

试验研究

矿井水软化处理作热水锅炉给水的试验研究

张克兵¹, 郑彭生², 高杰²

(1.淮南矿业(集团)有限责任公司资环部,安徽 淮南 232001; 2.煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

摘要:针对李嘴孜煤矿洁净矿井水中硬度含量较高的特点,分别采用苛性钠法及反渗透法对矿井水进行软化处理作热水锅炉给水,通过试验分析两种方法的软化效果及运行成本。结果表明:苛性钠最佳加药量为450 mg/L,出水总硬度由313 mg/L降至45 mg/L,去除率为85.6%;反渗透最佳操作压力为0.5MPa,出水总硬度降至2.57 mg/L,去除率为99.2%。苛性钠和反渗透两种方法都可以使出水满足热水锅炉给水水质(GB/T1576-2008)要求,但苛性钠法比反渗透法吨水运行成本低0.61元,具有明显优势。

关键词:矿井水;硬度;苛性钠;反渗透;锅炉用水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)04-0026-04

EXPERIMENTAL STUDY ON THE SOFTENING TREATMENT OF MINE WATER AS HOT-WATER BOILER FEED WATER

ZHANG Ke-bing¹, ZHENG Peng-sheng², GAO Jie²

(1. Resources and Environment Department of Huainan Coal Mining Group Corporation Ltd, Huainan Anhui 232001, China; 2. CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou Zhejiang 311201, China)

Abstract: Aimed to the characteristics of clean mine water with high hardness of Lizuizi colliery, the methods of dosing caustic soda and reverse osmosis were used to treat mine water as hot-water boiler feed water. The softening effects and running costs of the two methods were analyzed. The results show that the total hardness was reduced from 313 mg/L to 45mg/L with removal rate of 85.6% at the optimal dosage of 450mg/L caustic soda, while the total hardness of RO water was 2.57mg/L with removal rate of 99.2% at the optimal operating pressure of 0.5MPa. Both the two methods can get the effluent to the requirements for hot-water boiler feed water with the treatment outside the boiler (GB/T1576-2008), but the method of dosing caustic soda is more preponderant than reverse osmosis in running cost with a lower cost of 0.61 yuan per ton.

Key Words: Mine water; Hardness; caustic soda; Reverse osmosis; Boiler feed water

矿井水是矿井开采过程中产生的地下涌水,

按水质特点可分为洁净矿井水、含悬浮物矿井水、高矿化度矿井水及酸性矿井水^[1]。洁净矿井水基本符合国家生活饮用水的水质标准,这类矿井水经消毒后可作为煤矿职工生活用水^[2]。将矿井水处理

后回用作生产、生活用水已成为解决矿区水资源短缺问题的主要手段,矿井水一般产生量较大,如果仅仅将洁净矿井水回用作生活用水,则意味着大量剩余的洁净矿井水因无法得到有效储存而必须排放,造成水资源的极大浪费。另一方面,未经软化处理的矿井水一般硬度较高,无法满足锅炉用水水质要求,这在很大程度上限制了洁净矿井水的利用率和回用范围。

药剂软化技术常用于饮用水的软化处理,其中尤以石灰软化法最为常见,石灰软化法运行成本低,但出水水质不稳定,操作复杂,石灰投加过程中产生大量粉尘^[3-5]。反渗透已广泛应用于海水淡化、饮用水制备、工业废水再生处理等领域,可有效去除水中硬度、碱度及TDS,但设备投资及运行成本较高^[6]。在药剂软化处理技术方面,苛性钠软化法操作简单,药剂易于投加,软化效果有待进一步研究;洁净矿井水水质比较稳定,浊度较低,可作为反渗透的水源。针对洁净矿井水的水质特点,选取苛性钠及反渗透进行软化试验,对两种工艺处理效果的研究可作为类似洁净矿井水软化处理方法的选择依据。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

试验用水取自淮南矿区李嘴孜煤矿矿井水处理站的集水池,矿井水在井下水仓汇集后经管路输送进入该集水池,具体水质情况见表1。

表1 进水水质

电导率/ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	TDS	浊度/NTU	pH	总硬度	钙硬度	总碱度	SO_4^{2-}	Cl^-
1128-1468	728-791	1.41-1.96	7.8-7.9	302-341	212-247	403-487	158-174	62-73

注:单位除注明外,均为 mg/L ;硬度和碱度以 CaCO_3 计

从表1可以看出,李嘴孜煤矿矿井水属洁净矿井水范畴,经消毒处理后可作为矿区职工生活用水,但水中硬度超出了《工业锅炉水质》(GB/T1576-2008)锅外水处理的热水锅炉给水水质总硬度 $\leq 60 \text{ mg}/\text{L}$ 的要求,硬度超标问题在一定程度上限制了该矿井水的利用。另外,总硬度 $<$ 总碱度,该矿井水硬度为暂时硬度。

1.2 试验装置及方法

药剂软化试验采用ZR4-6六联搅拌机,通过静态烧杯试验考察苛性钠的软化效果,分析加药量对总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、电导率、pH、碱度的影响。

向各烧杯分别加入原水1000 mL,分别投加不同剂量的苛性钠(分析纯),以120 r/min的转速搅拌1 min,再以40 r/min的转速搅拌15 min,静置沉淀15 min后打开取水样阀门排出上清液,通过 $45 \mu\text{m}$ 滤纸过滤,测试过滤液的各项水质指标。

反渗透试验采用超滤-反渗透试验装置,原水经超滤(UF)预处理后进入中间水箱,滤过液经增压泵进入反渗透(RO)装置,在装置运行过程中测试RO产水的各项水质指标。UF可有效截留原水中的悬浮物、胶体和细菌,有效减少RO的污堵,该装置所采用的UF膜截留分子量为6000~10000 Dalton,RO膜为美国陶氏公司生产的聚酰胺复合膜BW30-4040,有效膜面积为 7.6 m^2 。

总硬度、钙硬度测定采用EDTA滴定法,pH测定采用玻璃电极法,碱度测定采用酸碱指示剂法,电导率测定采用便携式电导率仪。

2 结果分析

2.1 药剂软化结果分析

苛性钠投加量对碱度及pH的影响如图1所示。

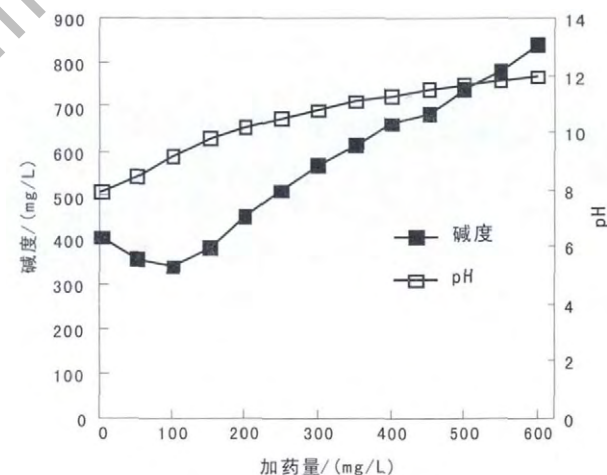


图1 加药量对碱度、pH的影响

苛性钠为碱性药剂,随着加药量的提高,pH持续上升;当加药量 $>100 \text{ mg}/\text{L}$ 后,加药量的提高导致碱度呈显著的线性上升趋势,对碱度的去除为负效应。当加药量 $>350 \text{ mg}/\text{L}$ 后,pH >11 ,pH不满足锅外水处理的热水锅炉给水pH=7~11的要求。

苛性钠投加量对硬度去除效果的影响如图2所示。

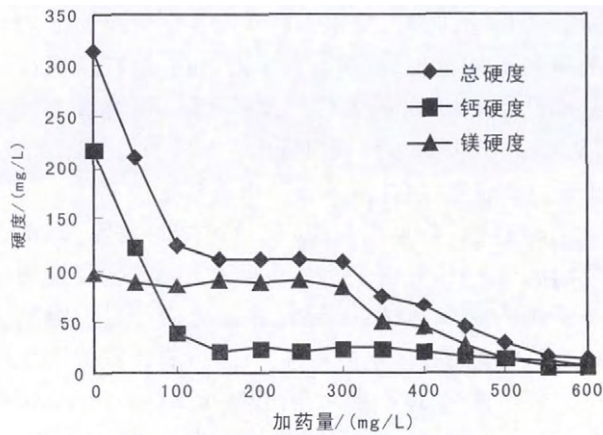


图2 加药量对硬度去除效果的影响

由图2可以看出,在加药量<150 mg/L的情况下,随着加药量的提高,钙硬度下降趋势显著,加药量>150 mg/L后,继续提高加药量对钙硬度的去除无明显影响;在加药量>250 mg/L的情况下,镁硬度随加药量的提高而下降。结合加药量对pH的影响不难理解:投加苛性钠后,水中首先形成CaCO₃及MgCO₃,钙硬度因产生CaCO₃沉淀得到去除,而MgCO₃溶解度较大,镁硬度去除量很小,但当pH>11后,可生成稳定的Mg(OH)₂沉淀,镁硬度得以有效去除。当加药量为600 mg/L时,总硬度降至14 mg/L。加药量在450~600mg/L范围内,总硬度可降至45 mg/L(以CaCO₃计)以下,达到《工业锅炉水质》(GB/T1576-2008)中锅外水处理的热热水锅炉给水总硬度≤60 mg/L的要求。苛性钠最佳加药量为450 mg/L,出水总硬度为45 mg/L, pH=11.49,为满足热水锅炉给水对pH≤11的要求,可考虑投加硫酸将pH下调至10,所需要投加浓硫酸(98%)的量为4.84×10⁻³mg/m³。

投加苛性钠对电导率的影响如图3所示。

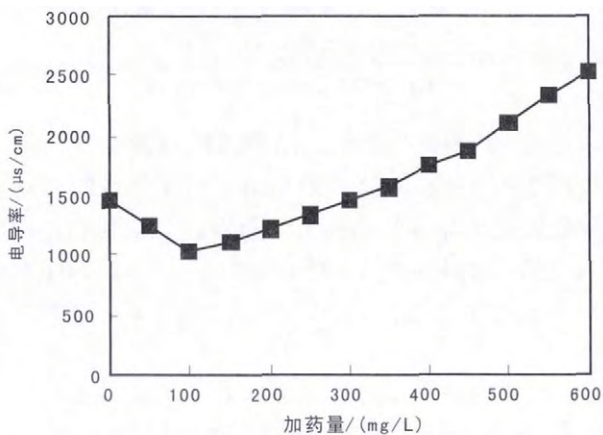


图3 加药量对电导率的影响

苛性钠的投加会不断引入Na⁺,当Na⁺增加的电导率超过钙硬度去除所减少的电导率后,电导率随加药量呈线性上升趋势。

2.2 反渗透产水水质分析

矿井水进水流量875 L/h,电导率1128 μS/cm,水温18.3℃,浓水侧操作压力0.5 MPa,RO产水水质见表2。

表2 RO产水水质

指标	产水水质	去除率/%
总硬度/(mg/L)	2.57	99.2
总碱度/(mg/L)	6.5	98.4
TDS/(mg/L)	15.4	97.9
电导率/(μS/cm)	17.4	98.5
pH	6.13	

RO浓水侧操作压力对产水硬度及pH的影响如图4所示。

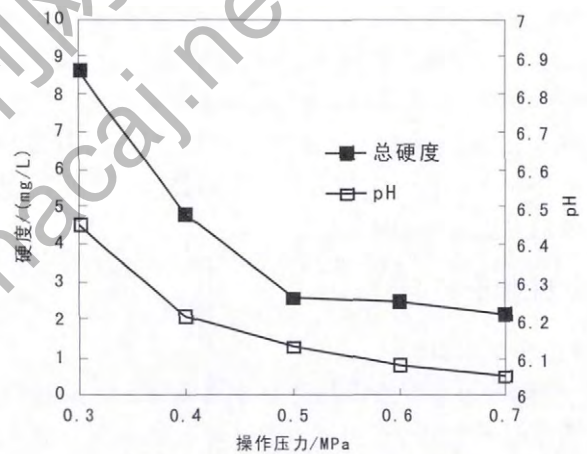


图4 RO操作压力对总硬度、pH的影响

由图4可以看出,在较宽的操作压力范围内,产水总硬度都在8.7 mg/L以下,硬度去除率在97.2%以上,当操作压力≥0.5 MPa后,产水总硬度变化很小。随着操作压力的提高,pH呈下降趋势,RO对总硬度、总碱度、TDS都有很高的去除率,但产水偏酸性,不满足锅外水处理的热热水锅炉给水pH=7~11的要求。回用前需适当加碱将pH上调至7以上,可考虑投加苛性钠将pH上调至8,在操作压力为0.5 MPa的运行工况下,需要投加苛性钠29.25 mg/m³。

2.3 运行成本分析

苛性钠软化技术运行成本以苛性钠药剂费用为主,运行电费0.048元/t,苛性钠药剂费用1.26元/t,浓硫酸(下调pH用)药剂费用4.36×10⁻⁹元/t,运行成本总计1.31元/t。反渗透技术所采用的UF-

RO 工艺运行成本以电费为主,运行电费 1.28 元/t,阻垢剂、杀菌剂、苛性钠(上调 pH 用)、膜清洗剂费用 0.39 元/t,易损部件费用 0.25 元/t,运行成本总计 1.92 元/t。在运行成本上,苛性钠软化法较反渗透具有明显优势。

3 结论

(1) 苛性钠加药量在 450~600 mg/L 范围内,总硬度可降至 45 mg/L(以 CaCO_3 计)以下,达到锅外水处理的热热水锅炉给水总硬度 ≤ 60 mg/L(GB/T1576-2008)的要求;苛性钠最佳加药量为 450 mg/L,出水总硬度为 45 mg/L, pH=11.49,为满足热水锅炉给水对 pH ≤ 11 的要求,可考虑投加硫酸将 pH 下调至 10,需要投加浓硫酸(98%) 4.84×10^{-3} mg/m³。

(2) 反渗透对总硬度、总碱度、TDS 都有很高的去除率,但产水偏酸性,不满足锅外水处理的热热水锅炉给水 pH=7~11 的要求。可考虑投加苛性钠

(上接第 25 页)

质,降低了后续处理工艺的负荷,同时降低了矿井废水的外排量,每年约回收煤泥 144 t,折合标煤约 80 t,回收后用于锅炉掺烧,具有较高的社会效益和经济效益。而给水除盐采用膜分离技术,与传统工艺相比,有以下几点创新:对杂质的去除效率高,产水水质大大好于传统方法;彻底消除或者大大减少化学药剂的使用,避免二次污染;系统易于自动化,可靠性高;占地面积要求小。

经过计算处理 1 t 矿井废水的成本约为 0.266 元,若使用自来水作为水源,按照目前自来水市场价 2 元/t 计算,全厂用水量按照正常生产时 1 600 m³/h 计算,每年用水费用为 2 534 万元人民币。若

(上接第 33 页)

参考文献

- [1] 许光泉,桂和荣. 矿井大型放水试验及意义 [J]. 地下水, 2002, 24(4): 200~201.
- [2] 周如禄,高亮,郭中权,等. 煤矿矿井水井下直接处理及循环利用[J]. 中国给水排水, 2013, 29(4): 71~79.
- [3] 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.
- [4] Craig C, Hustwit, Terry E. Ackman, et al. The role of oxygen

将 pH 上调至 8,在操作压力为 0.5 MPa 的运行工况下,需要投加苛性钠 29.25 mg/m³。

(3) 苛性钠软化技术运行成本为 1.31 元/t。反渗透技术运行成本为 1.92 元/t,在运行成本上,苛性钠软化技术较反渗透技术具有明显优势。

参考文献

- [1] 郭中权,王守龙,朱留生. 煤矿矿井水处理利用实用技术[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(7): 3~5.
- [2] 冯启言,王华,李向东,等. 华东地区矿井水的水质特征与资源化技术[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(2): 193~196.
- [3] 黄明珠,董燕珊,苏锡波,等. 石灰软化法处理地下水硬度试验研究[J]. 给水排水, 2012, 38(3): 26~29.
- [4] 陈良才,魏宏斌,李少林,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): 49~51.
- [5] 潘海祥,陈士军. 石灰在自来水厂中的应用状况分析[J]. 中国给水排水, 2007, 23(13): 15~17.
- [6] 尹晓峰,金玉涛,王少波. 反渗透技术在电厂锅炉水处理中的工程应用[J]. 水处理技术, 2011, 37(3): 126~128.

对矿井废水处理回用,全厂用水量按照正常生产时 1600 m³/h 计算,每年用水费用为 337 万元人民币。因此,使用矿井涌水作水源进行净化处理每年可节约 2 197 万元人民币。对矿井废水通过膜技术进行处理回用,使用矿井作为水源精制除盐水每吨成本可节约 1.637 元人民币,按照设计全厂每年有 1742 400 t 除盐水量,减去净化工段成本消耗,使用矿井水作水源精制除盐水每年可节约 192 万元人民币。不仅可以解决矿井废水大量排放污染环境的问题,而且还能通过对废水回用达到节约水资源的目的,无论在经济、环境保护、工农业可持续发展都有非常重要的意义。

transfer in acid mine drainage (AMD) treatment [J]. Water Environment Research, 1992, 64(6): 817~823.

- [5] 贾国东,钟佐燊. 铁的环境地球化学综述 [J]. 环境科学进展, 1998, 7(5): 74~84.
- [6] 李继震. 接触氧化除铁除锰机理的探讨 [J]. 中国给水排水, 2010, 26(18): 6~8.
- [7] Li Yuan-liang, J. Andrew, McNabb, et al. Kinetics of Fe () oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter [J]. Environment Science technology, 1993, 27(9): 1864~1870.