

高硫酸盐矿井水综合处理产业化技术研究

李林涛 江永蒙 郭毅定 (煤炭科学研究院西安分院 710054)

摘要 由于高硫酸盐矿井水离子组分复杂且含量高,使单一的水处理技术应用受到很大的限制,同时也使水处理部门承受昂贵的运行费及设备维护费。本文从废水综合处理产业化角度出发,依据无机化学反应中的溶度积规则,利用钡试剂净化高硫酸盐矿井水,在达到净化目标的同时,又能回收具有较高经济价值的沉淀性 BaSO_4 ,从而反向支持水处理工程的运行,使一个单一的矿井水处理项目变成一个具有商品水、商品沉淀性 BaSO_4 收益的综合产业部门。

关键词 矿井 水处理 产业化

中国图书资料分类法分类号 X703

作者简介 李林涛 36岁 硕士 高级工程师 水处理与回用

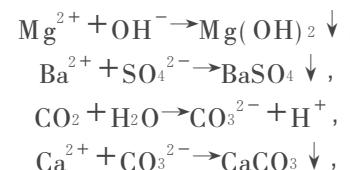
1 高硫酸盐矿井水分布与水质特征

高硫酸盐矿井水作为高矿化度矿井水的一个特征类型,主要分布在以苏、鲁、皖为中心的东部黄淮海平原区。以徐州矿务局为例,每年排放的 80 Mt 矿井水中,35%以上为高硫酸盐型矿井水。该区内一些煤矿区代表性高硫酸盐矿井水质见表 1。与长江、黄河淡水水质比较可看出,矿化度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,特别是 SO_4^{2-} 浓度高是其最突出的特征,引起矿井水高矿化度的主要水化学组成是 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。

2 高硫酸盐矿井水净化与沉淀性 BaSO_4 产出机理

根据表 2 中几种微溶物的溶度积与溶解度常数,对比高硫酸盐矿井水的水化学组成,不难看出依据无机化学反应中的溶度积规则,在理论上可逐步实现对高硫酸盐矿井水的有效净化,并得到沉淀性 BaSO_4 。针对处理过程中水质 pH 偏高和含有较多 Ca^{2+} 的问题,可用 CO_2 (气)进行中和。化学反应如

下:



首先 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 pH 为 10.5~12 的水介质条件下,以具有混凝聚沉作用的胶体出现,因此可通过调节原水 pH 值来去除 Mg^{2+} 。

再者比较 CaCO_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 BaCO_3 溶度积,可看出 BaSO_4 较其它三种微溶物首先生成析出。因此向待处理水中引入一定量 Ba^{2+} ,即可获得沉淀性 BaSO_4 ,同时去除水中 SO_4^{2-} 。

表 2 几种微溶物(难溶物)的溶度积及溶解度常数(20℃)

指标	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	CaSO_4	BaCO_4	BaCO_3	CaCO_3
溶度积	1.8×10^{-11}	9.1×10^{-6}	6.1×10^{-10}	5.1×10^{-9}	2.9×10^{-9}
溶解度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5	1750	24	14.1	15

表 1 煤矿高硫酸盐矿井水水质特征

mg/L

矿区	矿化度	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	4 种离子和	剩余矿化物
大同 ¹	1562.0	215.1	86.5	329.6	756.7	1387.8	175.0
大同 ²	2223.6	232.5	155.6	317.2	1032.0	1737.3	486.2
徐州	2900.0	352.0	116.0	213.0	1859.0	2540.0	360.0
兗州	3004.0	617.2	182.3	239.3	1836.9	2875.7	128.3
淮北	1716.1~2859.9	275.7~576.2	98.9~127.3		443.4~1365		
长江	193.6	28.9	9.6	128.9	13.4	180.8	
黄河	377.9	39.1	17.9	162.0	82.6	301.6	

3 高硫酸盐矿井水综合处理技术

3.1 综合处理工艺

高硫酸盐矿井水综合处理技术以矿井水处理和回收沉淀性 BaSO_4 产品为主要设计思想, 以期达到综合降低水处理成本的目的。

本项技术在工艺上分 5 个阶段:

a. 第一阶段为高硫酸盐矿井水预处理, 以石灰软化为基础, 向预处理水中直接投加石灰粉或石灰乳液, 可直接去除水中 Mg^{2+} 、SS(悬浮物)、 HCO_3^- ;

b. 第二阶段为 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 的制取阶段, 通过热解 BaCO_3 原料直接制取和收集 CO_2 气体, 并利用浸取工艺制取高纯度的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

c. 第三阶段为去除 SO_4^{2-} 和制取沉淀性 BaSO_4 阶段, 可向处理水中直接投加一定浓度的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, 使 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 发生沉淀反应, 从而获取沉淀性 BaSO_4 ;

d. 第四阶段为回收并干化沉淀性 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 必要时辅以纯化工艺, 充分利用沉淀性 BaSO_4 良好的沉淀分离性, 采用常规的沉淀分离手段可达到回收沉淀性 BaSO_4 的目的, 尔后可辅以水洗进行纯化, 最后在 105°C 条件下干化制取沉淀性 BaSO_4 干粉;

e. 第五阶段为 CO_2 气体中和处理, 向处理水中注入 CO_2 气体, 通过 CO_2 气的酸化作用, 一方面调节出水 pH 值达到 $6.5\sim 8.5$, 另一方面可去除水中的 Ca^{2+} , 降低总硬度和矿化度。

处理工艺流程见图 1。

3.2 动态模拟实验

根据上述高硫酸盐矿井水综合处理工艺, 以徐州矿务局张双楼煤矿高硫酸盐矿井水为处理对象,

市场购置 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、石灰粉、聚合氯化铝工业品为处理试剂, 在每小时处理 240 kg 矿井水的动态模拟装置是进行实验。动态模拟装置主要包括高位水箱、综合反应斜板沉淀器、砂滤器和 CO_2 酸化器, 其中综合反应斜板沉淀器水力总停留时间 60 min, 斜板沉淀区水力停留时间 32 min, 液面上升速度为 0.02 m/min;

砂滤器砂层高度 20 cm, 过滤面积 38 cm^2 。动态模拟实验主要技术参数与实验结果见表 3, 沉淀性 BaSO_4 产出与回收特征见表 4。

从上述动态模拟实验及其结果可看出, 常规化学反应和沉淀、过滤技术均可达到对高硫酸盐矿井水处理的目的, 使出水水质相关指标达到生活饮用水要求, 并同时回收沉淀性 BaSO_4 。

4 沉淀性 BaSO_4 品质及其市场状况

实验回收的沉淀性 BaSO_4 品质为:

粒度 $1\sim 5 \mu\text{m}$;

纯度 $>92.48\%$;

白度 $>95\%$;

依据行业运用产品标准, 本实验产品质完全满足石油钻井用重晶石粉要求, 并达到化工用 II 级品, 若对实验产品进一步进行酸化提纯, 其品质可达到化工用 I 级品与油漆、橡胶、普通玻璃用重晶石粉的质量要求。

从市场状况看, 不同品质 BaSO_4 市场价格反差强烈。药用 BaSO_4 , 粒度小于 $25 \mu\text{m}$, 平均价格在 700 元/t 左右; 工程塑料用 BaSO_4 , 粒度小于 $15 \mu\text{m}$ 市场价格在 3200 元/t 左右, 最低 1700~1800 元/t; 石油钻井用 BaSO_4 , 要求相对密度大于 4.2, 市场价格 420~430 元/t; 某些高档油漆、涂料等用 BaSO_4 , 市场价格最高达到 7000~8000 元/t。另外, 在保证

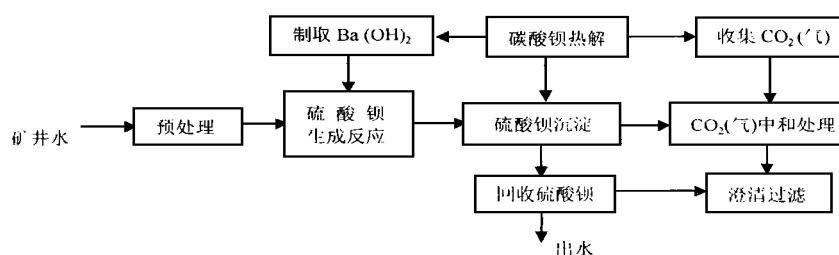


图 1 高硫酸盐矿井水综合处理工艺流程图

表 3 动态模拟试验主要技术参数与实验结果

工艺阶段	原水水质	预处理	去除 SO_4^{2-}	CO_2 中和	去除率/%
药剂		石灰粉 (纯度 60%~70%)	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ (纯度 65%~85%)	商品 CO_2 气体	
药剂投加量		10% 石灰乳液 90 mL/min	20% $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 热溶液 (80°C) 120 mL/min	0.001 m^3/min , 绝对投加量为 3.67 g/L(水)	
pH	6.0	13.5	13.5	7.0	
浊度/度	>100	3 (砂滤)	>100	3 (混凝沉淀)	>98
$\text{Ca}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	187.2	952.4	1040.7	147.2	21
$\text{Mg}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	102	5	1.81	1.5	98
$\text{SO}_4^{2-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2170	1778	190.1	188.47	91
$\text{HCO}_3^-/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	683.22	0	0	253.3	
$\text{CO}_3^{2-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0	84.7	46.58	0	
矿化度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3480			1390	60
总硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	885.75			373.2	58
总碱度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	683.2	849.47	2722.6	252.3	63

表 4 沉淀 BaSO_4 生成沉淀分离条件与回收率

水质条件	模拟装置	反应条件	沉淀分离条件	沉淀性 BaSO_4 产出率	沉淀性 BaSO_4 回收率
经去除 SS 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 的处理, 浊度小 于 5 度	综合反应斜板 沉淀器, 处理规 模 240 kg/h	常规电动搅拌条件下, 在模 拟装置的投药反应区, 搅拌速 度以不产生沉淀为准, 水力停 留时间为 18 min	经反应生成的 BaSO_4 微粒, 在 常规的斜板沉淀区进行分离, 水力停留时间 32 min, 液面上 升速度 0.02 m/min	5.2 g/L(水)	93%

BaSO_4 纯度的前提下, 2~3 μm 粒度的 BaSO_4 市场价格可达到 8000 元/t 左右, 5~8 μm 粒度为 4000 元/t 左右, 13 μm 粒级为 1000~1200 元/t, 32 μm 粒级为 400~500 元/t, 45 μm 的 BaSO_4 售价可达 2000 元/t。

依照目前价格趋势, 本实验回收的沉淀性 BaSO_4 粉产品可达到 3000 元/t 左右。

表 5 钡盐净化高硫酸盐矿井水工程综合经济评价

序号	项目	工程投资/万元	运行成本/元·t ⁻¹ (水)	收益/元·t ⁻¹ (水净化水)	收益/元·t ⁻¹ (BaSO_4)
1	水处理部分, 包括 回收沉淀性 BaSO_4	122	4.61		
2	净化水销售			1.00	
3	沉淀性 BaSO_4 销售(2000 元/t)			10.4	
4	综合收益	122		+6.79	

5 综合经济评价

利用本项技术, 针对处理规模为 1 kt/d 的工程, 其综合经济评价结果见表 5。从表 5 可看出, 采用综合处理技术, 在解决处理成本问题的同时, 可以得到较好的经济回报。

6 结论

a. 利用钡试剂(碳酸钡或氢氧化钡)净化高硫酸盐矿井水技术是可行的, 出水水质相关指标可以达到生活饮用水要求。

b. 通过沉淀性 BaSO_4 的市场收益可大幅度降低水处理运行成本, 并可得到较好的经济回报, 钡试剂(碳酸钡或氢氧化钡)净化技术可以作为高硫酸盐矿井水综合处理产业化技术进行开发和应用。

(收稿日期 1999-09-16)

THE RESEARCH OF A COMPREHENSIVE INDUSTRIALIZATION TECHNOLOGY ON THE TREATMENT OF MINING WATER CONTAINING MUCH MORE SULPHATE ANION

Li Lintao Jiang Yongmeng Guo yiding (Xian Branch CCRI)

Abstract As the reason of both the ion components' complexity and the higher content of various ion, not only will a single water treatment method be confined, but the section of the water treatment has need to bear higher expenses of the engineering operation in the purification of the higher-sulphate mine water. In the opinion of the comprehensive industrialization of the waste water treatment and the rule of the solubility product, the method using the barium reagent has been proved to be feasible in the purification of the higher-sulphate mine water through authors' experiments. It can make a single water-treating project to become a comprehensive industrialized department that has the products of clean water and of precipitate barium sulphate.

Keyword mine water; treatment; industrialization