

试验研究

石灰和混凝沉淀相结合处理含 SO_4^{2-} 和 F^- 矿井水

张新, 尹锦锋

(平顶山工业职业技术学院, 河南平顶山 467001)

摘要: 采用石灰和混凝沉淀相结合的方法去除含 SO_4^{2-} 和 F^- 矿井水, 并对去除机理及影响因素进行了研究。结果表明: 石灰沉淀的最佳处理条件为石灰乳浓度 5%, 投加比 20:1, 沉淀平衡时间为 6h; 混凝沉淀的最佳条件为 PAC 溶液浓度 25%, 用量 2 mL/100 mL, 沉淀平衡时间为 20 min, pH 值 6~8, 温度 20°C。处理后, SO_4^{2-} 脱除率大于 91.0%, SO_4^{2-} 含量小于 30 mg/L; F^- 脱除率大于 78.5%, F^- 含量小于 0.3 mg/L。

关键词: 矿井水; 沉淀; SO_4^{2-} ; F^-

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2010)05-0020-04

COMBINATION OF LIME AND COAGULATION REMOVING SO_4^{2-} AND F^- FROM MINE WATER

ZHANG Xin, YIN Jin-feng

(Pingdingshan Industrial College of Technology, Pingdingshan 467001, China)

Abstract: This article adopted Combination of lime and coagulation removing SO_4^{2-} and F^- from mine water. The mechanism and its influencing factors are studied. The results showed that, the optimum treatment conditions of Lime-sedimentation are such that the mass density of lime milk is 5%, the ratio of wastewater to lime milk is 20:1, the sedimentation time is 6h; the optimum treatment conditions of PAC coagulation sedimentation are such that the mass density of PAC is 25%, the dosing of PAC is 2mL/100mL, the sedimentation time is 20 min, pH 6 to 8, the temperature 20°C. By this method, the removal ratio of SO_4^{2-} can reach over 91.0%, and the content of sulphate can lower to below 30mg/L; the removal ratio of F^- can reach over 78.5%, and the content of fluorine can lower to below 0.3mg/L.

Keywords: mine water; sedimentate; SO_4^{2-} ; F^-

在煤炭开采过程中,要排放大量的矿井水。目前,全国每年矿井排水量约 22 亿 t,而利用率平均只有 22%,其中北方国有煤矿每年矿井水排放量达 14 亿 t,利用率还不足 20%。毫无节制的排水不仅大大浪费水资源、增加了吨煤成本,而且还导致地面塌陷、地下水资源流失,水质恶化等环境问题。

针对矿井水中同时存在 SO_4^{2-} 和 F^- 的污染问

题,提出用传统的石灰沉淀法和 PAC 混凝沉淀相结合的处理方法去除矿井水中的 SO_4^{2-} 和 F^- ,使出水中的 SO_4^{2-} 和 F^- 浓度降低,符合达标排放^[3]。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验药品为石灰和聚合氯化铝(PAC)。实验原水为中平能化集团十二矿矿井水。所测矿井水主要指标见表 1。

表1 矿井水水质情况和地表水 类标准

项目	pH	F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)
水样	8.46	1.398	335
类标准	6~9	≤1.0	≤250

1.2 实验分析方法

实验分析方法^[2]见表2。

表2 实验分析方法

分析项目	分析方法	检出限	测试仪器
pH值	玻璃电极法	0~14	E-201-C型pH计
F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	选择电极法	1.0	氟离子选择电极
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	分光光度法	8.0	722分光光度计

2 实验结果与讨论

2.1 石灰沉淀实验结果与分析

2.1.1 石灰乳浓度实验

称取5.0、10.0、15.0g生石灰分别加蒸馏水100 mL配制成质量浓度为5%、10%、15%的石灰乳,备用。取3份100 mL矿井废水,分别加入上述配制的石灰乳10 mL,振荡摇匀,静置6 h,过滤后分别测定滤液pH值、SO₄²⁻和F⁻含量。结果如表3。

表3 不同浓度的石灰乳处理后的水质情况

项目	pH	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	F ⁻ /(mg·L ⁻¹)
5%石灰乳	13.09	124.81	1.348
10%石灰乳	13.17	179.44	1.387
15%石灰乳	13.43	159.07	1.326

从表3可以看出,浓度为5%的石灰乳的处理效果比较明显。处理后水质的pH值相对较小,并且SO₄²⁻的去除率达到了62.7%。因此,选用浓度为5%的石灰乳。

2.1.2 石灰乳投加比实验

石灰乳投加量的大小关系到处理成本,需要确定石灰乳的投加量。取5份150 mL矿井废水,分别按照10:1、15:1、20:1、25:1、30:1的投药比,依次加入15、10、7.5、6、5mL浓度为5%的石灰乳,振荡摇匀,静置沉降6h。分析结果如表4。

表4 石灰乳投加量对处理效果的影响

石灰乳投入比	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	pH
10:1	180.37	1.342	12.67
15:1	145.18	1.278	12.57
20:1	83.15	1.212	12.25
25:1	213.7	1.294	12.12
30:1	277.59	1.268	11.97

从表4中可以看出,按20:1的比例,投加浓度为5%的石灰乳7.5mL时处理效果较明显。SO₄²⁻残留量为83.15mg/L,即去除效率达到了75.2%,而且F⁻的去除效果相对较好。因此,其最佳的投加比确定为20:1。

2.1.3 沉淀平衡时间实验

取7份100 mL矿井水,分别加入5 mL浓度为5%的石灰乳,振荡摇匀,依次沉淀不同时间,过滤后分别测定滤液pH值,SO₄²⁻和F⁻含量。结果如表5。

表5 沉淀时间与石灰处理效果的关系

沉淀时间	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	pH
1/4	119.26	1.393	10.57
1/2	122.96	1.364	10.48
1	103.52	1.342	11.80
2	111.85	1.283	11.13
3	123.89	1.262	11.15
6	83.15	1.212	12.11
12	82.22	1.257	11.15

从表5可以看出,当沉淀时间为6 h时,SO₄²⁻和F⁻的残留量分别为83.15 mg/L、1.212 mg/L,去除效果最为明显。而且也可看出并不是沉淀时间越长,去除率就越高。因此,沉淀平衡时间为6h。

2.2 PAC混凝沉淀实验结果与分析

原矿井废水中SO₄²⁻含量为335mg/L,F⁻含量为1.398 mg/L。经石灰沉淀实验去除后,水中SO₄²⁻离子含量为83.15 mg/L、F⁻含量为1.212 mg/L;即SO₄²⁻和F⁻的去除率分别为75.2%、13.3%。

由上述实验分析可知,石灰沉淀对F⁻去除效果不明显,F⁻的残留量还大于地表水 类标准。因此,需要作进一步的处理,综合各种水处理剂的优缺点,选用聚合氯化铝(PAC)作为二级处理的药剂^[3]。按上述实验得出的结论,取4份1 000 mL矿井水,以最佳比20:1,分别投加50mL浓度为5%的石灰乳,振荡摇匀,静置沉降6 h,过滤后的滤液作为PAC混凝沉淀试验的后续处理水样A,水质结果如表6。

表6 水样A的水质情况

项目	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	pH
水样A	83.15	1.212	12.11

2.2.1 PAC 浓度实验

称取 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 g 聚合氯化铝 (PAC), 分别加蒸馏水 100 mL 配制成质量浓度为 5%、10%、15%、20%、25%。取 5 份 100 mL 水样 A, 分别加入上述配制的五种不同浓度系列的聚合氯化铝 (PAC) 0.5 mL, 振荡摇匀, 静置沉降 6 h, 过滤后分别测定滤液 pH 值, SO_4^{2-} 和 F⁻ 含量。结果见表 7。

表 7 不同浓度的 PAC 处理效果

PAC 浓度/%	$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{F}^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
5%	82.22	1.203	11.51
10%	81.30	1.222	11.43
15%	80.37	1.212	11.20
20%	78.52	1.193	10.87
25%	73.89	1.059	9.87

由表 6、表 7 对比可以看出, 25% 的聚合氯化铝 (PAC) 对硫酸根和氟离子的去除效果比较明显, 且可以使水样 pH 值明显下降。因此, 选用浓度为 25% 的聚合氯化铝 (PAC)。

2.2.2 PAC 投加量实验

聚合氯化铝 (PAC) 的凝聚机理与溶液的 pH 值, 温度等因数有关。当投加量过大时, 将使胶体系统的电荷变号而出现再稳。另外从经济上考虑, 投加量越大处理成本也越高。因此, 需要确定最佳的 PAC 用量。

取 8 份 100 mL 水样 A, 分别加入 0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.5、2、5 mL 浓度为 25% 的聚合氯化铝, 振荡摇匀, 静置沉降 6 h。分析结果表 8。

从表 8 可以看出, 随着 PAC 的投加量的增

表 8 PAC 投加量与去除率的关系

PAC 加量	$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{F}^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
0.2	91.48	1.077	11.16
0.4	84.07	1.064	11.21
0.6	73.89	1.055	10.55
0.8	69.26	0.941	9.88
1	64.3	0.595	8.71
1.5	57.22	0.421	7.97
2	46.11	0.392	7.80
5	54.44	0.311	5.48

加, 残留量越少即去除率越高, 但投加量过大, 如投加 5 mL 时, 硫酸根的去除效果反而下降, 且使得水质成酸性。因此, 最佳的聚合氯化铝的用量为 2 mL。

2.2.3 沉淀平衡时间实验

取 10 份 100 mL 水样 A, 分别加入 2 mL 浓度为 25% 的聚合氯化铝, 振荡摇匀, 沉淀 10、20、30、60、120 min, 过滤后分别测定 pH 值, SO_4^{2-} 和 F⁻ 的含量。结果表 9。

表 9 时间与 PAC 混凝效果的关系

沉淀时间/min	$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{F}^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
10	30.37	0.595	6.81
20	29.44	0.678	6.74
30	47.96	0.712	6.61
60	39.63	0.646	6.41
120	60.00	0.635	6.66

由表 9 可知, 在确定 PAC 浓度及投加量的条件下, 沉淀时间对去除效果的影响不是很明显, SO_4^{2-} 和 F⁻ 的趋势图曲线变化的幅度都不大, 在沉淀时间为 20 min 时, SO_4^{2-} 和 F⁻ 的残留量达最小值。因此, 最佳的沉淀平衡时间为 20 min。

2.2.4 pH 值对 PAC 混凝去除效果的影响实验

pH 值对胶体颗粒的表面电荷的电位和混凝剂的性质、作用等都有很大的影响。选择适当的 pH 值可以节省大量的混凝剂, 降低成本, 混凝絮凝效果好; 反之, 如果 pH 值选择不适当, 就会降低混凝和絮凝效果, 不能形成混凝和絮凝沉淀, 甚至使已经形成的絮凝体重新变成胶体溶液。因此, 需要选择最佳的 pH 值。

取 10 份 100 mL 水样 A, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节废水的 pH 值分别至 4、6、8、10 后, 再各加入 2 mL 浓度为 25% 的聚合氯化铝, 振荡摇匀, 沉淀 20 min, 过滤后分别测定 pH 值, SO_4^{2-} 和 F⁻ 的含量。结果表 10。

从表 10 可以看出, 当其它条件一定时, pH 值

表 10 pH 值与去除率关系

pH 值	硫酸根去除率%	氟离子去除率%
4	60.0	34.2
6	99.7	89.3
8	91.5	91.6
10	10	56.3

范围为 6~8 时聚合氯化铝对硫酸根和氟离子的去除效果较好。考虑到实际矿井水偏碱性, 因此, 应用 HCl 调节溶液的 pH 值, 使其在 6~8 间, 以便提高去除率。

2.2.5 温度对 PAC 混凝效果的去除影响

用 PAC 作为混凝剂, 水温是影响混凝反应中

的一个重要因素。水温过高,氢氧化铝的水合作用增强,导致水的沉淀速度放慢,影响药剂的去除效果。水温过低,铝离子很难形成吸附性能良好的大颗粒矾花,从而影响到沉淀速度。

取 8 份 100 mL 水样 A, 各加入 2 mL 浓度为 25% 的聚合氯化铝, 振荡摇匀, 分别在温度 10、15、20、25、30℃ 的条件下沉淀 20 min。过滤后分别测定滤液的 pH 值、测定 pH 值、 SO_4^{2-} 和 F⁻ 的含量。结果见表 11。

从表 11 中可以看出, 在 10℃~20℃ 范围内随

表 11 温度对处理效果的影响

温度/℃	SO_4^{2-} 去除率/%	F ⁻ 去除率/%	pH
10	58.6	52.1	5.73
15	73.2	77.2	6.96
20	79.0	83.5	7.01
25	76.8	80.3	6.70
30	69.7	79.0	6.79

着水温的升高, 对 SO_4^{2-} 和 F⁻ 去除效果逐渐增加; 20℃ 后, 随着水温的升高 SO_4^{2-} 和 F⁻ 的去除效果呈下降趋势; pH 除 10℃ 外, 其它变化基本不大。

3 结论

(1) 石灰沉淀去除 SO_4^{2-} 和 F⁻ 的最佳条件为:

石灰乳浓度 5%, 投加比 20:1, 沉淀时间 6 h。

(2) PAC 混凝沉淀去除 SO_4^{2-} 和 F⁻ 的最佳条件为: PAC 浓度 25%, PAC 用量 2 mL, 沉淀时间 20 min, pH 值 6~8, 温度 20℃。

(3) 原矿井水偏碱性, 在上述最佳条件下, 经石灰处理后 SO_4^{2-} 和 F⁻ 的去除效率分别达 75.2%、13.3%, 氟的去除效果不明显, 而且出水 pH 在 10 以上; 加入聚合氯化铝后硫酸根和氟的去除效率分别可达 91.0%、78.5% 以上, 即出水中 SO_4^{2-} 和 F⁻ 含量可分别控制在 30 mg/L、0.3 mg/L 以下, pH 值可降至中性。

由以上结论可知, 用石灰沉淀和 PAC 混凝沉淀相结合的方法去除矿井废水中的硫酸根和氟离子, 达到了较好的效果。这种方法不仅弥补了单独石灰沉淀法对氟去除效率不高的缺陷, 而且其处理费用低、处理周期短。

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.
- [2] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [3] 徐金兰, 王宝泉等. 石灰沉淀-混凝沉淀处理含氟废水的试验[J]. 水处理技术, 2003.10, 29(5): 282-285.

欢迎订阅《煤炭加工与综合利用》杂志

《煤炭加工与综合利用》杂志是中国煤炭加工利用协会主办的国内外公开发行人刊物。主要报道内容: 煤炭洗(筛)选加工, 洁净有效利用, 煤炭成型, 焦化、气化、液化等煤化工, 煤质检验及管理, 煤炭燃烧及炉具, 低热值燃料发电, 煤矸石及灰渣的综合利用, 煤系有用矿物资源的合理开发利用, 水煤浆等新型煤基燃料, 煤矿及煤炭利用中的环境保护及节能技术, 生产经营管理经验等。本刊面向的读者及协会会员众多, 发行范围广, 广告效果好, 欢迎广大读者订阅, 欢迎企事业单位刊登广告、宣传产品或企业形象。

本刊统一刊号: CN 11-2627/TD, ISSN 1005-8397; 双月刊, 正文 64 页, 标准大 16 开。每期定价 15 元, 全年 6 期 90 元(含普刷邮费, 如需挂号另加 20 元)。本刊自办发行, 请订户从中国煤

炭加工利用协会官方网站 www.ccpua.org 下载订单或向编辑部索取订单, 直接向编辑部办理订阅手续。订阅方法如下:

1. 银行信汇: 农业银行北京青年湖支行, 帐号: 190301040016406, 户名: 北京《煤炭加工与综合利用》杂志社有限公司。务请在信汇单上注明杂志款。在订单上注明是否挂号邮寄、是否要发票、收刊人姓名、详细地址、单位、邮政编码及联系电话。请将订单与银行汇单一起邮寄或传真至编辑部。

2. 邮局汇款: 请将订款和订单第二联及标签寄至《煤炭加工与综合利用》杂志编辑部: 地址 1: 北京安定门外东河沿乙 7 号楼 307 室; 邮编: 100011; 地址 2: 北京和平里北街 21 号中国煤炭加工利用协会, 邮编: 100713。编辑部电话/传真: 010-64251130; Email: mtjgly@163.com。