

高矿化度矿井水零排放工艺研究

李福勤, 赵桂峰, 朱云浩, 焦亚楠

(河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要:针对高矿化度矿井水零排放处理工艺存在问题,从预处理、深度处理、浓缩处理和蒸发结晶等分段工艺着手,对高矿化度矿井水零排放处理工艺进行分析研究。研究表明:关于高矿化度矿井水预处理和深度处理的工程应用广泛,技术成熟,而浓缩处理和蒸发结晶工艺工程应用较少,关键技术仍需完善;通过比选,结合典型案例分析,提出“石灰+碳酸钠药剂软化与澄清(或混凝沉淀)相结合+过滤+超滤+离子交换树脂软化+高效反渗透+脱碳+纳滤分盐+电溶析(ED)浓缩+多效蒸发(MED)结晶”的优化工艺,其中纳滤分盐的产水经电溶析 ED 浓缩后部分回用于软化树脂的再生,实现以废治废。

关键词:高矿化度矿井水;零排放;膜浓缩;蒸发结晶

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2018)09-0081-06



Research on zero discharge process of highly-mineralized mine water

LI Fuqin, ZHAO Guifeng, ZHU Yunhao, JIAO Yanan

(College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Aiming at the problems of zero discharge treatment technology of mine water with high salinity, the zero discharge treatment technology of mine water with high salinity was researched from pretreatment, advanced treatment, concentration treatment and evaporation and crystallization. The results show that the engineering application of high mineralized mine water pretreatment and deep treatment is extensive, and technology is very mature. However, the engineering application of concentration treatment and evaporation crystallization process is less, and the key technologies still need to be improved. Through comparison and selection, combined with typical case analysis, the paper puts forward the optimization process of “lime+combination of softening of sodium carbonate and clarification (or coagulant and sedimentation)+filtration+ultrafiltration+softening of ion exchange resin+high performance reverse osmosis+decarbonize+nanofiltration+concentration by ED+multiple effect distillation (MED) crystallization”. The produced water of nanofiltration is partially reused for regeneration of softened resin after ED concentration, so as to realize waste treatment by waste.

Key words: highly-mineralized mine water; zero discharge; membrane concentration; evaporation crystallization

0 引 言

高矿化度矿井水一般是指含盐量大于 1 000 mg/L 的矿井水,水质多呈中性或偏碱性。随着煤炭生产开发布局的优化,国家能源供应战略西移^[1],使得煤矿高矿化度矿井水的比例大幅度增加。据统计,我国矿井水中约 30% 为高矿化度矿井水,而西北地区高矿化度矿井水的比例超过 50%,成为制约

西北煤矿发展最为突出的问题。由于高矿化度矿井水的危害较大,西部地区水环境和生态环境比较脆弱,缺乏接纳水体,地方环保部门要求矿井水不能外排,如陕北和内蒙古鄂尔多斯等地区明确要求矿井水零排放^[2]。

高矿化度矿井水回用除了采用常规工艺进行预处理外,关键是要进行除盐处理,达到满足生产或生活要求水质,除盐的主要方法有蒸馏法、离子交换

收稿日期:2018-05-03;责任编辑:赵 瑞 DOI:10.13199/j.cnki.est.2018.09.013

基金项目:2015 年河北省科技计划资助项目(15274006D)

作者简介:李福勤(1966—),男,山西临县人,教授,博士。E-mail:lifuqin2003@163.com

引用格式:李福勤,赵桂峰,朱云浩,等.高矿化度矿井水零排放工艺研究[J].煤炭科学技术,2018,46(9):81-86.

LI Fuqin, ZHAO Guifeng, ZHU Yunhao, et al. Research on zero discharge process of highly-mineralized mine water [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 81-86.

法、电渗析和反渗透法,目前应用最多的是反渗透法^[3-5]。而高矿化度矿井水的零排放和回用处理是2个不同的概念,高矿化度矿井水的回用处理如上所指,而零排放则是矿井水经过预处理、深度处理、浓缩和蒸发结晶的全过程,真正实现水和杂质的完全分离,分别利用。目前,关于废水零排放的研究和工程应用主要集中在煤化工废水和火力电厂脱硫废水等领域^[6-10],针对高矿化度矿井水零排放的报道较少。存在的主要问题是:高矿化度矿井水零排放处理的工程示范很少,工艺有待优化、某些关键技术仍需完善、项目投资高、运行处理成本高。笔者主要从预处理、深度处理、浓缩处理和蒸发结晶等分段工艺着手,对高矿化度矿井水零排放处理工艺进行探讨,以期高矿化度矿井水零排放的方案确定和工程设计提供技术参考。

1 矿井水预处理及深度处理工艺

关于高矿化度矿井水预处理和深度处理的文献较多^[3,5,11-14],技术成熟,工程应用广泛。

1.1 预处理工艺

高矿化度矿井水预处理同常规矿井水处理,采用混凝沉淀(或澄清)过滤工艺^[11-14],处理工艺流程一般为:矿井水→调节池→提升泵→反应沉淀(或澄清)→过滤→消毒→后续工艺,其中反应池以穿孔旋流或隔板反应为主,沉淀池以斜管沉淀为主,滤池中无阀滤池占1/2以上,这些选型主要是适合于矿井水处理规模较小,经济实用。总体上矿井水预处理工艺合理,技术成熟。预处理后出水浊度 ≤ 5 NTU,满足深度处理的进水要求。

1.2 预软化工艺

为了减少后续除盐工艺中膜的化学污染问题(结垢),通常在预处理中增加软化工艺,有药剂软化和离子交换软化,去除水中钙镁离子和硅。其中结合混凝沉淀(或澄清)过滤工艺采用药剂软化应用较多,通过投加石灰和碳酸钠与水中钙镁离子反应生成碳酸钙和氢氧化镁沉淀去除^[15],出水硬度可以达到1 mmol/L以下。离子交换软化一般应用在后续反渗透浓水的处理中,以彻底去除水中钙镁离子,出水硬度小于0.03 mmol/L,有利于提高膜浓缩倍数,减少蒸发水量,降低总体运行成本。存在的问题是离子交换软化需要大量氯化钠再生药剂,而且离子交换软化是在深度处理的反渗透前进行,还是在反渗透之后进行,值得探讨。

1.3 深度处理工艺

深度处理以除盐为核心,有超滤+反渗透工艺^[16-17]、活性炭过滤+砂滤+反渗透工艺^[4]、以及电渗析^[5]、电吸附除盐工艺^[18],目前应用最广泛的是超滤+反渗透双膜法,技术非常成熟。

一般超滤系统设计水回收率为95%,出水淤泥密度指数SDI < 3 ,浊度 < 0.1 NTU,为反渗透处理提供良好的进水条件。根据矿井水水质不同,反渗透系统回收率在50%~75%,除盐率大于97%;反渗透产水(淡水)含盐量在1 000 mg/L以下,回收用于生产或生活,浓水含盐量5 000~10 000 mg/L,需进一步浓缩处理。

2 高矿化度矿井水浓缩处理工艺

浓缩工艺是对深度处理中反渗透系统产生的浓水进行浓缩处理,进一步减少浓水的水量,提高浓水含盐量,以减少后续蒸发工艺的投资和运行成本。高矿化度矿井水浓缩处理可参考高盐废水的浓缩处理工艺,有海水浓缩膜、碟管式反渗透膜、震动反渗透膜以及电渗析膜浓缩等工艺。

2.1 海水浓缩膜

海水浓缩膜适于总溶解固体TDS质量浓度在20 000 mg/L以下的浓缩处理,最终高浓盐水TDS质量浓度可达60 000 mg/L以上,其回收率为40%~60%。该工艺技术成熟,广泛运用于海水淡化^[19],在电厂脱硫废水和煤化工高盐废水处理中也成功应用^[20],系统简单,易操作、控制和维护。

2.2 碟管式反渗透膜

碟管式反渗透(DTRO)是反渗透的一种形式,最早应用于垃圾渗滤液的浓缩处理,近年来逐渐应用到高盐废水浓缩处理领域。DTRO膜组件主要由反渗透膜片、导流盘、中心拉杆、外壳、两端法兰、各种密封件及联接螺栓等组成。目前,DTRO在高盐废水浓缩处理中应用较多的是压力为9 MPa和12 MPa的膜组件,处理后产生的浓水中盐的质量浓度达到100 000 mg/L以上^[21]。

2.3 震动反渗透膜

震动反渗透膜有2个主要部分,膜组和使膜组产生往复运动的震动机械,整个膜组座在一组震动机械上。膜面来回往复震动,在膜面产生强大剪切力,盐分难以停留在膜面,防止膜面产生表面结晶。在高盐浓度下,结晶和未结晶的盐分被推到浓液口外排。按目前的经验^[22],震动膜浓液TDS质量浓度

可达100 000 mg/L。

2.4 电渗析膜浓缩

早期电渗析(ED)技术一般适于处理含盐质量浓度500~4 000 mg/L的废水,当待处理水的含盐量较低或较高时,则经济性较差。近年来,ED技术在高盐废水浓缩处理中得到了一些应用^[23]。ED技术的浓缩效果较好,产生的浓水中盐的质量浓度可以达到150 000 mg/L以上,系统回收率较高,产生的末端废水量较小。

2.5 正渗透膜浓缩

正渗透(FO)浓缩单元的主工艺包括:FO膜装置、产水汲取液回收装置、浓盐水汲取液回收装置、产水精处理系统(RO系统)等^[21,24]。FO膜浓缩处理系统可以将高盐废水中盐的质量浓度浓缩到200 000 mg/L以上,系统回收率很高,产生的末端废水量较小,并且产生的淡水中盐的质量浓度较低(<1 000 mg/L),可以直接回收用于循环水系统。

2.6 多种膜耦合工艺浓缩

一方面考虑高盐废水处理工艺的技术经济可行性,另一方面考虑高盐废水的分盐结晶资源化利用,即采用膜技术对高盐废水进行盐分分离。为此,在实践中有多种膜耦合浓缩工艺^[25-26]。

1) 纳滤分盐—反渗透耦合浓缩工艺。纳滤膜对二价或高价离子特别是阴离子的截留率比较高,高达97%以上,而对一价离子的截留率一般<90%^[27]。纳滤通常与反渗透组合使用,工艺流程如图1所示。

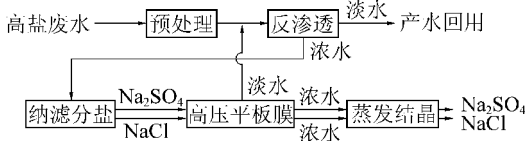


图1 纳滤分盐+膜浓缩工艺流程

Fig.1 Flow diagram of separating salt by NF, concentration by membrane combined technique

2) 电渗析—反渗透耦合浓缩工艺。利用海水反渗透(SWRO)膜技术对原水进行初步浓缩,产水回用至生产工艺,浓水通过电渗析(均相电驱动膜)进行进一步的浓缩,最终TDS质量分数达15%以上^[28-29]。由于ED系统的脱盐率相对较低,ED系统产生的淡水进行低压反渗透(BWRO),BWRO产水回用至生产工艺,浓水返回ED系统。工艺流程如图2所示。

3) 正渗透—反渗透耦合工艺。该工艺采用二

级RO对废水盐分进行预浓缩,同时保证产品水质量,RO产生的浓水进入正渗透系统,正渗透产水回到一级反渗透前^[24]。工艺流程如图3所示。

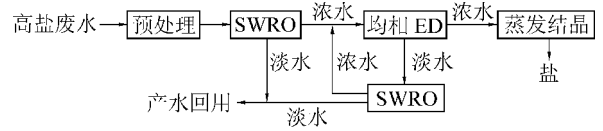


图2 电渗析+反渗透膜浓缩工艺流程

Fig.2 Flow diagram of ED-RO membrane concentrating

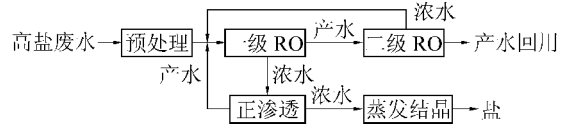


图3 正渗透+反渗透膜浓缩工艺流程

Fig.3 Flow diagram of FO-RO membrane concentrating

2.7 膜浓缩工艺的比选

首先,预处理后的矿井水已经经过反渗透系统深度处理,再经海水膜浓缩,浓水含盐量为20 000~30 000 mg/L,水量50 m³/h,主要对ED-SWRO、DTRO和FO三种工艺进行比选,结果见表1。综合比较,ED-SWRO工艺经济合理。

表1 浓缩处理工艺技术经济对比

Table 1 Economic comparison of concentration treatment technology

项目	ED-SWRO	DTRO	FO
回收率/%	70	70	70
系统能耗/(kW·h)	100	140	120
系统投资/万元	2 200	2 450	3 100

3 蒸发结晶工艺

蒸发结晶是最后彻底将高盐水进行水盐分离,实现零排放,主要有机械压汽蒸发(MVR)、多效蒸发(MED)、多级闪蒸(MSF)等工艺^[2,7,9]。

1) 机械压汽蒸发。MVR相当于一效蒸发器产生的二次蒸汽经压缩机压缩提高压力和饱和温度,增加热焓后,再送入蒸发器作为热源,替代蒸汽循环利用,从而达到节能目的,但是存在投资较高以及无法单独实现分盐操作等缺点。

2) 多效蒸发。MED利用蒸汽加热物料,之后再利用物料产生的二次蒸汽加热后一效的物料,依次循环,一般三效蒸发具有较高的性价比,同时可以分别控制各效温度,有利于分盐操作。

3) 多级闪蒸。多级闪蒸是针对多效蒸发结垢严重

的缺点而发展起来的,具有设备简单可靠、防垢性能好、易于大型化、可以利用低品位热能和废热等优点^[19]。

目前国内在高盐废水处理领域蒸发结晶主要采用MED和MVR。考虑运行费用,一般认为在蒸汽价格较高的地方MVR较为经济,在蒸汽价格较低的地方MED优势更加明显。

4 典型案例及优化工艺流程

4.1 典型工程案例

1)高矿化度矿井水零排放工程案例^[2]。内蒙古鄂尔多斯红庆河煤矿矿井水预期抽排量可达600 m³/h, TDS质量浓度约2 500 mg/L,按照环保部门要求矿井水全部回用于生产生活,实现零排放。项目一期工程(300 m³/h)于2017年投入运行,工艺流程如图4所示。矿井水处理后的产品水TDS质量浓度≤1 000 mg/L,主要指标优于GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》要求。浓水经过两级浓缩后,进入三效蒸发结晶,离心分离得到工业产品级别的硫酸钠和氯化钠,以及少量经过鉴定后可以作为

一般固废填埋处理的杂盐。

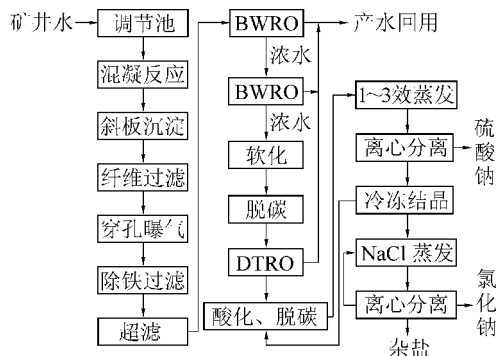


图4 红庆河煤矿矿井水零排放工艺流程

Fig.4 Technological process of zero discharge of mine water in Hongqinghe Mine

2)煤化工及其他行业高盐废水零排放典型案例。由于高矿化度矿井水零排放工程案例较少,而煤化工及其他行业高盐废水零排放典型案例较多(表2),这些都属于高盐废水,在浓缩处理和蒸发结晶工艺方面具有重要的借鉴价值。

表2 国内煤化工及其他行业高盐废水零排放典型案例

Table 2 Typical cases of zero discharge of high salinity wastewater in coal chemical industry and other industries in China

序号	项目	原水 TDS 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	工艺路线	处理水量/(m ³ ·h ⁻¹)	其他说明
1	包头山晟新能源高盐废水零排放工程 ^[30]	1 319	碳酸钠药剂软化机械搅拌澄清池+V型滤池+超滤+弱酸树脂软化+一级反渗透+纳滤浓缩+浓水反渗透(SWRO)+多效蒸发结晶	220	基建设施投资2 400万元(含设计费、设备采购费、土建费、安装费),按20年折旧,每年折旧费120万元,年运行费用525万元
2	煤化工高盐废水分质盐零排放中试装置 ^[27]	8 673	药剂软化沉淀池+超滤+反渗透+离子交换软化+高压纳滤+高级氧化+高压平板膜+三效蒸发+冷冻结晶	10	氯化钠产品盐达到GB/T 546—2015《工业盐》中的“精制工业干盐二级”标准,无水硫酸钠产品盐各项指标达到GB/T 600—2014《工业无水硫酸钠》中的“II类合格品”标准
3	华能长兴电厂脱硫废水零排放工程 ^[24]	25 000~40 000	石灰碳酸钠药剂软化澄清+双级过滤+弱酸树脂软化+反渗透预浓缩+正渗透浓缩+蒸发结晶	22	项目总投资约8 000万元,系统吨水处理成本(药剂费、电费及蒸汽费)为43.7元
4	内蒙古某电厂废水零排放工程 ^[31]	3 355	机械加速澄清+过滤+超滤+钠离子交换+弱酸离子交换+高效反渗透	97	工程总投资2 086万元,总运行费用3.89元/t,系统回收率95%,脱盐率95%

总结典型案例,工艺路线为“良好的预处理+高倍膜浓缩+蒸发分质结晶”。

4.2 优化工艺流程

通过以上分析和各段工艺比选,高矿化度矿井水零排放预处理采用“石灰+碳酸钠药剂软化与澄清(或混凝沉淀)相结合+过滤+超滤+离子交换树脂软化”工艺,核心是去除水中悬浮物、胶体物和硬度;深度处理和膜浓缩工艺采用“高效反渗透+脱

碳+纳滤分盐+ED浓缩”,核心是除盐,提高浓水的浓缩倍数,同时考虑碳酸根、硫酸根和氯离子的初步分离;蒸发结晶工艺采用多效蒸发(MED)结晶。

根据以废治废的思路,利用后续浓缩工艺中纳滤分盐的产水(主要含有NaCl)经ED浓缩后部分回收用于软化树脂的再生,从而减少再生剂的用量,产生的少量再生废水可返回至前段药剂软化系统,保障系统不会产生二次污染物,减少运行成本,同时

认为离子交换软化设在深度处理的反渗透前进行,更有利于后续膜浓缩倍数的提高。矿井水零排放优化工艺流程如图5所示。

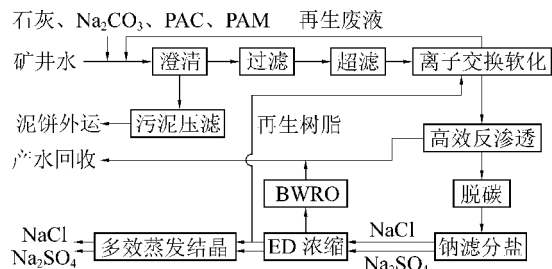


图5 矿井水零排放优化工艺流程

Fig.5 Optimization technological process of zero discharge of mine water

5 结 语

高矿化度矿井水零排放工艺路线为“良好的预处理+高倍膜浓缩+蒸发分质结晶”。通过比选优化工艺流程为:石灰+碳酸钠药剂软化与澄清(或混凝沉淀)相结合+过滤+超滤+离子交换树脂软化+高效反渗透+脱碳+纳滤分盐+ED浓缩+多效蒸发结晶。其中纳滤分盐的产水(主要含有NaCl)经ED浓缩后部分回用于软化树脂的再生,再生液回至药剂软化前端再处理,实现以废治废,减少投资和运行成本。事实上制约高矿化度矿井水零排放工程应用的核心仍是投资和运行成本,今后一方面应针对浓缩处理和蒸发结晶工艺的关键技术开展研究,如高倍浓缩过程中的膜污染控制技术和蒸发结晶过程的结垢腐蚀控制技术,另一方面应针对如何减少投资和运行成本开展研究,如针对具体水质精细优化工艺,根据现场情况,充分利用废热或低品位热能,以期降低运行成本。

参考文献(References):

[1] 国家发展改革委,国家能源局.煤炭工业发展“十三五”规划[EB/OL].[2018-03-02].<http://www.ndre.gov.cn/zcfb/zcfbtz/201612/W020161230384720991215.pdf>.

[2] 毛维东,周如禄,郭中权.煤矿矿井水零排放处理技术与应用[J].煤炭科学技术,2017,45(11):205-210.
MAO Weidong,ZHOU Rulu,GUO Zhongquan.Zero liquid discharge treatment technology and application for coal mine drainage water[J].Coal Science and Technology,2017,45(11):205-210.

[3] 王旭辉,邹元龙,赵锐锐,等.高矿化度矿井废水深度处理及回用[J].中国给水排水,2009,25(22):56-58.
WANG Xuhui,ZOU Yuanlong,ZHAO Ruirui, et al. Advanced treatment and reuse of highly mineralized mine wastewater[J].China Water & Wastewater,2009,25(22):56-58.

[4] 赵曙光,李福勤,侯明刚,等.高矿化度矿井水资源化工程实践[J].水处理技术,2010,36(7):129-131.
ZHAO Shuguang,LI Fuqin,HOU Minggang, et al. Resource engineering practice of high mineralized mine water[J].Technology of Water Treatment,2010,36(7):129-131.

[5] 何绪文,胡滇建,胡振玉,等.煤矿高矿化度矿井水处理技术研究[J].煤炭科学技术,2002,30(8):38-41.
HE Xuwen,HU Dianjian,HU Zhenyu, et al. Research on technology for high mineralized mine water treatment[J].Coal Science and Technology,2002,30(8):38-41.

[6] 赛世杰.纳滤膜在高盐废水零排放领域的分盐性能研究[J].工业水处理,2017,37(9):75-78.
SAI Shijie.Research on the salt separation performance of nano-filtration membrane in high salinity wastewater zero discharge field[J].Industrial Water Treatment,2017,37(9):75-78.

[7] 杨 帅.宁东煤化工项目含盐废水零排放技术探讨[J].水处理技术,2015,41(7):121-123.
YANG Shuai.Salinity wastewater zero discharge technology applied in Ningdong Coal Chemical Industry [J]. Technology of Water Treatment,2015,41(7):121-123.

[8] 何绪文,王春荣.新型煤化工废水零排放技术问题与解决思路[J].煤炭科学技术,2015,43(1):120-124.
HE Xuwen,WANG Chunrong.Zero discharge technology and solution idea of waste water from new coal chemistry[J].Coal Science and Technology,2015,43(1):120-124.

[9] 李 兵,张其龙,王学同,等.燃煤电厂废水零排放处理技术[J].水处理技术,2017,43(6):24-28.
LI Bing,ZHANG Qilong,WANG Xuetong, et al. Wastewater zero discharge technology of coal-fired power plant[J].Technology of Water Treatment,2017,43(6):24-28.

[10] 韦 飞,刘景龙,王 特,等.燃煤电厂脱硫废水零排放技术探究[J].水处理技术,2017,43(6):34-36.
WEI Fei,LIU Jinglong,WANG Te, et al. Research on zero discharge technique of desulfurization wastewater in coal-fired power plant[J].Technology of Water Treatment,2017,43(6):34-36.

[11] 李福勤,李建红,郭振清,等.宜兴矿矿井水的资源化综合利用[J].中国给水排水,2011,27(22):100-102.
LI Fuqin,LI Jianhong,GUO Zhenqing, et al. Comprehensive resource Utilization of Yixing Mine water [J]. China Water & Wastewater,2011,27(22):100-102.

[12] 周如禄,高 亮,陈明智.煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨[J].煤矿环境保护,2000,14(1):10-12.
ZHOU Rulu,GAO Liang,CHEN Mingzhi. Discusses on the purification technology of mine drainage containing suspended substance [J].Coal Mine Environmental Protection,2000,14(1):10-12.

[13] 杨 静,李福勤,邵立南,等.矿井水中悬浮物特征及其净化关键技术[J].辽宁工程技术大学学报:自然科学版,2008,28(3):458-460.
YANG Jing,LI Fuqin,SHAO Linan, et al. Discussion on the characteristics of SS in mine water and the key technique of purification [J]. Journal of Liaoning Technical University: Natural

- Science, 2008, 28(3): 458-460.
- [14] 李福勤, 李 硕, 何绪文, 等. 煤矿矿井水处理工程存在的问题及对策[J]. 中国给水排水, 2012, 28(2): 18-20.
LI Fuqin, LI Shuo, HE Xuwen, *et al.* Problems and solutions for mine water treatment works [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(2): 18-20.
- [15] 蒋小友, 于 望, 吴 军, 等. 一种高盐废水去除硬度的方法及最佳工艺参数探讨[J]. 绿色科技, 2017, 55(24): 49-51.
JIANG Xiaoyu, YU Wang, WU Jun, *et al.* A method of removing hardness of high salt wastewater and discussion on the optimum process parameters [J]. Journal of Green Science and Technology, 2017, 55(24): 49-51.
- [16] 肖 艳, 刘海东, 郭中权, 等. 超滤—反渗透工艺处理高矿化度矿井水设计与运行[J]. 中国给水排水, 2014, 30(20): 94-97.
XIAO Yan, LIU Haidong, GUO Zhongquan, *et al.* Design and operation of ultrafiltration and reverse osmosis process for treatment of coal mine water with high mineralization [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(20): 94-97.
- [17] 郭中权. 高矿化度矿井水处理技术及应用[J]. 矿业安全与环保, 2012, 39(3): 72-74.
GUO Zhongquan. Treatment technology for highly - mineralized mine water and its application [J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2012, 39(3): 72-74.
- [18] 邵晨钟, 吕华浦. 高矿化度矿井水处理与利用工程实例[J]. 水处理技术, 2012, 38(6): 129-132.
SHAO Chenzhong, LYU Huapu. Engineering practice of high mineralized mine water's processing and utilization [J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(6): 129-132.
- [19] 王世昌. 海水淡化工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 8-15.
- [20] 王冬梅, 程家庆, 孔繁军. 脱硫废水零排放技术与工艺路线[J]. 工业水处理, 2017, 37(8): 109-112.
WANG Dongmei, CHENG Jiaqing, KONG Fanjun. Zero discharge technology and process route of desulfurization wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(8): 109-112.
- [21] 晋银佳, 孙海峰, 王丰吉, 等. 燃煤电厂高盐废水“零排放”处理工艺及技术经济分析[J]. 华电技术, 2017, 39(12): 46-49.
JIN Yinjia, SUN Haifeng, WANG Fengji, *et al.* Technical and economic analysis of “zero emission” treatment of high salinity wastewater from coal - fired power plants [J]. Huadian Technology, 2017, 39(12): 46-49.
- [22] 何守昭, 卢清松. 震动膜浓缩工艺在大型煤化工项目零排放中的应用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2015(4): 57-61.
HE Shouzhao, LU Qingsong. The application of vibration membrane concentration process in Large - scale coal chemical project zero emissions [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2015(4): 57-61.
- [23] 张 桐, 刘 健, 霍卫东, 等. 煤化工反渗透浓缩液的“零排放”技术的研究现状[J]. 工业水处理, 2016, 36(2): 15-20.
ZHANG Tong, LIU Jian, HUO Weidong, *et al.* Research progress in the zero liquid discharge technology of reverse osmosis concentrates from coal chemical industry [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(2): 15-20.
- [24] 邵国华, 方 棣. 电厂脱硫废水正渗透膜浓缩零排放技术的应用[J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 109-112.
SHAO Guohua, FANG Dai. Application of MBC zero liquid discharge technology to desulfurization wastewater treatment in a power in a power plant [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(8): 109-112.
- [25] 吴雅琴, 杨 波, 申屠勋玉, 等. 膜集成技术在高含盐废水资源化中的应用[J]. 水处理技术, 2016, 42(7): 118-120.
WU Yaqin, YANG Bo, SHENTU Xunyu, *et al.* Application of membrane combined process in high saline wastewater recycling [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(7): 118-120.
- [26] 包 伟, 黄 勇, 张宁博. 基于“零排放”工艺的某火力发电厂高盐废水处理方案探究[J]. 水处理技术, 2017, 43(1): 130-133.
BAO Wei, HUANG Yong, ZHANG Ningbo. The discuss of projects about zero liquid discharge system for treating high - salinity wastewater from thermal power plant [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(1): 130-133.
- [27] 赛世杰, 党 平, 刘 慧, 等. 煤化工高盐废水分质盐零排放技术的运行效果研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2017(4): 52-55.
SAI Shijie, DANG Ping, LIU Hui, *et al.* A study on the operating result of zero - emission technology of the high - salt wastewater sub-quality salt for the chemica processing of coal [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2017(4): 52-55.
- [28] 胡栋梁, 方亚平, 温会涛, 等. 电渗析和反渗透耦合深度处理制革高盐废水的研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(11): 107-111.
HU Dongliang, FANG Yaping, WEN Huitao, *et al.* Study on high salinity tannery wastewater advanced treatment by electro dialysis - reverse osmosis coupling process [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(11): 107-111.
- [29] 袁俊生, 张 涛, 刘 杰, 等. 反渗透后高盐废水浓缩技术进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 16-21.
YUAN Junsheng, ZHANG Tao, LIU Jie, *et al.* Technical progress on the concentration of high salinity bring after RO process [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(11): 16-21.
- [30] 陈 武, 成 坚, 傅红兵. 包头山晟新能源高盐废水零排放系统工程运行[J]. 水处理技术, 2016, 42(9): 125-129.
CHEN Wu, CHENG Jian, FU Hongbing. Technological running of high - salt wastewater zero emissins system in Baotou Shanchen new energy company [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(9): 125-129.
- [31] 张孝莲. 火电厂废水零排放工程的实践与工艺探讨[J]. 内燃机与配件, 2017(10): 29-31.
ZHANG Xiaolian. Practice and Technology of zero - discharge project of wastewater from thermal power plant [J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2017(10): 29-31.

载镧活性氧化铝制备及含氟废水除氟因素研究

郑利祥, 高 杰, 杨建超

(煤科集团杭州环保研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘 要: 为了提高活性氧化铝除氟性能和拓展矿井水除氟应用领域, 采用浸渍焙烧法对活性氧化铝进行改性, 制备载镧改性活性氧化铝, 并对其制备条件和除氟影响因素进行了试验研究。研究表明: 当硝酸镧浸渍摩尔浓度 0.15 mol/L, 焙烧温度 350 °C, 焙烧时间 2.5 h, 吸附性能达到最佳; 载镧活性氧化铝投加质量浓度 2.0 g/L, 吸附时间 120 min, pH 值为 6.5~7.5, 搅拌转速 180 r/min 时, 对 12.0 mg/L 含氟废水的去除率达 93%。载镧活性氧化铝吸附除氟过程中浓度对数与反应时间 $\ln C-t$ 曲线服从线性相关, 宏观吸附动力学属于一级反应。

关键词: 矿井水; 含氟废水; 除氟; 载镧活性氧化铝; 吸附性能

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2018)09-0087-06



Study on preparation of La-loaded active alumina and factors affecting fluoride removal for fluoride-containing wastewater

ZHENG Lixiang, GAO Jie, YANG Jianchao

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute, China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: In order to improve the fluoride removal performance of activated alumina and expand the application of mine water defluorination, the active alumina adsorbent was modified by lanthanum and the La-loaded active alumina was prepared by impregnation roasting. The preparation conditions were discussed. The adsorption properties were studied in removing fluoride from wastewater. The results show that the adsorption performance is the best when the $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ concentration is 0.15 mol/L, the roasting temperature is 350 °C and the roasting time is 2.5 h. The removal rate of 12.0 mg/L fluoride wastewater is 93% when the adsorbent dosage is 2.0 g/L, the adsorption time is 120 min, the pH value is 6.5~7.5 and the stir speed is 180 r/min. The $\ln C-t$ curve in the process of adsorption and fluoride removal with La-loaded activated alumina is basically linearly related and the adsorption belongs to the first-order reaction in macroscopic adsorption kinetics.

Key words: mine water; fluoride-containing wastewater; fluoride removal; La-loaded activated alumina; adsorption performance

0 引 言

我国西北地区是重要产煤区域, 也是水资源严重匮乏地区。煤矿由于含氟量较高的地下水或附近有含氟火成岩矿层的影响, 造成煤矿矿井水的含氟量超标, 如内蒙古、陕北的乌兰木伦河区域、山西晋城和长治等地煤矿部分矿井水中氟化物含量介于 1~10 mg/L, 属于氟化物超标矿井水。据统计分析^[1-3], 国内氟化物超标矿井水的氟化物质量浓度

一般为 1~15 mg/L, 大部分为 2~7 mg/L。氟虽是维持身体各项生理机能正常运转所必需的微量元素之一, 但摄入过量的氟则会对人体健康产生较大影响^[4]。

含氟矿井水是含特殊污染物矿井水较为常见的一种类型。氟化物含量超标成为矿井水资源化利用和达标排放的难点。近年来, 地下水氟污染对人体健康造成的危害越来越受到重视^[5-7]。世界卫生组织(WHO)规定饮用水中氟化物含量不得超过 1.5

收稿日期: 2018-05-03; 责任编辑: 赵 瑞 DOI: 10.13199/j.cnki.est.2018.09.014

基金项目: 中国煤炭科工集团科技创新创业资金面上基金资助项目(2018MS017)

作者简介: 郑利祥(1982—), 男, 浙江绍兴人, 副研究员。E-mail: zhenglx117@126.com

引用格式: 郑利祥, 高 杰, 杨建超. 载镧活性氧化铝制备及含氟废水除氟因素研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 87-92.

ZHENG Lixiang, GAO Jie, YANG Jianchao. Study on preparation of La-loaded active alumina and factors affecting fluoride removal for fluoride-containing wastewater[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 87-92.

mg/L。我国在 GB 8978—1996《污染物综合排放标准》中规定氟化物质量浓度应小于 10 mg/L,而对于饮用水氟化物质量浓度应小于 1.0 mg/L。因此,矿井水除氟提升水质和资源化回用已成为缺水矿区提高水资源保障水平的关键。

含氟废水处理的方法有吸附法、沉淀法、反渗透法、电渗析和结晶法等^[8]。其中吸附法吸附效果好,吸附剂经再生可多次使用,具有运行费用低、操作简单、占地面积小,但存在处理量比较小的问题;沉淀法工艺简单方便,费用低,但仅采用石灰进行沉淀除氟,效果往往不太理想,尾水很难达到国家一级废水排放标准(10 mg/L 以下);反渗透法占地少,运营管理简单,处理效果好,可以实现全自动化处理,但反渗透膜价格较高,一次性投资较大。从发展来看,多种技术联合除氟是未来趋势。

目前吸附法应用较多的是活性氧化铝工艺^[9-12]。近年来,以稀土元素作为主要负载物质制备合成了不同类型的新型稀土类吸附除氟材料,其中以镧和铈等为代表的稀土元素的水合氧化物和盐类对氟离子有很强的亲和力^[13-14]。为了充分提高吸附剂的选择性和效率,更好地利用活性组分和拓展应用领域,解决含氟矿井水难于回用或达标排放问题,笔者采用浸渍焙烧法对活性氧化铝进行改性,制备载镧改性活性氧化铝,并对其制备条件和除氟性能进行了试验研究,以期能为工程设计提供参考和借鉴。

1 试验

1.1 主要试剂及设备

试验所用试剂有:工业活性氧化铝(粒径由 0.5~1.0 mm)、硝酸镧(AR)、氟化钠(AR)、硫酸铝(AR)。

试验所用设备有:恒温水浴锅(FJS-6)、HPFS-80A 便携式氟度计、pH 计、电子天平、SX-4-10 电阻炉。

1.2 载镧活性氧化铝制备

采用浸渍焙烧法制备载镧活性氧化铝。将工业活性氧化铝洗净、干燥和活化。再用硝酸镧溶液浸渍,24 h 后取沉淀物干燥,经焙烧后取出冷却即得到载镧活性氧化铝吸附剂。

1.3 废水处理试验和吸附性能评价

取 1 000 mL 质量浓度为 12.0 mg/L 的氟化钠溶液置于烧杯中,加入吸附剂,调节 pH 值,放入恒温水浴锅中搅拌,吸附一定时间后,取出上清液用氟度

计测定氟含量。吸附剂性能采用氟离子去除率评价。

2 试验结果与讨论

2.1 改性吸附剂的筛选

选取工业上常用的吸附剂:活性炭、沸石、羟基磷灰石、活性氧化铝和载镧活性氧化铝,进行除氟性能评价筛选。相同室温条件下,分别准确称取 5.0 g 上述 5 种吸附剂,处理 1 000 mL 初始质量浓度为 12.0 mg/L 的含氟废水,用酸碱调节废水 pH 值为 7.0 左右,恒温水浴 25 ℃ 搅拌转速为 150 r/min。吸附反应隔时测定废水中的 F⁻ 浓度,计算不同吸附剂的除氟率,结果如图 1 所示。

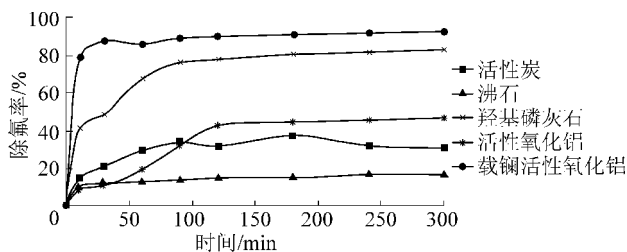


图 1 常用吸附剂除氟性能比较

Fig.1 Comparison of fluoride removal performance on common adsorbents

对以上 5 种常用吸附剂对比研究发现,羟基磷灰石除氟能力优于活性氧化铝,而载镧活性氧化铝又优于羟基磷灰石。考虑到羟基磷灰石成本是活性氧化铝的 2 倍多,且受 pH 值影响较大^[15-16],制约着羟基磷灰石的实际应用。由图 1 可知,活性氧化铝可通过稀土元素镧的改性,提高其除氟能力。因此,试验以活性氧化铝作为吸附剂载体研究对象。

2.2 制备条件优化

2.2.1 浸渍浓度对吸附性能的影响

改性稀土元素镧的负载量对除氟性能有显著的影响。配制不同浓度的硝酸镧溶液于 150 mL 锥形瓶中,称取活化后的活性氧化铝各 20.0 g,分别浸渍于硝酸镧溶液中,磁力搅拌 8.0 h,静置 16.0 h,过滤后于 105 ℃ 下烘干,再放入马弗炉中升温至 350 ℃ 焙烧 2.5 h,冷却洗净后烘干备用。浸渍浓度对除氟性能的影响如图 2 所示。

由图 2 可知,浸渍摩尔浓度为 0.15 mol/L 时,载镧活性氧化铝对含氟废水除氟率可达到 92%。浸渍摩尔浓度为 0.04 mol/L 时,曲线出现波谷,这是由于 0.04 mol/L 之前除氟主要是载镧活性氧化铝载体的剩余吸附能力所致;之后随着负载镧元素的增加,

剩余吸附能力减少;而负载钪元素的进一步增加,羟基质子化作用增强,因此除氟率随之提高。但是浓度超过 0.15 mol/L 后,除氟性能反而下降,这可能是由于浸渍浓度过高,焙烧后形成的 La_2O_3 晶体相互黏结、重叠和交叉,孔容积和比表面积有所下降所致。此外,钪元素在活性氧化铝表面的分散量存在一个分散阈值。当分散量超过阈值时,将产生自发单层分散效应^[17],对除氟性能的提高帮助不大。试验确定载钪活性氧化铝的制备浸渍摩尔浓度为 0.15 mol/L。

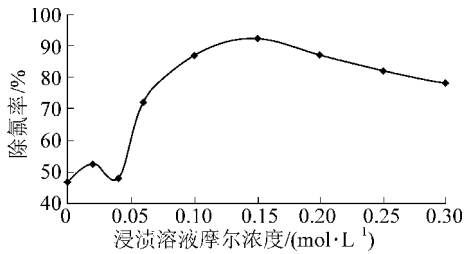


图2 浸渍浓度对除氟性能的影响

Fig.2 Effect of impregnation concentration on fluoride removal performance

2.2.2 焙烧温度对吸附性能的影响

调节不同焙烧温度制备载钪活性氧化铝。在其他试验条件相同情况下,考察不同载钪活性氧化铝对除氟性能的影响,其结果如图3所示。

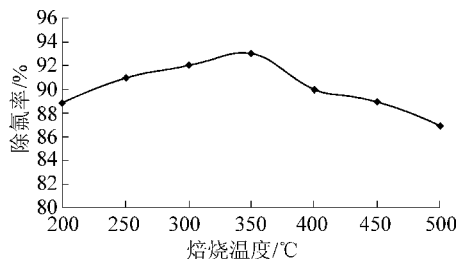


图3 焙烧温度对除氟性能的影响

Fig.3 Effect of roasting temperature on fluoride removal performance

由图3可知,随着焙烧温度的升高,载钪活性氧化铝的除氟性能先升高后下降。在 300~350 °C 区间内除氟率相差不大,保持在 93% 左右。当焙烧温度超过 350 °C 之后,除氟率呈下降趋势。这是由于焙烧温度合适时,氧化钪在活性氧化铝载体表面以单层分散形式分布,在水中形成水合氧化钪,表面大量存在的羟基成为了除氟率高的关键。当焙烧温度再升高时,载体表面产生脱羟基作用,羟基含量降低,进而除氟性能有所下降^[18]。

2.2.3 焙烧时间对吸附性能的影响

载钪活性氧化铝焙烧过程中控制不同的焙烧时

间,在其他试验条件相同情况下,考察不同载钪活性氧化铝对除氟性能的影响,其结果如图4所示。

由图4可知,随着焙烧时间的增加,载钪活性氧化铝的除氟性能出现先提高后降低的趋势。焙烧时间 2.0~3.0 h 曲线处于波峰区段,除氟率达到 90% 以上。延长焙烧时间,除氟性能反而降低。焙烧时间过短,氧化钪分布不结实,除氟过程中表面羟基活化不充分;焙烧时间过长,会导致羟基活性位点的钝化和活性氧化铝载体孔道结构的坍塌。

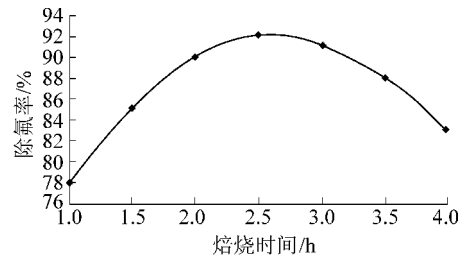


图4 焙烧时间对除氟性能的影响

Fig.4 Effect of roasting time on fluoride removal performance

2.3 除氟影响因素

2.3.1 投加量对处理效果的影响

室温条件下,初始摩尔浓度为 12.0 mg/L 的含氟废水中投加不同质量的载钪活性氧化铝(制备优化条件:浸渍摩尔浓度 0.15 mg/L、焙烧温度 350 °C、焙烧时间 2.5 h),搅拌转速 180 r/min, pH 为 7.0 左右,吸附时间 2.0 h。投加量对除氟性能的影响如图5所示。

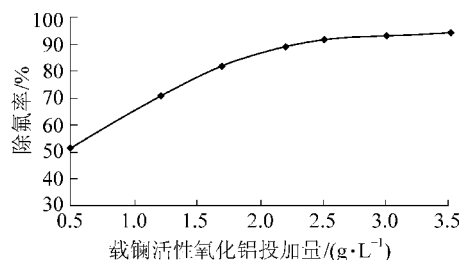


图5 投加量对除氟性能的影响

Fig.5 Effect of dosage on fluoride removal performance

由图5可知,载钪活性氧化铝投加量从 0.5 g/L 增加到 2.0 g/L 时,除氟率随着投加的增加也较快增加;投加量由 2.0 g/L 增大到 3.5 g/L 时,除氟率的上升趋势趋于平缓,保持在 90% 以上。当投加量较少时, F^- 会与表面高结合能的活性点位迅速结合,除氟率上升较高,曲线较陡;当投加量较多时,高表面能位点数量下降,低表面能位点数量增多并占据主导作用^[19],同时投加量增加也会增大颗粒之间的碰撞概率,导致颗粒之间相互凝聚,不利于 F^-

吸附^[20]。

2.3.2 吸附时间对处理效果的影响

在其他试验条件相同情况下,不同吸附时间对除氟效果的影响如图6所示。

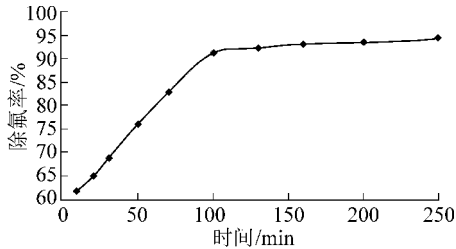


图6 吸附时间对除氟性能的影响

Fig.6 Effect of adsorption time on fluoride removal performance

由图6可知,吸附初期除氟率随着时间的延长而增加,当延长至100 min之后,增加速率变缓,曲线斜率逐渐减小,后期逐渐趋于平缓,最终达到吸附平衡。反应100 min时,除氟率达到91%。由于含氟废水初期浓度较大,载钪活性氧化铝表面大量活性位点的作用下,形成的浓度梯度高,因此外部扩散占据主导。随着时间延长,浓度梯度降低,活性位点被占满,内部扩散占主导,除氟率趋于平缓^[21]。

2.3.3 pH值对处理效果的影响

在其他试验条件相同情况下,不同pH对除氟效果的影响如图7所示。

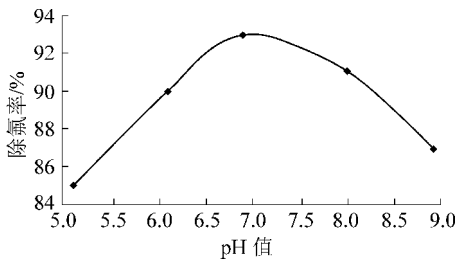


图7 pH值对除氟性能的影响

Fig.7 Influence of pH value on fluoride removal performance

由图7可知,中性条件下除氟率最高。当 $\text{pH} < 7$ 时,随着pH的减小,除氟率逐渐下降;当 $\text{pH} > 7$ 时,随着pH的增加,除氟率也逐渐下降。这是由于酸性条件下,载钪活性氧化铝表面带正电,对 F^- 的静电吸附能力强,随着酸性的增加, F^- 主要以 HF 和 HF_2^- 形式存在。溶液中有效 F^- 浓度降低,导致除氟效率降低;在碱性条件下,则是溶液中高浓度的 OH^- 与 F^- 的离子半径相近,离子间相互竞争活化位点,产生同离子抑制效应,同时表面正电荷减少,对 F^- 静电吸附作用减弱,导致除氟率降低^[22-23]。

2.3.4 搅拌转速对处理效果的影响

在其他试验条件相同情况下,不同的搅拌转速对除氟率的影响如图8所示。

由图8可知,搅拌转速对除氟性能存在一定影响,随着搅拌转速的升高,除氟率曲线呈现先上升后下降的变化。搅拌转速低时,载钪活性氧化铝与 F^- 接触概率较小,吸附反应不充分;搅拌转速高时,不利于载钪活性氧化铝表面液膜扩散和颗粒内扩散,使 F^- 来不及进行扩散即从表面脱离,导致除氟率降低^[24]。

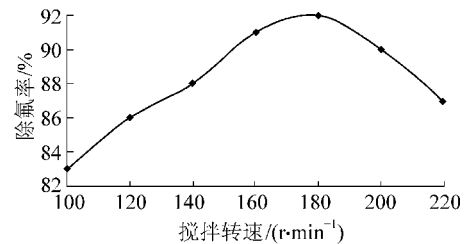


图8 搅拌转速对除氟性能的影响

Fig.8 Effect of stir speed on fluoride removal performance

2.3.5 初始浓度对处理效果的影响

在其他试验条件相同情况下,不同的含氟废水初始浓度对除氟率的影响如图9所示。

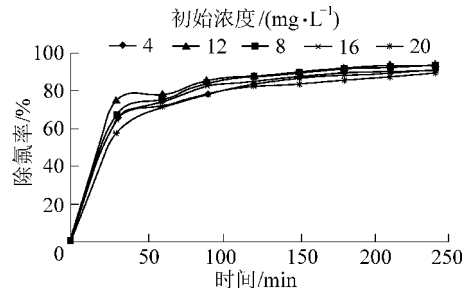


图9 初始浓度对除氟性能的影响

Fig.9 Effect of initial concentration on fluoride removal performance

由图9可知,当含氟废水初始质量浓度小于16 mg/L时,除氟率相对初始质量浓度大于16 mg/L的较好。这是由于随着初始质量浓度增加,浓度梯度增加,吸附推动力增加,吸附速度加快;当初始浓度大于界值时,由于载钪活性氧化铝吸附点位受限,随着初始浓度的增加除氟率反而有所降低。

2.4 反应动力学分析

考察载钪活性氧化铝处理含氟废水的吸附反应动力学。根据图9做浓度对数与反应时间 $\ln C-t$ 图拟合,除氟吸附反应动力学如图10所示,不同初始浓度下的动力学方程及参数见表1。

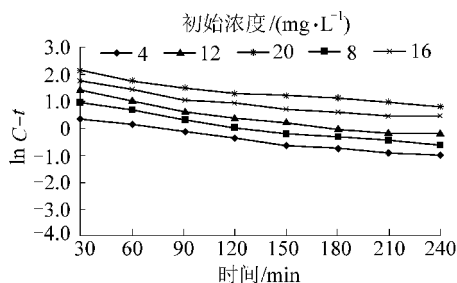


图 10 除氟吸附反应动力学

Fig.10 Adsorption kinetics of fluorid removal

表 1 载镧活性氧化铝处理不同初始浓度含氟废水的动力学方程及参数

Table 1 Kinetics equations and parameters of treatment fluorine-containing wastewater with different initial concentrations by La-loaded activated alumina

初始质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	一级动力学方程	相关系数 R^2	速率常数/ min^{-1}
4	$y = -0.0067x + 0.4870$	0.9771	0.0067
8	$y = -0.0074x + 1.0397$	0.9467	0.0074
12	$y = -0.0075x + 1.4080$	0.9329	0.0075
16	$y = -0.0062x + 1.7679$	0.9248	0.0062
20	$y = -0.0059x + 2.1331$	0.9392	0.0059

由图 10 可知,在不同初始浓度下, $\ln C-t$ 之间基本呈线性相关,即载镧活性氧化铝除氟吸附处理含氟废水为一级反应。表 1 中,初始质量浓度为 12 mg/L 时的表观速率常数要比其他浓度的值要高,说明 12 mg/L 时的处理效果较好。

2.5 作用机理分析

载镧活性氧化铝除氟机理是由吸附作用和羟基质子化作用综合引起的。活性氧化铝具有多孔和高分散度结构,其比表面积大,孔隙结构发达。这种特有的孔道结构使其对 F^- 有很强的吸附能力;羟基质子化作用主要是由于 La_2O_3 表面羟基基团与 F^- 进行吸附与离子交换。氧化镧对水中 F^- 的吸附属于化学吸附^[25],表现为配体交换机制,其吸附性能与活性氧化铝载体表面的羟基含量密切相关,且随着反应温度的上升而增大,这与反应动力学分析结果一致。

载镧活性氧化铝具有比表面积大、机械强度高、与 F^- 结合配位能力强等特点,具备活性氧化铝和稀土金属两者优点。

3 结 论

1) 当载镧活性氧化铝制备工艺条件为硝酸镧

浸渍浓度 0.15 mol/L ,焙烧温度 350 $^\circ\text{C}$,焙烧时间 2.5 h 时,吸附性能最佳。

2) 载镧活性氧化铝除氟工艺条件为吸附剂投加量 2.0 g/L ,吸附时间 120 min, pH 值 6.5~7.5,搅拌转速 180 r/min ,含氟废水初始质量浓度低于 16 mg/L 时,对 12.0 mg/L 含氟废水的去除率最佳。

3) 载镧活性氧化铝吸附除氟过程中 $\ln C-t$ 曲线基本呈线性相关,宏观吸附动力学属于一级反应。

参考文献 (References):

- [1] 张党育.深部开采矿井水害区域治理关键技术研究及发展[J].煤炭科学技术,2017,45(8):8-12.
ZHANG Dangu. Research and development on key technology of mine water disaster regional control in deep mine[J]. Coal Science and Technology, 2017,45(8):8-12.
- [2] 毛维东,周如禄,郭中权.煤矿矿井水零排放处理技术与应用[J].煤炭科学技术,2017,45(11):205-210.
MAO Weidong, ZHOU Rulu, GUO Zhongquan. Zero liquid discharge treatment technology and application for coal mine drainage water[J]. Coal Science and Technology, 2017,45(11):205-210.
- [3] 胡涛,李亚云.含氟废水的净化技术研究[J].云南环境科学,2006,25(1):57-59.
HU Tao, LI Yayun. Study on purifying technology of fluoride wastewater [J]. Yunnan Environment Science, 2006, 25(1):57-59.
- [4] 雷绍民,郭振华.氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J].金属矿山,2012(4):152-155.
LEI Shaomin, GUO Zhenhua. Hazards of fluoride pollution and technical research progress of treating fluoride-containing wastewater[J]. Metal Mine, 2012(4):152-155.
- [5] 朱其顺,许光泉.中国地下水氟污染的现状与研究进展[J].环境科学与管理,2009,34(1):42-44.
ZHU Qishun, XU Guangquan. The current situation and research progress of ground water fluorine pollution in China[J]. Environmental Science and Management, 2009,34(1):42-44.
- [6] 郝阳,孙殿军,魏红联,等.中国大陆地方性氟中毒防治动态与现状分析[J].中国地方病学杂志,2002,21(1):66-71.
HAO Yang, SUN Dianjun, WEI Honglian, et al. Analysis on the control trends and present state of endemic fluorosis in china mainland[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2002,21(1):66-71.
- [7] 赵印英,孟国霞,杨丽霞.山西农村饮水高氟水问题及处理措施分析[J].山西水利科技,2010(3):16-17.
ZHAO Yinying, MENG Guoxia, YANG Lixia. On the problems of heavy fluorine compound in Shaanxi's rural water-drinking and analyzing the treatment measures [J]. Shanxi Hydrotechnics, 2010(3):16-17.
- [8] 张金辉,李思,李萍,等.国内外含氟废水吸附处理方法研究进展[J].水处理技术,2013,39(5):7-12.

- ZHANG Jinhui, LI Si, LI Ping, *et al.* The review on domestic and overseas adsorption treatment of fluorine wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(5): 7-12.
- [9] WU Daoji, LI Qiumei, YIN Mengmeng, *et al.* Experiment on Al_2O_3 in removing fluorine of groundwater [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2007, 46: 331-332
- [10] 周春琼, 邓先和, 刘海敏, 等. 吸附法处理含氟水溶液的研究与应用 [J]. *水处理技术*, 2006, 32(1): 1-5.
ZHOU Chunqiong, DENG Xianhe, LIU Haimin, *et al.* Treatment of aqueous solution containing fluoride by adsorption process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(1): 1-5.
- [11] 王东田, 尹方平, 杨 兰. 改性活性氧化铝的除氟效能及再生方法研究 [J]. *工业水处理*, 2010, 30(6): 55-58.
WANG Dongtian, YIN Fangping, YANG Lan. Research on the defluoridation capacity and regeneration of modified activated alumina [J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(6): 55-58.
- [12] LOUNICI H, BELHOCINE D, GRIB H, *et al.* Fluoride removal with electro-activated alumina [J]. *Desalination*, 2004, 161(1/3): 287-293.
- [13] SNEHA Jagtap, MAHESH Kumar Yenkie, SERA Das, *et al.* Synthesis and characterization of lanthanum impregnated chitosan flakes for fluoride removal in water [J]. *Desalination*, 2011, 273(7): 267-275.
- [14] 刘瑞霞, 汤鸿霄. 负载钨纤维吸附剂对氟离子的吸附性能 [J]. *环境科学*, 2000(4): 34-37.
LIU Ruixia, TANG Hongxiao. Adsorptive properties of fluoride ion on lanthanum-loaded fibrous sorbent [J]. *Environmental Science*, 2000(4): 34-37.
- [15] HUANG C, LIU J. Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer [J]. *Water Research*, 1999, 33(16): 3403-3412.
- [16] KU Y, CHIOU H M. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina [J]. *Water Air Soil Poll*, 2002, 133: 349-360.
- [17] 邓 存. 活性组分在载体表面的分散状态 [J]. *宁德师专学报: 自然科学版*, 2006, 18(4): 337-343.
DENG Cun. The dispersion of active component on surface of the carrier [J]. *Journal of Ningde Teachers College: Natural Science*, 2006, 18(4): 337-343.
- [18] HIEMSTRA T, VAN Riemsdijk W H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr) oxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 210(1): 182-193.
- [19] 王凡. Ca-AL-La 复合除氟材料的制备及其除氟性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [20] 于 洋, 岳秀萍, 刘吉明, 等. Mg/Al/Fe 型类水滑石焙烧产物吸附去除水中硫酸根离子 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(8): 3079-3084.
YU Yang, YUE Xiuping, LIU Jiming, *et al.* Removal of sulfate ions from aqueous solution via adsorption on calcined Mg/Al/Fe hydrotalcite-like compounds [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(8): 3079-3084.
- [21] 刘 琼, 郭华明. 活化铁锰结核的除氟性能研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30(8): 2263-2270.
LIU Qiong, GUO Huaming. Characteristics of fluoride removal by activated iron-manganese nodules [J]. *Environmental Science Technology*, 2009, 30(8): 2263-2270.
- [22] MANIRUDLIAN T S, NOELINE B F, MANOHAR M D. Phosphate removal from wastewaters using a weak anion exchanger prepared from a lignocellulosic residue [J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40: 2740-2745.
- [23] XU X T. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres [J]. *Desalination*, 2011, 272: 233-239.
- [24] 孟范平, 李永富, 周 游, 等. EGDE 交联的载钨壳聚糖微球对氟离子的静态和动态吸附 [J]. *化工学报*, 2011, 62(11): 3192-3200.
MENG Fanping, LI Yongfu, ZHOU You, *et al.* Static and dynamic adsorption of fluoride using La(III)-loaded chitosan beads crosslinked with EGDE [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2011, 62(11): 3192-3200.
- [25] 马刚平, 刘振儒, 赵春禄. 胶吸附氟性能研究 [J]. *中国环境科学*, 1999, 19(4): 345-348.
MA Gangping, LIU Zhenru, ZHAO Chunlu. Study on the removal of fluoride by using lanthanum oxide-coated silica gel [J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(4): 345-348.

基于废弃煤矿采空区的矿井水抽水蓄能调峰系统构建

李 庭^{1,2,3}, 顾大钊^{1,3}, 李井峰^{1,3}, 董斌琦¹, 刘淑琴²

(1. 国家能源投资集团有限责任公司, 北京 100011; 2. 中国矿业大学(北京), 北京 100083; 3. 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室, 北京 100011)

摘 要:为了更好地利用废弃煤矿遗留的大量地下空间资源, 构建并初步设计了一种抽水蓄能调峰系统, 该系统以煤矿地下水库相关技术为基础, 将井下采空区改造成地下水库存储和净化矿井水资源, 并利用地面与井下之间、井下各开采水平采空区之间的高度差, 在电网负荷低时将矿井水由地下水库提升至地面塌陷区改造的水库中蓄能, 在电网负荷高时放水发电补充电网。同时该系统还设有利用电化学等工艺对矿井水进行处理的单元, 利用过剩电量净化矿井水供给矿区生产、生活使用。在论述系统整体结构设计方案和技术原理的基础上, 通过实例设计和计算验证了系统的可行性。利用废弃煤矿采空区建设抽水蓄能调峰系统能够克服传统抽水蓄能电站的选址局限, 大幅减少建设成本与建设周期, 弥补我国电网调峰能力不足的短板, 为我国废弃煤矿的转型发展和地下空间资源的利用提供新的方向和思路。

关键词: 地下水库; 废弃煤矿; 电网调峰; 抽水蓄能

中图分类号: TV743; TD67 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2018)09-0093-06



Construction of pumped storage peak shaving system for mine water based on abandoned coal mine goaf

LI Ting^{1,2,3}, GU Dazhao^{1,3}, LI Jingfeng^{1,3}, DONG Binqi¹, LIU Shuqin²

(1. China Energy Investment Corporation Limited, Beijing 100011, China; 2. China University of Mining & Technology(Beijing), Beijing 100083, China; 3. State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 100011, China)

Abstract: In order to make better use of the large underground space resources left behind by abandoned coal mine, this paper preliminary constructs and designs a type of pumped storage peak shaving system. Based on the coal mine underground reservoir technology, the system makes the coal mine goaf to store and purify the coal mine water. By utilizing the discrepancy in elevation between the earth surface and underground, and the discrepancy in elevation among the different mining level coal mine goafs, the system stores electric energy by pumping water during low power grid load, and supplements power grid by draining water for power generation during high power grid load. Besides, this system also designs a coal mine water treatment unit by using electrochemical technology and purifies mine water for production and daily life by using excess power. This paper discusses the system work principle and system basic structure, and verifies the feasibility of the system by case-based design. This pumped storage plant overcomes the location limitation of traditional pumped storage power station, greatly reduces the construction cost and period, and makes up short board for the lack of peak load regulation in China's power grid. It provides a new development direction for abandoned coal mine and the utilization of underground space resources in China.

Key words: underground reservoir; abandoned coal mine; power grid peak shaving; pumped storage

0 引 言

煤炭在我国一次能源生产与消费中长期占主要

地位^[1], 经过长期的高强度开发, 我国资源枯竭的煤矿日益增多, 还有很多煤矿因为安全不达标或生产成本过高而退出生产。再加上近年来国内能源转

收稿日期: 2018-05-03; 责任编辑: 赵 瑞 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2018.09.015

基金项目: 中国工程院咨询研究资助项目(2018-XZ-10)

作者简介: 李 庭(1981—), 男, 江苏徐州人, 博士。Tel: 010-58131095, E-mail: liting36@126.com

引用格式: 李 庭, 顾大钊, 李井峰, 等. 基于废弃煤矿采空区的抽水蓄能调峰系统构建[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 93-98.

LI Ting, GU Dazhao, LI Jingfeng, et al. Construction of pumped storage peak shaving system for mine water based on abandoned coal mine goaf[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 93-98.

型和去产能政策的不断推进,越来越多的煤矿被迫停产废弃,我国煤矿数量已由20世纪90年代10万处左右减少到2016年底的不到8000处^[2]。

目前,国内煤矿关闭后的主要转型利用模式是建设成矿山公园,没有统筹和充分考虑废弃煤矿资源的开发利用,造成了地下空间等资源的极大浪费^[3-4]。废弃煤矿如何更好地转型与发展已成为社会关注和研究的热点,谢和平等^[3]提出了关停矿井立体化、生态化、资源化等转型升级的开发理念与技术路径;刘峰等^[4]探讨了利用井下空间储存石油、建设地下城市等新技术方向;袁亮等^[5]阐述了废弃矿井转型开发利用面临的科学问题;武强等^[6]提出了针对煤矿闭坑生态效应的开发和治理对策。另外在2017年和2018年的全国两会上,谢和平^[7]、袁亮^[8]、姜耀东^[9]等相继提议要高度重视废弃矿井的地下资源再利用问题。

废弃煤矿除了遗留了大量煤炭资源外,还有丰富的地下空间和矿井水资源。截至2016年我国重点煤矿掘进总进约8338 km^[10-11],其中大量的准备巷道(主要为上、下山与联络巷道)和开拓巷道(主要为回风与运输大巷、井底车场等)具有较高的安全支护条件,属于优质的地下空间资源。煤矿关闭停止排水后,矿井水不但会快速回弹淹没矿井,还会造成一定的地下水串层污染问题^[12]。只有将矿井水合理利用起来,才能避免水资源的浪费与污染。

废弃煤矿丰富的井下空间和矿井水资源,以及井下与地面之间的高度差都为建设抽水蓄能电站提供了良好的条件。目前,国外针对废弃煤矿改造成抽水蓄能电站的相关研究已取得了一定的成果。德国许多科研机构开展了相关研究,并于2017年建设了世界上第一个废弃煤矿抽水蓄能电站。德国鲁尔集团与杜伊斯堡-埃森大学合作将服役超过150年的位于德国北莱茵-威斯特法伦州的Prosper-Haniel煤矿改建成200 MW抽水蓄能电站,利用井下长约25 km巷道作为下水库储水,储水量100万m³左右^[13-14]。国内在此领域相关研究较少,谢和平等^[15]详细论述了煤矿井下抽水蓄能发电技术的原理和现状,并简单论述了利用采空区储水蓄能的设想。由此可见,国外研究与实践的重点是利用煤矿井下巷道储水蓄能的方式,受巷道体积较小的制约,无法大量储水,而国内研究目前总体还处于起步阶段。

近年来,煤矿地下水库技术在国内得到了大规

模成功应用,以煤矿地下水库技术为基础,利用废弃煤矿井下采空区和地面塌陷区改造后进行抽水蓄能,充分利用了井下空间资源和矿井水资源,相对国外仅用井下巷道的方式,具有更大的储水蓄能能力和更好的适用性,为我国废弃矿井的转型发展提供了新的思路。

1 采空区抽水蓄能调峰系统技术基础

1.1 分布式煤矿地下水库技术

国家能源集团(原神华集团)经过20余年科技攻关与工程实践,提出了矿井水井下储用的理念,首创了煤矿地下水库技术体系,利用煤炭开采形成的采空区岩体空隙作为储水空间,将安全煤柱用人工坝体连接形成水库坝体,同时建设矿井水入库设施和取水设施,将矿井水注入井下采空区进行储存和利用^[16-17]。作为一种新型的地下水利工程,煤矿地下水库由采空区、安全煤柱、人工坝体和取用水设施等组成^[17](图1)。

采空区岩体空隙储水

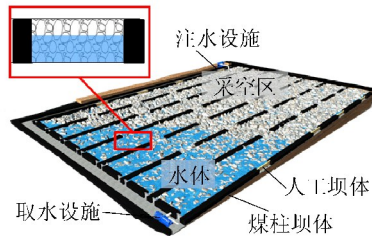


图1 煤矿地下水库示意

Fig.1 Coal mine underground reservoir

通过持续技术创新,国家能源集团又发展并创新出分布式煤矿地下水库技术,实现了在不同开采煤层建设多个水库,并通过库间调水通道实现各库之间的连通与联合调度^[16](图2)。

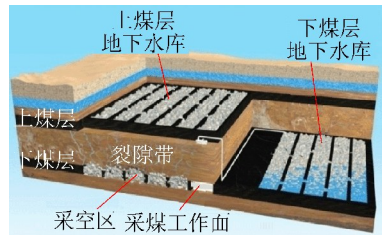


图2 分布式煤矿地下水库示意

Fig.2 Distributed coal mine underground reservoir

煤矿地下水库技术在神东矿区广泛应用,累计建成32座煤矿地下水库,储水量达3100万m³,是目前世界唯一的煤矿地下水库群^[16]。

1.2 抽水蓄能技术

由于发电、输电和用电基本上近似于同时发生的,所以很难有效地大规模储存电力。而用电端的需求却瞬息万变,在高峰和低谷之间不断波动。抽水蓄能是目前平衡电网峰谷差的最优技术措施。抽水蓄能技术在电网用电需求低时,将电网富裕电量用于抽取下库中的水至上库,此时电能转化为势能储存起来;当电网用电需求高时,将上库的水向下库释放,带动水轮机将势能转化为电能补充给电网(图3)。

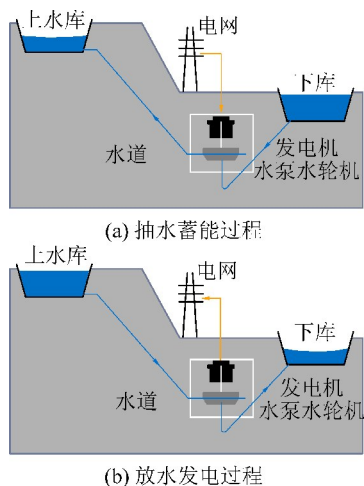


图3 抽水蓄能发电技术原理

Fig.3 Principle diagram of power generation technology of pumped storage

抽水蓄能电站相当于电能的“储蓄银行”,一般有2种蓄能方式,一种是利用电网低谷过剩电力“整存整取”,另一种是利用风能、太阳能等不稳定低效电能抽水,在放水发电时形成稳定高效电能的“零存整取”方式。抽水蓄能调峰方法具有启动速度快、可靠性高等优点,是电网运行管理的重要工具。

2 采空区抽水蓄能调峰系统实现方案

2.1 系统可行性分析

抽水蓄能电站的建设一般需要在地形、水文、电网等方面满足一定的条件。简单说来就是需要足够大的落差、足够多的水和足够强的电网需求,理论上来说,水量和落差越大,储能能力就越大。

地形条件方面,利用煤矿采空区建设的地下水库,一般都位于地面数百米之下,且位于不同开采水平的地下水库之间也普遍具有数十米到几百米的垂直距离,具有较好的地形落差条件。

水文条件方面,由于煤炭开采对地下含水层的破坏,会产生大量的矿井水,利用煤矿地下水库技术,可以存储足够的矿井水,神东矿区已建成的32座煤矿地下水库平均储水量达100万 m^3 ,水量满足抽水蓄能需要。

电网需求方面,目前我国抽水蓄能电站装机在电力装机中占比还不到2%,而美国和日本分别为7%和14%,我国调峰能力不足严重影响电力系统运行^[18]。此外,我国煤炭主产区主要位于内蒙古、新疆、宁夏、山西等地区,这些地区新能源项目较为集中,近年来新建了大量的光伏和风力发电项目,有些项目甚至直接利用了废弃煤矿的塌陷区、排土场、露采坑以及因采矿破坏的荒山荒地等土地进行建设^[19-20](图4^[19])。利用废弃矿井建设抽水蓄能电站,可为新能源项目日益增长的蓄能调峰需求提供较好的解决方案。



(a) 山西孝义全国首家采煤沉陷区光伏发电基地 (b) 霍林郭勒市矿山排土场光伏发电项目

图4 利用矿区废弃地建设的新能源发电项目

Fig.4 New energy power generation project constructed by wasteland of mining area

通过以上分析,可以看出利用废弃煤矿采空区建设抽水蓄能电站,满足一般抽水蓄能电站对地形、水文及电网方面的要求,是基本可行的。

2.2 系统实现原理

以风力和光伏发电为代表的新能源不连续性和不稳定性特点,是电网大量弃用的主要原因,针对此问题,本系统将新能源发电电力分成2个部分:一部分为新能源间歇性时期和大幅波动时期的不稳定电力;另一部分为去掉大幅波动电力后可持续的、保障性高的稳定电力。稳定电力用以向电网供电,在电网负荷低时,利用超出电网需求的新能源电力来驱动大功率水泵,将煤矿地下水库中的矿井水通过垂直钻孔提升至地表,排入利用煤矿塌陷区改造的水库中储存,达到蓄能的目的。在电网负荷高时,将塌陷区水库的水通过垂直钻孔放至井下,带动布置在井下巷道中的水轮机转动发电,用以补充电网的需求,发电后的水再次进入煤矿地下水库。不稳定电力和超出电网需求的电力还可用于供给以电化学和

压力驱动工艺为主的矿井水处理设施,用以降低矿井水处理成本,处理后的矿井水供给矿区工业、生活和生态使用。抽水蓄能调峰系统工作原理如图5所示。

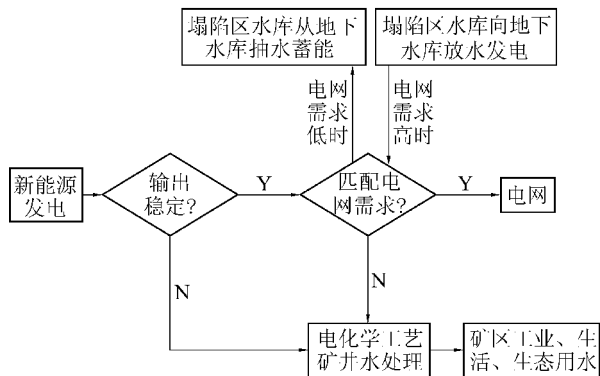


图5 抽水蓄能调峰系统工作原理

Fig.5 Work principle of pumped storage peak shaving system

2.3 系统基本结构与布置

采空区抽水蓄能调峰系统主体由上水库、下水库、水道系统、厂房系统和水处理系统5个部分构成。

1) 上水库: 煤矿开采会引起大面积的地面沉降,一般沉降深度在几米至数十米之间,很多沉降区由于降雨及汇流等原因已自然形成积水区,可直接选为上水库建设地址。而对于未积水沉降区,可选择防渗及地面条件较好的区域作为建库地址。选址完成后,按照地面水库建设要求完成相关改造。如果不具备地面上水库建设条件,可选择将位于较高位置的煤矿地下水库作为上水库,相应的选择较低位置的煤矿地下水库作为下水库。

2) 下水库: 煤矿地下水库由井下采空区经过改造后建成,不但能够存储与保护大量的矿井水资源,还对矿井水有净化作用。目前已建成的煤矿地下水库与地面垂直距离一般都在100 m以上,库均储水量达100万 m^3 左右,具有作为下水库的优良条件。下水库可由位于相同或不同开采水平的多个地下水库构成。

3) 水道系统: 一般来说,水道系统是指上水库与下水库之间连接的通道。国家能源集团研发了上下层地下水库之间的大垂距、高压差和高贯通精度的大口径垂直钻孔技术,成功地在神东大柳塔等矿应用于不同煤层间垂直调水^[16],还在哈拉沟矿、石圪台矿等矿利用垂直钻孔大量抽取煤矿地下水库的水至地表供给生产生活使用,技术成熟度高。因此可借鉴垂直钻孔技术,以多竖井方式深入井下作为连接上下水库的水道系统。

4) 厂房系统: 一般包括主厂房、副厂房、主变压器室、开关站等,全部布置于井下大巷内。煤矿井下大巷具有较为宽敞的地下空间和较高的安全可靠,充分利用后,可减少地下厂房的施工量,大幅降低厂房建设成本和建设周期。

5) 水处理系统: 分为井下和地面2个系统。井下水处理系统主要由2个煤矿地下水库构成,一个作为普通煤矿地下水库,一个作为地下清水库。井下产生的矿井水经过水仓简单沉淀后排入煤矿地下水库,利用煤矿地下水库的自净化机理对矿井水进行处理,降低矿井水中的悬浮物、COD等污染物后排入地下清水库储存,之后,除小部分直接回用于井下生产使用外,大部分矿井水在蓄能环节被提升至上水库。此外,地下水库对矿井水净化后,可有效降低矿井水对水轮机叶片、管道的磨损和腐蚀。地面水处理系统主要利用电网负荷低时或新能源发电不稳定电能驱动电化等处理设备对上水库中的矿井水进行处理,以廉价电能换取宝贵的水资源。处理工艺可根据具体水质选择电凝聚、电氧化、电渗析和反渗透等进行组合,处理后获取的高品质水可供给矿区居民生活、电厂或煤化工等使用。

通过以上分析,整个采空区抽水蓄能调峰系统的基本结构与布置如图6所示。

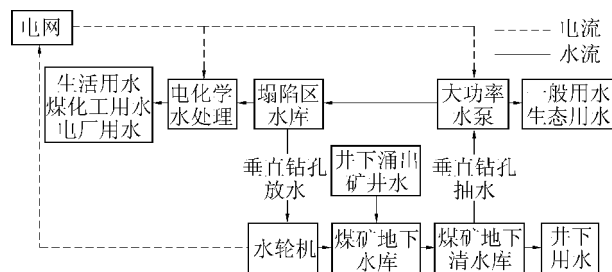


图6 采空区抽水蓄能调峰系统基本结构

Fig.6 Basic structure of pumped storage peak shaving system

3 采空区抽水蓄能调峰系统设计实例

以神东矿区某大型煤矿为例,根据该矿的实际情况进行了相关设计。该矿位于神东矿区核心区,处在内蒙古与陕西交界处,是千万吨级的大型煤矿,每天产生矿井水约1.1万 m^3 ,矿井水资源较为丰富。2个主采煤层分别距离地面150 m和250 m,已建成3座煤矿地下水库,其中2座位于较浅的第一开采水平,1座位于第二开采水平,总储水量约300万 m^3 。

该矿经过20多年的开采形成了大范围的塌陷