

高温高盐矿井水药剂软化处理的试验研究

田伟¹, 单绍磊¹, 郭中权², 乔大磊²

(1. 山东能源新汶矿业集团有限责任公司, 新泰 272000;

2. 煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 杭州 311021)

摘要: 针对一种高温高盐矿井水, 通过软化试验比较了不同药剂的软化效果。试验结果表明: 最优加药量下, 单独采用石灰硬度去除率为 24.8%; 单独采用碳酸钠, 硬度去除率为 71.5%; 采用石灰-碳酸钠联合软化法, 硬度去除率达 95.4%。氢氧化钠软化试验说明该矿井水 pH 接近其临界值 9.13, 水质较稳定, 不易析出碳酸钙沉淀。各种药剂软化后都存在 pH 值上升现象, 处理后均需加酸调节 pH 值至中性。

关键词: 高温高盐; 矿井水; 药剂软化

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2012)01-0030-03

EXPERIMENTAL STUDY ON CHEMICAL AGENT SOFTENING TREATMENT OF MINE DRAINAGE WITH HIGH TEMPERATURE AND HIGH SALINITY

TIAN Wei¹, SHAN Shao-lei¹, GUO Zhong-quan², QIAO Da-lei²

(1. Xinwen Mining Group Co., Ltd., Shandong Energy, Xintai 272000, China;

2. Hangzhou Institute for Environmental Protection, China Coal Research Institute,
Hangzhou 311201, China)

Abstract: The different chemical agent softening effects of mine drainage with high temperature and high salinity are studied. The results show that: at the optimal dosage, the removal rate of hardness is 24.8% by adding lime. The removal rate of hardness is 71.5% by adding sodium carbonate. The removal rate of hardness is 95.4% by adding lime and sodium carbonate. Sodium hydroxide softening show that pH of mine drainage is 9.13 close to the critical value; and it is hard to form calcium carbonate precipitation in the stable mine drainage. The pH-value of mine drainage increased after chemical agent softening. The pH-value needs to be adjusted to neutrality by adding acid.

Keywords: high temperature and high salinity; mine drainage; chemical agent softening

以石灰、碳酸钠和氢氧化钠为软化剂对一种高温高盐矿井水进行药剂软化试验, 比较不同药剂的软化效果, 得出适合此类水质的最佳软化药剂种类及投加量, 为此类矿井水回用作为生产和生活用水提供依据。

1 试验装置与方法

1.1 试验材料与装置

(1) 原水水质

试验水质取自山东某煤矿净化处理后的高温高盐矿井水, 其水质特征如表 1 所示。

(2) 试验器材

试验仪器: ZR4-6 智能混凝试验搅拌机,

收稿日期: 2011-12-06

第一作者简介: 田伟, 男, 工程师, 主任工程师, 主要从事矿山能源环保经济领域工作, 参与多项节能减排、资源综合利用、循环经济及管理等方面的研究。

表1 山东某矿净化处理后矿井水水质

水温/°C	浊度/NTU	电导率/ $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH 值	总硬度/ mg/L	硫酸根/ mg/L
49	1.25	5 230	7.7	918.76	1 227.7

pHS-3C 型 pH 计, GDS-3B 型光电式浊度仪。

分析方法:分析指标为浊度、pH 值、总硬度、硫酸根和电导率,分析方法严格按照文献 2。

(3) 试验药剂

1%的氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)乳液;1%的碳酸钠(Na_2CO_3)溶液;1%的氢氧化钠(NaOH)溶液。

1.2 试验方法与步骤

取相同水质的六个水样,通过分别改变药剂的种类、投加量、pH 值和 G 值等参数进行试验。混合时间 1 min,反应时间为 10 min,在反应过程中,观察试验并记录生成物形成的情况。反应结束后,静置 10 min,取其上清液,测定浊度、pH 值、硬度和硫酸根等水质指标。分析比较试验结果,确定软化药剂种类和最佳投药量。

2 试验结果与分析

2.1 石灰软化试验

向水中投加熟石灰乳,与水中钙离子生成碳酸钙沉淀,与镁离子生成氢氧化镁沉淀,实现水质软化。石灰软化法主要是去除水中的碳酸盐硬度并降低碱度,但过量投加石灰反而会增加水的硬度。因此石灰投加量一定要通过理论计算和试验来确定。石灰软化的反应式如下:

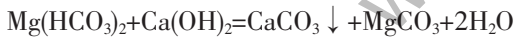
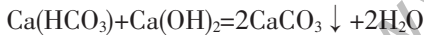


表2 石灰软化试验结果

编号	投药量 (mg/L)	浊度 (NTU)	pH 值	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	硬度(以碳酸 钙计 mg/L)	硫酸根 (mg/L)
1	12	8.31	8.46	5230	902.03	1226.2
2	25	16.6	8.65	5220	859.54	1225.5
3	37	29.4	8.75	5230	807.95	1224.8
4	50	18.7	8.59	5180	750.57	1224.6
5	62	23.2	8.95	5120	743.52	1225.0
6	75	23.1	9.69	5120	755.81	1220.0
7	87	15.8	9.31	5080	728.98	1215.8
8	100	13.7	9.62	5080	717.39	1212.6
9	112	19.4	10.21	5100	720.91	1210.5
10	125	18.2	9.97	5040	690.66	1211.2
11	137	18.4	10.22	5080	711.25	1206.9
12	150	19.6	10.36	5130	755.12	1205.5
13	162	25.7	10.13	5070	740.23	1202.5
14	175	29.5	10.37	5090	810.57	1206.2
15	187	27.7	10.65	5090	865.34	1205.3

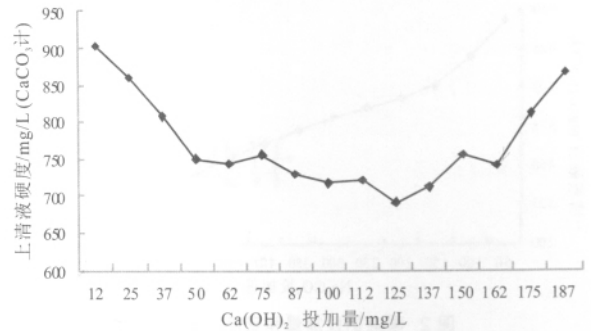


图1 石灰投加量对硬度的去除效果

试验结果如表 2 所示,石灰投加量和硬度关系如图 1 所示。

从表 2 可以看出,投加石灰以后矿井水的浊度增加、pH 值上升,电导率和硫酸根略有下降。从图 1 可以看出,石灰投加量对硬度的去除效果先降后升,在石灰投加量 125 mg/L 时硬度降到最低,硬度为 690.66 mg/L ,硬度去除率为 24.8%,pH 值为 9.97,电导率为 5 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$,硫酸根为 1220 mg/L 。

根据原水水质,暂时硬度为 2 mmol/L ,游离二氧化碳为 0.1 mmol/L ,计算其石灰(100%氢氧化钙)理论投加量: $q_{\text{氢氧化钙}} = 56 \times (C_{\text{CO}_2} + C_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} + 0.1) = 56 \times (0.1 + 2 + 0.1) = 123.2 \text{ mg}/\text{L}$ 。说明试验氢氧化钙投加量接近理论值。

2.2 碳酸钠软化试验

向水中投加碳酸钠,与水中的非碳酸盐硬度发生反应,生成碳酸钙沉淀。碳酸钠软化可以去除水中永久性硬度,适合于硬度大于碱度的水质软化。

表3 碳酸钠软化试验结果

编号	投药量 (mg/L)	浊度 (NTU)	pH 值	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	硬度(以碳酸 钙计 mg/L)	硫酸根 (mg/L)
1	50	1.81	8.22	5220	917.49	1226.2
2	100	1.31	8.46	5230	8.2.83	1225.8
3	150	1.29	8.63	5270	707.45	1224.3
4	200	1.95	8.73	5250	668.13	1222.1
5	250	3.02	8.75	5270	637.41	1225.4
6	300	6.57	8.85	5290	605.71	1223.4
7	350	5.61	8.81	5240	564.16	1224.3
8	400	4.81	8.86	5250	520.77	1224.9
9	450	3.74	8.83	5280	478.12	1226.5
10	500	4.39	8.85	5290	420.67	1224.6
11	550	2.92	8.74	5250	385.36	1222.3
12	650	3.99	8.78	5060	310.53	1124.3
13	750	2.73	8.84	5290	260.98	1228.6
14	800	5.64	8.92	5260	255.26	1223.0
15	850	7.02	8.98	5230	256.98	1221.7

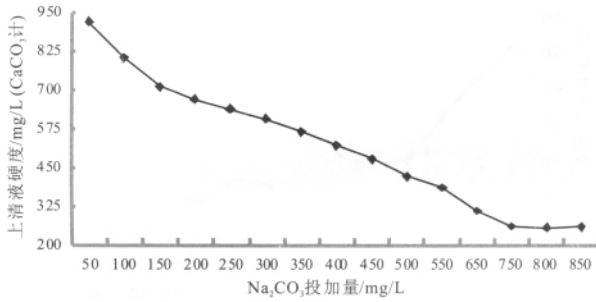


图2 碳酸钠投加量和硬度的去除效果

试验结果如表 3。碳酸钠投加量与硬度关系如图 2 所示。

从表 3 可以看出，碳酸钠软化的水质硬度变化明显，浊度增加较小，pH 值变化不大，电导率和硫酸根基本没有变化。从图 2 可以看出，随着碳酸钠投加量的增加上清液的硬度在下降，说明投加量还不够，矿井水中非碳酸盐硬度含量较高。当碳酸钠投加量 750 mg/L 时，上清液硬度为 261 mg/L，硬度去除率为 71.5%，pH 值为 8.84，电导率为 5290 μS/cm，硫酸根为 1228.6 mg/L。

根据试验水质，永久性硬度按 7mmol/L，游离二氧化碳按 0.1mmol/L 计，碳酸钠理论投加量：碳酸钠=106×(CO₂+CaSO₄+0.2)=106×(0.1+7+0.1)=763mg/L。说明试验碳酸钠投加量接近理论值。

2.3 氢氧化钠软化试验

氢氧化钠软化应用较少，主要用来调节 pH 值，同时兼顾软化。该方法软化设备简单，效果与石灰-纯碱法相同，首先去除水中的碳酸盐硬度，利用反应生成的碳酸钠去除水中的碳酸盐硬度。

试验结果如表 4。以氢氧化钠和硬度、pH 值关系如图 3 和图 4。

表 4 氢氧化钠软化及调节 pH 值试验结果

编号	投药量 (mg/L)	浊度 (NTU)	pH 值	电导率 (μS/cm)	硬度(以碳酸钙计) mg/L	硫酸根 (mg/L)
1	12	2.58	8.59	5090	884.12	1228.2
2	25	9.18	8.86	5140	866.93	1234.1
3	37	21.9	9.09	5150	832.56	1221.5
4	50	9.68	9.22	5130	802.01	1234.0
5	62	3.59	9.41	5170	786.73	1216.8
6	75	12.4	9.61	5150	765.73	1233.6
7	87	16.1	9.13	5190	811.56	1238.5
8	100	11.5	9.86	5170	685.53	1141.7
9	112	8.06	10.06	5140	645.43	1134.6
10	125	6.96	10.19	5150	633.97	1201.4
11	137	6.6	10.44	5220	656.88	1157.3
12	150	57.7	10.47	5140	612.96	1146.8
13	162	29.5	10.56	5270	605.33	1285.4
14	175	13.2	10.61	5220	618.69	1226.9
15	187	98.5	10.65	5140	570.95	1215.5

从表 4 看出，随着氢氧化钠的投加，上清液的硬度逐渐减少，电导率有所增大，硫酸根变化不大。随着氢氧化钠的投加，上清液的 pH 值逐渐增大，在投加量 87 mg/L 时出现拐点，此时 pH 值为 9.13，之后 pH 值又上升。pH 值出现拐点的原因是水中碳酸盐存在如下平衡： $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$ 。

随着氢氧化钠的加入，中和了水中的氢离子，使碳酸根浓度上升，当碳酸钙达到一定的过饱和状态，开始有碳酸钙微小晶体析出，这样会使得碳酸根浓度急剧下降，上述平衡遭到破坏，为了建立新的平衡，反应向右进行，产生更多的氢离子，于是 pH 值突然下降，再加氢氧化钠，pH 值继续上升。这是水的临界 pH 值，临界 pH 值越大，表明水质越稳定，越不易析出碳酸钙沉淀。

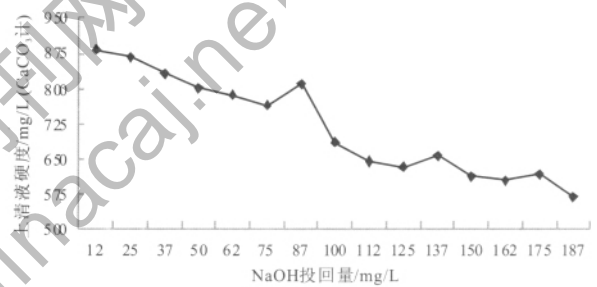


图3 氢氧化钠投加量和硬度的去除效果

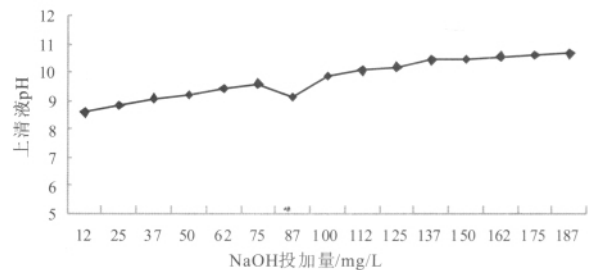
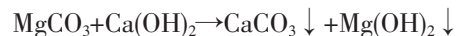
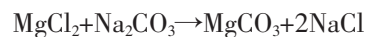
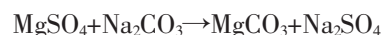
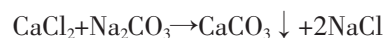
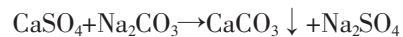


图4 氢氧化钠投加量与 pH 值的关系

2.4 石灰-碳酸钠联合软化试验

向水中同时投加石灰和苏打(Na₂CO₃)，石灰降低水的碳酸盐硬度，苏打(Na₂CO₃)降低水的非碳酸盐硬度。反应式如下：



试验同时投加 125 mg/L 的氢氧化钙和 750

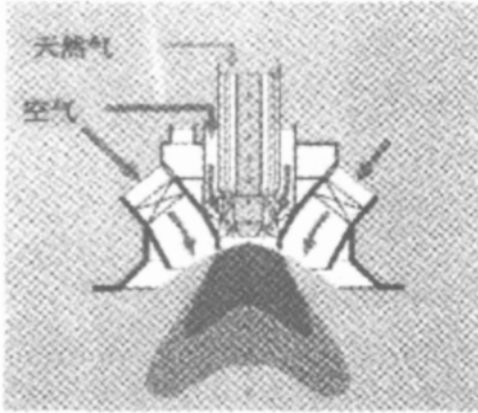


图 4 扩散模式燃烧示意图

图 4)。天然气由扩散燃烧器气体燃料进口供入环形空间,进入扩散气体燃料燃烧器,再经由轴向旋流器与燃烧空气混合,在燃烧区形成稳定的扩散火焰。

启动时,使用点火器内火花塞产生的点火气体火炬来点燃扩散气体燃烧器主火焰。在高负荷工况下,大部分一次空气由对角旋流器空气进口进入对角旋流器,在此进行旋流后再通过对角旋流器管道馈送至燃烧区。剩余部分由轴向旋流器空气进口进入轴向旋流器。2个旋流器的旋流方向相同。

在高负荷工况下,气体燃料以预混模式燃烧(见图 5)。由预混合气体燃料进口进入的天然气流经过预混合气体燃料分配器,再通过对角旋流器叶片入口端的小孔进入旋流器流道,与燃烧空气预先混合形成均相的可燃混合气体^[5]。混合气体经由对

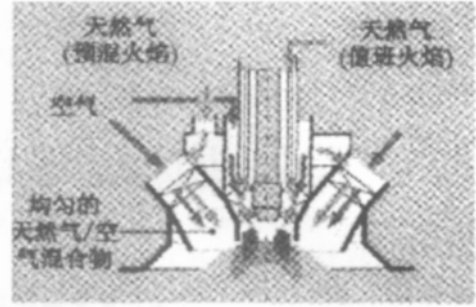


图 5 预混模式燃烧

角旋流器出口馈送至燃烧区燃烧。

装有值班气体燃料燃烧器以稳定预混合可燃气体燃烧。值班气体燃料在气体燃料燃烧器的出口形成以扩散方式燃烧的值班火焰。

5 结论

我们只有采用先进的燃烧技术,从燃烧方面入手,改进燃烧方式,从根本上减少 NO_x 的排放,才能最终实现人类与环境的和谐发展。

参考文献

- [1]杨顺虎.燃气-蒸气联合循环发电设备及运行[M].北京:中国电力出版社,2003.
- [2]翁史烈.燃气轮机[M].北京:机械工业出版社,1989.
- [3]林汝谋,金红光.燃气轮机发电动力装置及应用[M].北京:中国电力出版社,2004.
- [4]姚秀平.燃气轮机及其联合循环发电[M].北京:中国电力出版社,2004.
- [5]祁海鹰,李宇红.干式低 NO_x 燃烧室的结构特点与发展展望[J].燃气轮机发电技术,2004,10(6):56-57.

(上接第 32 页)

mg/L 碳酸钠,反应沉淀后上清液硬度为 42 mg/L,硬度去除率达到 95.4%,根据处理程度与要求,可以适当调节两种软化剂的投加量配比。

3 结论

(1)软化剂单投和联合投加均对硬度有一定去除效果,水质浊度均有不同程度的升高,该方法对硫酸根等盐类指标没有去除效果;

(2)在最优加药量下,单独采用石灰软化剂硬度去除率为 24.8%,单独采用碳酸钠软化剂,硬度去除率为 71.5%,采用石灰-碳酸钠联合软化法,硬度去除率达 95.4%;

(3)氢氧化钠软化试验表明该矿井水 pH 接

近其临界值 9.13,水质较稳定,不易析出碳酸钙沉淀,各种药剂软化后都存在 pH 值上升现象,处理后均需投加酸调节 pH 值为中性。

参考文献

- [1]张爱丽,周集体,董健.高硬度低碱度深井水药剂软化预处理方法比较[J].工业水处理,2005,25(5):74-76.
- [2]国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社.2002.103-300.
- [3]陈良才,魏宏斌等.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):49-55.
- [4]乔庆云.石灰软化地下水处理工程应用研究[J].扬州大学学报(自然科学版),2003,6(4):74-77.