

试验研究

# 石灰法软化处理矿井水试验研究

张克兵<sup>1</sup>, 高杰<sup>2</sup>, 郑彭生<sup>2</sup>

(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:**针对新庄孜煤矿矿井水呈负硬度的水质特征,开展了石灰法软化处理试验研究,考察了石灰法对矿井水中总硬度的去除效果,并分析了投加消石灰后对出水总碱度、pH 以及电导率的影响。结果表明,当消石灰投加量为 150mg.L<sup>-1</sup>时,出水总硬度由 260 mg.L<sup>-1</sup> 降至 144 mg.L<sup>-1</sup>,去除率为 44.6%,出水经煮沸后无明显沉淀物,满足矿井水回用需求;投加消石灰后,出水总碱度逐渐降低,出水 pH 一直升高,出水电导率先下降后升高。石灰法的药耗成本经估算为 0.214 元/m<sup>3</sup>,可作为新庄孜煤矿矿井水软化处理的优选工艺。

**关键词:**矿井水;硬度;消石灰;软化处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)01-0024-03

## EXPERIMENTAL STUDY ON THE TREATMENT OF COAL MINE WASTEWATER WITH LIME SOFTENING PROCESS

ZHANG Ke-bing<sup>1</sup>, GAO Jie<sup>2</sup>, ZHENG Peng-sheng<sup>2</sup>

(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:**According to the negative hardness characteristics of Xinzhuanzi Coal Mine drainage, the lime softening experiment was carried out to inspect the variation characteristics of total hardness, total alkalinity, pH and conductivity. The results showed that the total hardness of effluent was reduced from 260mg.L<sup>-1</sup> to 144 mg.L<sup>-1</sup> with its removal rate of 44.6% at the optimal dosage 150mg.L<sup>-1</sup>. No sediment was formed when the effluent boiled. This condition can meet the reuse requirements of coal mine wastewater. The total alkalinity was gradually reduced by lime dosing, while the pH always rose, the conductivity fell first and then rose. The medicament cost of lime softening process was estimated to be 0.214 Yuan/m<sup>3</sup>. In summary, lime softening should be preferred for treating coal mine drainage of Xinzhuanzi Coal Mine.

**Key words:**Coal mine wastewater; Hardness; Slaked lime; Softening

淮南矿业(集团)有限责任公司新庄孜煤矿在 2007 年建有 1 座处理能力为 10 000 m<sup>3</sup>/d 的矿井水净化处理设施,采用的是“预沉调节+高效澄清+多介质过滤”相结合的净化处理工艺,出水主

要用作井下防尘、设备冷却及职工洗浴用水。一直以来,矿井水处理后水质良好,出水指标绝大多数满足《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006),但矿井水在回用作职工洗浴用水时发现,由于水中碳酸盐硬度及总碱度稍高,呈负硬度的水质特征,一些供水管道、阀门、喷嘴及水箱器具等常发生结垢及腐蚀现象,给煤矿生产和生活带来许多不

收稿日期:2014-11-03

第一作者简介:张克兵(1964-),男,工学硕士,高级工程师,主要研究方向为矿区生态环境治理。

便和危害,影响了矿井水的回用途径及整体复用率<sup>[1,2]</sup>。目前,新庄孜煤矿职工洗浴用水已被自来水所取代。

水中硬度的去除方法主要有药剂软化法、离子交换法及膜分离法,其中药剂软化法因具有操作简单、运行成本低廉等特点,应用最为广泛<sup>[3,4]</sup>。根据新庄孜煤矿矿井水呈负硬度的水质特点<sup>[5]</sup>,通常选择石灰-石膏法进行软化处理较有针对性,但选择两种药剂软化处理操作复杂,占地面积大,药剂成本高,不符合新庄孜煤矿的实情。本文采用单纯的石灰法进行软化处理试验研究,考察了石灰法对矿井水中总硬度的去除效果及对出水总碱度、电导率、pH的影响,并进行了经济成本分析,为石灰法在负硬度矿井水中的软化处理应用提供技术选择依据。

## 1 试验装置与方法

### 1.1 试验水质

试验用水取自新庄孜煤矿矿井水处理站总进水口,矿井水原水水质如表1所示。

表1 试验用矿井水主要水质指标

浊度/ NTU	总硬度/ (mg/L)	总碱度/ (mg/L)	溶解性总 固体/(mg/L)	电导率/ (us/cm)	钙硬度/ (mg/L)	镁硬度/ (mg/L)	pH
96.5~510	256.5~278.5	455.6~531.5	974~1040	1215~1510	125.6~143.4	130.1~141	8.32~8.38

注:表中所有硬度及碱度均以CaCO<sub>3</sub>计。

### 1.2 试验仪器及试剂

ZR4-6型智能混凝试验搅拌机(深圳中润),JA5003系列电子天平(上海良平),DDBJ-350系列型便携式电导率仪(上海雷磁),PHS-3C型pH计(上海雷磁)。

试验中的消石灰和盐酸均采用分析纯。

### 1.3 试验方法

以新庄孜煤矿矿井水处理站多介质滤池出水为试验水样,按50 mg/L梯度分别投加消石灰溶液,启动六联混凝试验搅拌机,以300 r/min快速搅拌1 min,100 r/min中速搅拌5 min,70 r/min慢速搅拌25 min。搅拌完成后开始静置沉淀30 min,将上清液用45 μm定性中速滤纸过滤,对滤后水进行相关指标的测定,然后视滤后水pH状况再投加盐酸进行回调处理。试验将滤后水加热至沸腾,当出水无明显沉淀物产生,即认为出水硬度值满足矿井水回用需求。

## 2 结果与讨论

### 2.1 投加消石灰前后出水硬度的变化

试验水样经测总硬度为260 mg/L,钙硬度为128 mg/L,镁硬度为132 mg/L,投加消石灰前后,出水总硬度及钙、镁硬度的变化如图1及图2所示。

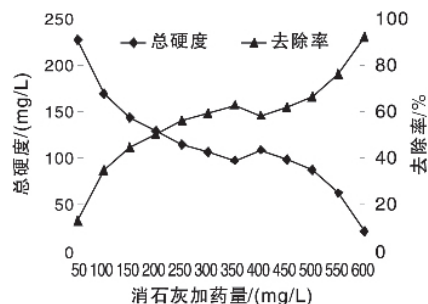


图1 投加消石灰前后出水总硬度的变化

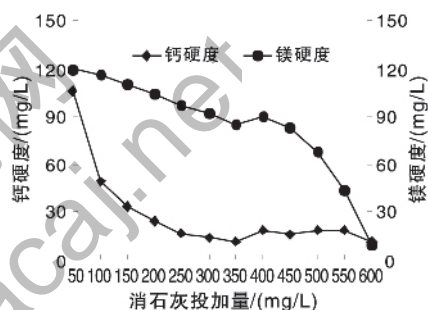


图2 投加消石灰前后出水钙、镁硬度的变化

由图1得知,石灰法对新庄孜煤矿矿井水中硬度的去除效果明显,消石灰投加量为100 mg/L时,出水硬度为169 mg/L,去除率为35%;继续增加消石灰投加量至150 mg/L,出水硬度为144 mg/L,去除率为44.6%;消石灰投加量为600 mg/L时,出水硬度取得最低值21 mg/L,此时的总硬度去除率高达91.9%。

试验中消石灰投加量在350~450 mg/L时出水总硬度略有波动,分析认为是消石灰投加量在350 mg/L时,水中的碳酸盐钙硬度已经基本去除,继续增加消石灰的投加量会增加水中的钙硬度,导致总硬度升高,随后水中的Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>与消石灰反应生成不易沉淀的MgCO<sub>3</sub>,再与消石灰反应生成易于沉淀的Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀物,使镁硬度及总硬度得以去除<sup>[6]</sup>。

图2表明,出水镁硬度基本随消石灰投加量的增加而降低,而钙硬度则随着消石灰投加量的增加呈先降低后升高的趋势,这是因为当消石灰投加量达到350 mg/L时,水中的钙硬度基本被去除干净,钙硬度达到最低值12 mg/L,此后投加消石灰反而使水中的钙硬度升高。虽然消石灰投加量超过350 mg/L时,出水中的钙硬度升高,但镁

硬度一直在降低,总硬度始终呈降低趋势。

试验对不同消石灰投加量下的出水进行煮沸,发现消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水基本无明显沉淀物,满足矿井水回用时对总硬度的需求,能有效缓解矿井水在回用于洗浴用水过程中,供水管道、阀门、喷嘴及水箱器具等发生的结垢及腐蚀现象。消石灰不同投加量下出水煮沸后的感官结果如表 2 所示。

表 2 不同消石灰投加量下出水煮沸后的感官

消石灰投加量/(mg/L)	煮沸后感官	消石灰投加量/(mg/L)	煮沸后感官
50	白色沉淀物	350	无
100	少量漂浮物	400	无
150	基本无	450	无
200	无	500	无
250	无	550	无
300	无	600	无

### 2.2 投加消石灰前后出水总碱度的变化

试验水样经测总碱度为 509 mg/L,均为甲基橙碱度,投加消石灰前后,出水总碱度的变化如图 3 所示。

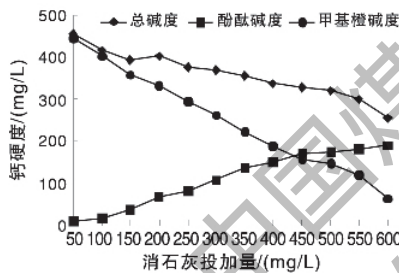


图 3 投加消石灰前后出水总碱度的变化

从图 3 中可以看出,消石灰对新庄孜煤矿矿井水中的碱度有明显的去除效果,碱度的去除率随着消石灰投加量的增大而变高,呈现正作用。当消石灰的投加量为 150 mg/L 时,出水总碱度降至 393 mg/L,去除率为 22.8%;当消石灰的投加量为 600 mg/L 时,出水总碱度降至最低值 254 mg/L,去除率接近 50%。

消石灰之所以能够去除矿井水的总碱度,是由新庄孜煤矿矿井水的水质特点及消石灰的软化机理所决定。向水中投加消石灰后,消石灰先与水中的 CO<sub>2</sub> 反应完全生成 CaCO<sub>3</sub> 沉淀,再与水中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>反应生成 CaCO<sub>3</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 沉淀物,最终使水中的硬度和碱度得到有效降低。

### 2.3 投加消石灰前后出水 pH 的变化

试验水样 pH 经测为 8.25,投加消石灰前后,出水 pH 的变化如图 4 所示。

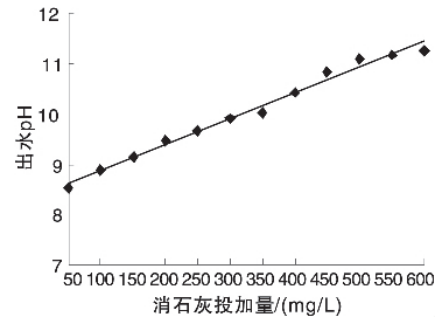


图 4 投加消石灰前后 pH 的变化

由图 4 得知,由于石灰溶液呈碱性,投加后使出水 pH 明显升高,且 pH 随着消石灰投加量的增加而变高,呈现明显的副作用。当消石灰投加量为 0~600 mg/L 时,出水 pH 为 8.52~11.25。试验中消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水 pH 为 9.13。

综合考虑锅炉及洗浴用水对 pH 值需求,试验确定出水 pH 控制为 8.00,对出水进行 pH 值回调。试验采用盐酸(36%分析纯)的方法进行 pH 回调,盐酸的投加量如表 3 所示。

表 3 出水 pH 回调至 8.00 时盐酸用量

回调前 pH	盐酸回调用量/(mg/L)	回调前 pH	盐酸回调用量/(mg/L)
8.52	11.3	10.03	68.5
8.87	18.4	10.42	85.8
9.13	26.5	10.83	115.2
9.47	32.5	11.1	153
9.67	39.2	11.18	196.5
9.91	48.1	11.25	249.6

从表 3 中可以看出,当出水 pH 为 8.52~11.25 时,用盐酸将其回调至 pH8.00 时盐酸投加量为 11.3~249.6 mg/L,出水 pH 值越高,回调盐酸用量越大。当出水 pH 由 9.13 回调至 8.00 时,盐酸投加量为 26.5 mg/L。

### 2.4 投加消石灰前后出水电导率的变化

试验水样电导率经测为 1 420us/cm,投加消石灰前后,出水电导率变化如图 5 所示。

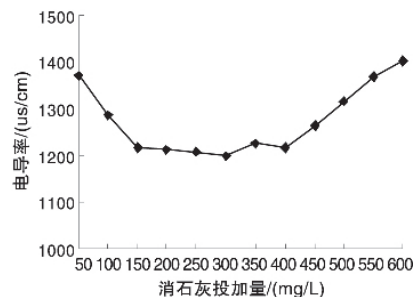


图 5 投加消石灰前后出水电导率的变化

从图 5 中可以看出,随着消石灰投加量的逐

(下转第 58 页)

重点监管危险化工工艺,水污染物产生节点多,污水排放量大,废水中污染物含量高、成分复杂、水质波动大、水温偏高、含有毒性、有机污染重、难生物降解物质多等特点。因此,在环境影响评价中应全面、系统的分析工艺流程,特别要关注原料的性状、使用和贮存情况以及非正常工况排污,并进行物料平衡和水平衡,准确的确定废水及其污染物产生节点和排放规律,制定适宜的废水处理方案,保证污染物长期稳定达标排放。

## 参考文献

(上接第 26 页)

渐增加,出水电导率呈先降低后升高的趋势。消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水电导率降为 1218 us/cm;消石灰投加量达到 300 mg/L 时,电导率降至最低值 1 200 us/cm;继续增加消石灰的投加量,电导率又呈上升趋势,并在消石灰投加量为 600 mg/L 时达到最高值 1 402 us/cm。分析认为是投加消石灰后,消石灰会先与水中的  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  及游离  $\text{CO}_2$  等反应生成  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀物及  $\text{H}_2\text{O}$ ,水中的钙、镁离子得以去除而使出水电导率降低;继续增加消石灰的投加量后,水中的钙离子基本去除完毕,电导率在钙离子的不断投入及镁离子的逐渐去除相互叠加作用下呈不稳定趋势,当消石灰投加量超过 400 mg/L 时,水中镁离子的去除不足以抵消钙离子的投加,电导率又呈上升趋势,并越来越大。

## 3 经济成本分析

消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水经煮沸后无明显沉淀物,以此投加量为计算基准,对石灰法进行药耗成本分析,经估算,石灰法的药耗成本为 0.214 元/ $\text{m}^3$ ,见表 4。

表 4 石灰法药耗成本分析

药剂	药耗/(mg/L)	单价/(元/kg)	成本/(元/ $\text{m}^3$ )
消石灰	176	0.9	0.158
盐酸	31.8	1.75	0.056
合计			0.214

注:表中的消石灰采用工业级,质量分数为 85%,200 目;盐酸采用工业级,质量为浓度 30%。

- [1]钱佰章.精对苯二甲酸的技术进展及市场分析[J].聚酯工业,2012,25(1):11-16.
- [2]何小娟,李旭东,包建平.精对苯二甲酸废水处理技术及优化[J].化工环保,2005,25(2):110-112.
- [3]刘志英,等.精对苯二甲酸废水处理技术及其展望[J].工业水处理,2007,27(5):14-16.
- [4]杨胜,刘国荣.国内精对苯二甲酸化工废水处理技术[J].化工装备技术,2008,29(5):24-27.
- [5]朱辉.以仪征化纤 PTA 废水项目为例讨论 PTA 废水的处理[J].广东化工,2009,36(8):148-150.
- [6]郭超恒.精对苯二甲酸(PTA)生产装置污染防治措施分析[J].黑龙江环境通报,2007,31(3):38-39,60.

## 4 结论

(1)石灰法对新庄孜煤矿矿井水中的硬度去除效果明显,消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水总硬度由 260 mg/L 降为 144 mg/L,去除率达 44.6%,出水经煮沸后无明显沉淀物,能够有效缓解矿井水在回用于洗浴用水过程中,供水管道、阀门、喷嘴及水箱器具等发生的结垢及腐蚀现象。

(2)石灰法在去除硬度的同时,对出水总硬度、pH 及电导率有明显影响,并呈现不同的作用。出水总硬度随着消石灰投加量的增加而降低,起正作用;出水 pH 随着消石灰投加量的增加而升高,起副作用;出水电导率随着消石灰投加量的增加先降低后升高,由正作用逐渐变为副作用,但在消石灰投加量为 150 mg/L 时呈正作用。

(3)石灰法软化处理新庄孜煤矿的药耗成本经估算为 0.214 元/ $\text{m}^3$ ,经济优势明显,可作为新庄孜煤矿矿井水软化的优选工艺。

## 参考文献

- [1]高亮.我国煤矿矿井水处理技术现状及其发展趋势[J].煤炭科学技术,2007,35(9):1-5.
- [2]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.
- [3]肖艳,周如禄,郭中权.石灰法降低矿井水硬度设备的研制与应用[J].煤炭科学技术,2009,37(8):1-3.
- [4]王更国,徐伟志,刘山彪,等.韶钢生活水厂投加 NaOH 替代石灰工艺的技术改造[J].中国给水排水,2007,23(18):24-27.
- [5]华东建筑设计研究院有限公司.给水排水设计手册第 4 册:工业给水处理(第二版).北京:中国建筑工业出版社,2002.
- [6]许保玖.给水处理理论[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.