

# 煤矿酸性矿井水处理方法研究

郭娟

(徐州矿务集团环境保护处, 江苏 徐州 221006)

**摘要:**某些煤炭资源的开采不可避免地将伴随着含铁、锰酸性矿井水的外排。论述了含铁、锰酸性矿井水的形成机制,对中和法、人工湿地法、微生物法等几种酸性矿井水处理工艺进行比选,提出了适宜以中和法为主体对煤矿酸性矿井水进行处置,并对石灰石中和法、石灰中和法、石灰石-石灰联合中和法处理酸性矿井水进行了分析研究。

**关键词:**酸性矿井水;铁锰;中和法

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2013)02-0039-04

## TREATMENT TECHNOLOGY RESEARCH ON ACID COAL MINE WATER

GUO Juan

(Xuzhou Minerals Group Co., Ltd environmental protection office, Xuzhou 221006, China)

**Abstract:** Some coal mining will be inevitably accompanied with acid mine water which contain iron ion and manganese ion. The formation mechanism of these acid mine water is discussed. Neutralizational process, Artificial wetland method and microbial method according to treatment technology are compared. It is suggest taking neutralizational process as the main treatment technology. Then we do relevant analysis and research on treating acid mine water, using the limestone neutralization, lime neutralization and limestone - lime joint neutralization processing.

**Keywords:** Acid mine water; Iron ion and manganese ion; Neutralizational process

煤炭是我国的主要能源,一般都含有约0.3%~5%的硫,主要以黄铁矿形式存在。煤炭资源开采过程中,地下水流经煤系地层时,由于硫在氧化环境中被氧化溶解于地下水中,使得水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量增高,成为地下水中的主要阴离子,阳离子主要为 $\text{H}^+$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等金属离子。

酸性矿井水主要指 $\text{pH}<6$ 的地下矿坑水,它分布很广泛,世界上的几个主要产煤国几乎都存在着严重的酸性矿井水问题<sup>[1]</sup>,在我国,酸性地下水约占50%以上。酸性矿井水会对矿业生产、生态

环境等造成严重危害,当酸性矿井水未经处理直接排出,进入地表水体以后,会造成水质恶化,严重影响人民的饮水安全。由于 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的作用使得水体中氧的消耗量显著增加,造成鱼类、浮游生物、藻类等大量死亡。低价铁、锰离子被氧化后生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 红褐色沉淀物和黑色的 $\text{MnO}_2$ ,使得水体底部以及两岸呈现红色,破坏自然环境景观<sup>[2]</sup>。

### 1 含铁锰酸性矿井水的形成机制

铁在地球表面分布很广,它们都是难溶性的化合物。这些铁质大量的进入水中,一般通过以下几种途径:

(1)含碳酸的地下水溶解岩层中二价铁,当岩层中有碳酸亚铁存在时,碳酸亚铁在碳酸作用下

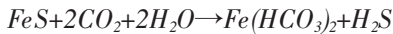
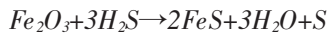
收稿日期:2012-10-28

作者简介:郭娟(1980-),女,江苏徐州人,2006年研究生毕业于江苏大学环境工程专业,硕士,现为徐州矿务集团有限公司环境保护处工程师,曾发表论文章多篇。

也能生成溶解于重碳酸亚铁。

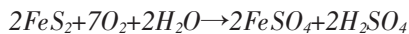


(2)三价铁的氧化物在还原条件下被还原而溶解于水,生成的硫化铁在碳酸作用下,又生成溶解于水的  $Fe(HCO_3)_2$ 。

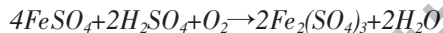


(3)有机物质对铁质的溶解作用。有些有机酸能将岩层中的三价铁还原成为二价铁而使之溶解于水中,还有一些有机物能和铁质生成复杂的有机铁而溶于水中。

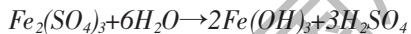
当煤层及其围岩中含有黄铁矿时,由于地下水中的氧化物的氧化作用,使得黄铁矿被氧化,具体过程如下:



黄铁矿在含氧气的地下水氧化为  $FeSO_4$  和  $H_2SO_4$ ,使矿井水含有大量的  $Fe^{2+}$ 并具有酸性,但是  $FeSO_4$  只是氧化过程中的中间产物,很不稳定,在酸性水中还要进一步氧化。



生成的  $Fe_2(SO_4)_3$  较  $FeSO_4$  稳定得多,但在弱酸性水中还要进一步氧化。



$Fe_2(SO_4)_3$  水解的结果生成  $H_2SO_4$ ,使水的 pH 进一步减少。新生成的  $Fe(OH)_3$  失水后,生成不溶于水的黄褐色褐铁矿沉淀,即所谓的“铁帽”。加上微生物细菌的作用,更加加快了黄铁矿的氧化速度。

许多资料中介绍,铁和锰同时存在于天然水中,含铁地下水因地区不同,或多或少含有一定量的锰,只是量的多少不同。在众多形态的锰化合物中,唯有二价锰盐和高锰酸盐是可溶的。高锰酸盐是一种强氧化剂,在通常情况下能被还原成不溶性的二氧化锰。锰的化学性质与铁相似,与铁相比,除非 pH 值上升到很高值,否则二价锰不易氧化成不溶性的四价锰。

## 2 酸性矿井水处理工艺的比选

酸性矿井水的处理工艺可以分为中和法、人工湿地法、微生物法等。

### 2.1 中和法

该工艺是利用酸碱中和反应的原理降低酸性

矿井水中  $H^+$  的浓度,将石灰(石灰石)加入调节池中,同时采用机械搅拌进行充分搅拌,经沉淀、过滤后,清水外排。该方法主要优点是工艺简单,操作方便,出水 pH 能达到 6~9,除铁效率较高。石灰(石灰石)的价钱便宜,且能降低矿井水中的  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  以及  $SO_4^{2-}$  的浓度,对设备的要求较为简单,对水质水量的适应能力强,操作方便,适用于处理酸性较强的矿井水。

### 2.2 人工湿地法

人工湿地法是 20 世纪就在国外得到广泛应用的一种酸性矿井水处理方法。其基本原理为:建造人工湿地单元,即简称一个个的不透水的塘,在其中填充各种砂石、土壤等介质,并种植有特定除污效果的水生植物。让酸性矿井水缓慢流过介质表面,或以渗流的形式,在介质中流动,穿过介质和植物的根系,在物理、化学、生物共同作用下,通过过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸收和微生物分解等来实现水质净化的生物处理技术。最后进行中和反应,中和水中的  $H^+$ 。

该工艺采用湿地作为基质的天然生物处理方法治理酸性矿井水,特点是工艺流程简单,处理设施相对较少,但占地面积较大。由于处理酸性水速度非常慢、停留时间长,一般要求 5~10 d,且对湿地的控制较困难,尤其在寒冷地区该方法仍有极大的局限性。并且要建设有处理能力的人工湿地需用土地量大,鉴于我国人多地少的国情,该技术的推广有诸多问题。

### 2.3 微生物法

微生物处理酸性矿井水是国外研究的热点之一,在我国尚处于实验室研究阶段,未得到广泛应用。微生物法是利用微生物——氧化亚铁硫杆菌在充分供氧的酸性条件下不断将亚铁氧化,并利用此反应产生的能量进行繁殖,从而达到去除铁的目的。然后通过投入石灰乳进行中和,再通过沉淀、过滤等方式,最终达到水处理的目的。

该方法简单易行,成本低廉,不仅容易回收铁元素,而且可以有效去除水中的 N、P 等营养物质,解决了二次污染问题,达到高效率低能耗的效果,在我国有广泛的发展前景。但是微生物对 pH、温度等条件要求较高,所以还需要进行更深入的研究。

### 2.4 其他方法

近年来,对酸性矿井水的处理有了更深入的

研究, 发现了许多新的处理方法, 主要有粉煤灰法、赤泥法处理等等。

(1) 粉煤灰法。粉煤灰是燃煤电厂排放的固体废弃物, 因其比表面积大, 含有一定的活性基团而具有很好的吸附性。根据资料, 粉煤灰能吸附有机污染物、悬浮固体(SS)、除臭脱色、去除重金属离子及其它有毒物质如  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、F、酚类等。同时, 粉煤灰中还含有一定量的碱性物质例如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等, 而且这些氧化物在水中易于溶解, 因而, 粉煤灰又具有中和酸的能力。鉴于粉煤灰的以上特点, 认为粉煤灰具备了处理煤矿酸性矿井水的基本理论条件。粉煤灰不仅可用于中和酸性水, 且对二价铁的去除率较好。通过系统的实验工作, 证明该方法是可行的。

(2) 赤泥法。赤泥是氧化铝生产过程中产生的废弃物, 赤泥为多孔框架结构, 比表面积较大, 主要化学成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 所含矿物成分复杂<sup>[3]</sup>。赤泥是通过物理吸附、表面络合吸附、离子交换和絮凝沉淀等作用去除酸性矿井水中的重金属离子。另外, 由于赤泥是一种固体废弃物, 把它用于酸性水的处理可以达到以废治废的效果。若此种方法应用于实际, 将会达到经济效益、社会效益、环境效益的有机统一。

## 2.5 处理工艺的选取

从经济方面看, 中和法处置所需石灰供货渠道广, 且价格便宜; 人工湿地法需建造人工湿地单元, 并种植有特定除污效果的水生植物等, 一次性资金投入较多; 微生物处理中微生物对 pH、温度等条件要求较高, 还有待进一步研究, 尚需较多研究资金投入。从可操作性方面看, 中和法处置工艺较为成熟, 目前国内大多数酸性矿井水的处置均采用此方法; 人工湿地法占地面积较大, 处理速度慢, 鉴于我国人多地少的国情, 该技术尚未得到广泛推广; 微生物处理酸性矿井水在我国尚处于实验室研究阶段, 未得到广泛应用。从处理工程建设周期方面看, 中和法处置工艺简单, 各反应池不拘泥于固定形式, 且药剂购买方便, 处理工程建设周期较短。针对煤矿酸性矿井水的处置, 适宜以中和法为主体进行处置。

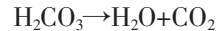
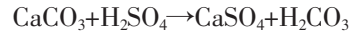
## 3 中和法处理酸性矿井水的分析研究

中和剂是各种碱性物质, 如石、石灰石、白云石、电石渣和烧碱等。其中苛性钠和纯烧碱价格大

高, 现已不用, 一般采用石灰石或者石灰作中和剂进行中和处理。

### 3.1 石灰石中和法

以石灰石为中和剂的处理工艺有石灰石滚筒中和法和升流式过滤中和法两种。其原理均是采用石灰石作中和剂与酸性水中硫酸进行中和反应, 产生微溶  $\text{CaSO}_4$ , 反应式为:



由于滤料处于不断滚动和摩擦状态, 不断产生新的反应表面, 使反应能够连续进行。

(1) 石灰石中和滚筒法。这是利用石灰石为中和剂, 酸性水在滚筒中被石灰石中和的一种处理方法。



图 1 石灰石中和滚筒法处理酸性矿井水工艺流程

如图 1 所示, 酸性矿井水首先经耐酸泵提升至地面调节池, 再经耐酸泵连续送入滚筒中, 酸性水在滚筒中与中和剂石灰石反应。为了保证石灰石与酸性水有较充足的接触反应时间和吹脱去除  $\text{CO}_2$ , 将滚筒出水送入曝气池, 使随矿井水带入的石灰石在反应池中与酸性水继续反应, 进一步提高酸性水的 pH 值并脱除  $\text{CO}_2$ , 然后进入沉淀池。为了去除悬浮物, 需要投加混凝剂。沉淀处理后出水可达标, 直接外排或回用于选煤用水等一些对水质要求较低的工业用水。

该法突出优点是对中和剂石灰石颗粒直径无严格要求, 设备比较简单, 操作管理方便, 处理费用低。其缺点是设备比较庞杂, 噪声大, 环境条件差, 二次污染严重, 产物与剩余石灰石粘杂在一起常造成排泥管堵塞。

(2) 石灰石升流膨胀过滤中和法。该法是以细小石灰石颗粒为滤料, 酸性水自滤池底部进入滤池, 在酸性水作用下, 石灰石滤料膨胀, 颗粒与颗粒之间相互摩擦, 石灰石与酸性水反应能够连续不断进行。

如图 2 所示, 矿井水由提升泵送至地面蓄水池, 再经过耐酸泵送至石灰石滤池底部, 酸性水自滤池底部上升过程与石灰石产生反应, 出水经平流式沉淀池沉淀后进入曝气池, 在压缩空气的作用下, 反应产物  $\text{H}_2\text{CO}_3$  彻底分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 使



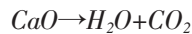
图2 石灰石升流膨胀过滤中和法处理矿井水工艺流程

酸性水的 pH 值进一步提高,最后经斜管沉淀池处理后排放。

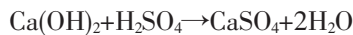
该法优点是操作简单,管理方便,工作环境良好,处理费用低。缺点主要是中和反应后的出水 pH 值往往达不到 6.0,对二价铁离子的去除率低,反应产物经常包裹在石灰石表面,造成石灰石颗粒失活,降低处理效果。

### 3.2 石灰中和法

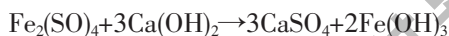
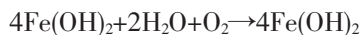
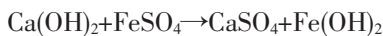
石灰的主要化学成分为 CaO,当用水调配成石灰乳时,则形成熟石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



熟石灰与酸性水中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应:



同时存在下列一些副反应:



工艺流程如图 3 所示,首先要将氧化钙含量为 67%~81%的石灰制成含活性氧化钙 5%~10%的石灰乳,然后加入到中和氧化池中,同时采用机械进行充分搅拌,经沉淀、过滤后,清水达到国家排放标准(pH 6.0~9.0)外排或者用于煤矿工业用水。废水中 Fe、Al 等一些有害的金属离子转化成稳定的溶解度很小的氢氧化物沉淀并被去除。

利用石灰为中和剂处理酸性水,是煤矿目前普遍采用的方法。其主要优点是工艺简单,操作简

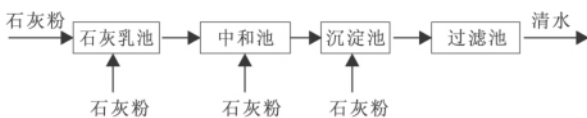


图3 石灰中和酸性矿井水工艺流程

便,出水 pH 值能达到排放标准,除铁效率比石灰石中和法高。但运转费用高,容易造成二次污染,而且出水 pH 值不稳定;当酸性水 SS 含量高时,悬浮物与石灰乳容易包裹在一起,形成较大颗粒固体沉淀于地底,不但降低石灰的利用率,而且容易造成反应池排泥管的堵塞。

### 3.3 石灰石-石灰联合中和法

石灰石中和处理法具有操作方便、处理费用低等优点,其缺点是处理后出水 pH 值经常达不到排放标准,除铁效率低;而石灰中和法优点是中和效果好,除 Fe 效果好于石灰石中和法,但操作费用高。显然,石灰石和石灰中和法联合处理酸性水是中和工艺的优化。从图 4 石灰石-石灰联合中和法工艺流程图可以看出,该工艺流程是先采用石灰石滚筒中和,消耗酸性水中绝大部分游离  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,使处理后出水 pH 值达到 5.5 以上;然后再用石灰或石灰乳中和,使水的 pH 值进一步提高,一般控制在 8.0 左右,这时  $\text{Fe}^{2+}$  水解并产生沉淀,形成絮状物,起到混凝作用,有利于固体悬浮物去除。

该工艺适用于各种水质的酸性矿井水;污泥沉降速度比石灰中和法快,当 pH 值为 7 时,污泥



图4 石灰石-石灰联合中和法工艺流程

沉淀的最终体积只占石灰中和法的一半;对  $\text{Fe}^{2+}$  去除效果优于石灰中和法和石灰石中和法;操作费用比石灰中和法降低 30%以上。该工艺缺点是工程投资要高于石灰中和法和石灰石中和法。

## 4 结语

煤矿含铁锰的酸性矿井水处理工艺的选取上,中和法工艺简单,所需的中和剂供货渠道广、价格便宜,处理工艺较为成熟,工程建设周期也较短,从经济性、可操作性、处理工程建设周期等方面,都非常适合酸性矿井水的处理。中和法主要有石灰石中和法、石灰中和法和石灰石-石灰联合中和法,三种方法各有优缺点,可以根据实际需求进行选用。

## 参考文献

- [1]丛志远,赵峰华,郑晓燕.煤矿酸性水进展研究[J].煤矿环境保护,2002,16(5):8-11.
- [2]蒋群.煤矿酸性矿井水特征、机理实验及防治研究[D].安徽:安徽理工大学,2007.
- [3]于华通.用赤泥去除酸性矿井水中重金属的研究[D].北京:北京化工大学硕士学位论文,2006.