastewater reclamation[J]. *Industrial Water Treatment*, 2003, 23(12): 29-32.
- [30] 金可勇, 俞三传, 潘学杰, 等. 耐污染反渗透膜在城市生活污水回用中的应用研究[J]. *水处理技术*, 2005, 31(11): 16-19.
- JIN Keyong, YU Sanzhuang, PAN Xuejie, et al. Study of anti-fouling RO membrane for reuse of municipal wastewater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2005, 31(11): 16-19.
- [31] KURAMA H, POETZSCHKE J, HASENEDER R. The application of membrane filtration for the removal of ammonium ions from potable water[J]. *Water Research*, 2002, 36(11): 2905-2909.
- [32] 何潇, 罗建中, 蔡宗岳. 微污染源水中氨氮的危害与现代处理技术[J]. *工业水处理*, 2017, 37(4): 6-11.
- HE Xiao, LUO Jianzhong, CAI Zongyue. Hazards and modern treatment technologies of ammonia nitrogen in slightly polluted water source water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(4): 6-11.
- [33] 陆少鸣, 杨立, 陈艺韵, 等. 高速给水曝气生物滤池预处理微污染原水[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(18): 64-70.
- LU Shaoming, YANG Li, CHEN Yiyun, et al. High-rate UBAF for pretreatment of micro-polluted raw water[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(18): 64-70.
- [34] 曹新, 苏可欣, 宋新山, 等. 不同填料负载微生物去除地表水氨氮的研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(1): 213-221.
- CAO Xin, SU Kexin, SONG Xinshan, et al. Different fillers loaded with microorganisms to remove ammonia nitrogen in surface water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(1): 213-221.
- [35] JIANMIN L, WEI Z, HONG L, et al. Achieving deep autotrophic nitrogen removal from low strength ammonia nitrogen wastewater in aeration sponge iron biofilter; Simultaneous nitrification, Feammox, NDFO and anammox[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141755.
- [36] PING Li, LI Longyan, FANG Ma. Impact of partial backwashing to ammonia nitrogen removal in biological aerated filter[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 1154(183-185): 720-724.
- [37] 杨建强. 吴淞江微污染源水处理技术研究[D]. 上海: 同济大学, 2008: 57.
- YANG Jianqiang. Research on water treatment technology of Wusong River micro-pollution water source[D]. Shanghai: Tongji University, 2008: 57.