

文章编号:1671-6833(2003)01-0093-04

# 煤矿采空区地下水的化学脱硫技术

王志荣<sup>1</sup>, 李铁强<sup>2</sup>

(1. 郑州大学环境与水利学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南煤炭科学研究所, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 河南省煤矿系我国大水矿区, 采空区地下水水患严重. 通过对河南省煤矿酸性老窑水水化学环境、水化学特征及水化学成因的综合分析, 提出了用化学脱硫技术处理矿井酸性水的原理及合成混凝剂的使用方法, 并导出了相应的工艺参数. 即合成混凝剂中氢氧化钙与铁铝酸四钙的重量比为 1:1.3~1:1.5; 酸性老窑水水温每增加 10℃ 生石灰投放量可适当减少 50 mg/L, pH 值每增加一个单位, 生石灰投放量相应减少 25 mg/L. 实践证明, 用上述物化方法和工艺参数处理矿井水是可行的.

**关键词:** 酸性老窑水; 污水处理; 化学工艺; 综合利用

**中图分类号:** TD 167; TD 12

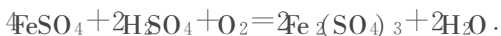
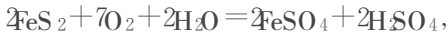
**文献标识码:** A

## 0 引言

采空区地下水俗称老窑水, 在我省主要煤矿区蕴藏量巨大, 约占地下水总储量的 1/3. 随着煤层开采逐渐引向深部, 其蕴藏量有逐年增加的趋势<sup>[1]</sup>. 老窑水在向采空区汇集时受到残留煤体的污染, 一方面消耗了大量宝贵的地下水水资源, 另一方面又成为地下水库以高水头悬挂在采区之上, 严重威胁着矿井安全生产. 我省许多大水煤矿一般采用钻孔、疏干、排放老窑水的方法来减轻矿井突水压力. 因而在矿区形成了新的二次污染源, 已被国内外所关注.

## 1 矿区老窑水水质特征

老窑水多处于封闭状态, 迳流条件差, 残留煤体中的金属硫化物在地下水和氧气的共同作用下随即氧化成大量的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子<sup>[2]</sup>, 反应式如下:



就高硫酸根含量水质而言, 富、高硫煤是形成酸性老窑水的直接主要原因. 其次地面矸石堆中的孔隙水、和大气酸性降水都有可能回渗到采空区污染地下水. 郑州矿区朝阳沟煤矿井下老窑水水源点取样分析表明, 老窑水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量一般为 500~800 mg/L, 有些矿井超过 1000 mg/L, pH 为 2.5~3.0.

## 2 酸性老窑水化学脱硫工艺

处理煤矿酸性水关键之一是清除硫酸根. 目前国内普遍采用生石灰或熟石灰作中和剂处理, 由于中和产物  $\text{CaSO}_4$  微溶于水, 处理后的出水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量仍然很高, 难以回用于煤矿生产或生活用水. 因此必须选择合成混凝剂来处理  $\text{CaSO}_4$ .

### 2.1 混凝剂类型选择

矿井酸性水处理, 涉及一个国家或地区的科学技术水平和经济能力. 治理污水、保护环境已经成为当今环境地质界的热点, 而且积累了大量经验. 由于河南省酸性老窑水蕴藏量大, 水质复杂, 必须采用适合当地实际情况的矿井污水处理方法和工艺流程. 即采用物化处理方法, 根据其水量水质特点采用蓄水沉淀和混凝技术, 通过试验来选择最佳混凝剂类型, 确定最佳混凝剂投放量以及最佳混凝剂运行条件, 以产生最佳的经济效益和社会效益.

河南省经济在全国相对落后, 地方财政对环保事业的投入非常有限. 因此, 合成混凝剂的化工原料必须是量大价廉易得. 针对矿井水水质酸性偏高, 易腐蚀工业锅炉与管道等特点, 笔者在实验室经过大量试验和反复对比, 最终确定用石灰粉和铁铝酸四钙(重量比 1:1.3~1:1.5)合成的混凝剂处理污水效果较好(水样取自郑州矿区朝阳沟煤矿井下老窑水). 石灰粉(生熟皆可)来源于建材

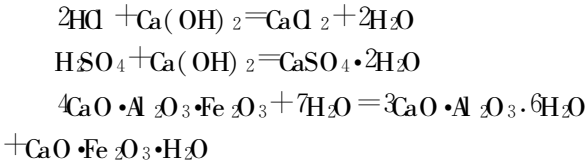
收稿日期:2002-12-01; 修订日期:2003-01-07

作者简介: 王志荣(1963-), 男, 浙江省嘉兴市人, 郑州大学讲师, 硕士, 主要从事水文地质及工程地质方面的研究.  
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

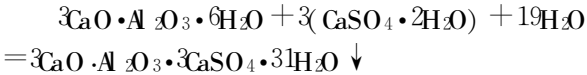
市场,铁铝酸钙是一种廉价化工产品,市场上容易大量获得.

2.2 物化处理与工艺参数

酸性老窑水在蓄水池经过 2~3d 的物理沉淀后,即可投入混凝剂.混凝剂中氢氧化钙与铁铝酸四钙的重量比控制在 1:1.3~1:1.5 为宜.污水处理的化学过程首先是发生中和反应和水化反应:



水化铝酸钙可以继续和二水石膏发生化合反应生成难溶于水的水化硫铝酸钙针状结晶体(钙矾石).化学反应式如下:



上述化合反应为不可逆反应,它可以直接减少矿井水中二水石膏的浓度,提高硫酸或盐酸与氢氧化钙中钙离子的交换量,从而降低SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>的浓度.

水化铁酸钙是一种具有很大比表面的凝胶团,经相互吸引后可聚合成稳定的絮凝结构,既可吸附一定量的有害元素,也可吸附大量的CaCl<sub>2</sub>和CaSO<sub>4</sub>等对锅炉有害物质<sup>[3]</sup>.

混凝剂投放量主要考虑矿井污水的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度及pH 值和水温等因素.混凝剂投放量与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度基本成线性关系如图 1 所示.

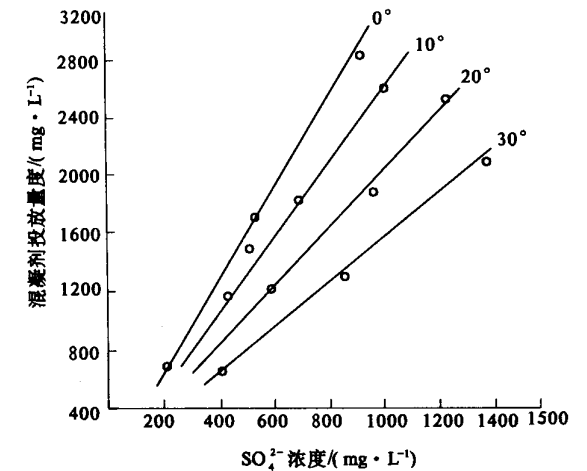


图 1 混凝剂投放量与老窑水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度及水温的关系曲线

Fig.1 Correlation curve of coagulant quantity put in versus SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> density and temperature of waste water

酸性老窑水水温每增加 10℃,生石灰投放量可适当减少 50mg/L pH 值每增加一个单位,投放量相应减少 25mg/L,水样SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度为 1200mg/L,如图 2 所示.笔者在实验室用上述物化方法和工艺参数对不同水质老窑水水样进行处理收到很好的效果,各项指标均符合国家《生活饮用水水质标准》和《工业用水水质标准》,如表 1 所示.

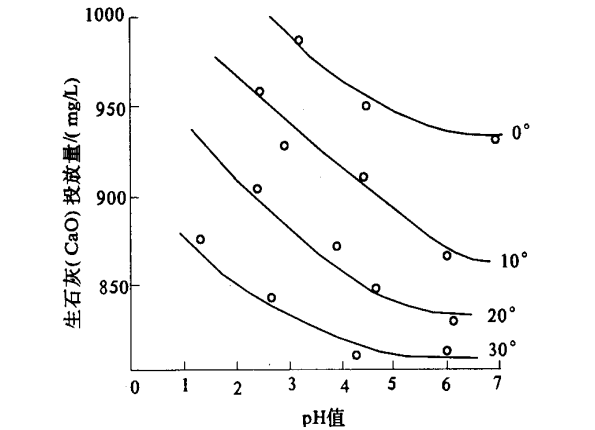


图 2 生石灰投放量与老窑水pH 值及水温的关系曲线

Fig.2 Correlation curve of quicklime quantity put in versus pH value and temperature of waste water

表 1 矿井污水处理水质指标测试数据

Tab.1 Testing results of water quality indices of

mine sewage processing		mg/L
分析项目	处理前污水	处理后污水
pH 值	3.5	7.5
氯化物	0.645	0.045
氟化物	1.4	0.6
砷	0.08	0
镉	0.12	0
硒	0.78	0
硫酸根	1200	176
起泡系数	500	200
腐蚀系数	>0	<0

说明:矿井污水水样取自朝阳沟煤矿,水温 180℃,CaO 投放量为 0.9g/L,4CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 投放量为 1.8g/L,表中未列指标项目表明均符合国标要求.

3 应用实例

河南省平顶山矿区是解放后由我国自行勘探、设计、建设起来的重点煤炭基地,目前共有 13 对生产矿井,设计能力为 1606 万吨/年,1990 年实际产量已达 1830 万吨.除生产矿井外,尚有地面工厂、机关及科研单位 22 个,全矿务局职工包括家属在内共有人口约 27 万人.

3.1 矿区供水概况

平顶山矿区现有三个供水系统：一是市自来水公司供水系统，其供水范围为矿务局机关及职工家属的生活用水，另有部分局属辅助企业和生产单位的工业用水，供水量约 4 万吨/天。二是自备深水井，出水量为 1.77 万吨/天。三是局属矿井水处理厂形成的供水系统，总设计能力为 10.7 万吨/天，占矿区总用水量的 65%。处理后矿井水经定期化验水质合格，pH 值指标能达到国家污水综合排放标准要求。

3.2 老窑水处理工艺

老窑水利用工程是一项利国利民的新生事物。由于各级领导对矿井水利用的重视，局属各矿自 20 世纪 70 年代起就相继建立了井下水处理厂，基本解决了各矿用水紧张问题。但是随着矿井开采时间的积累，矿区地下水降落漏斗逐渐扩大，井下涌水量日益减少<sup>[4]</sup>。为了保证各厂清水生产能力，有些矿井已经开始利用老窑水，以五矿水厂为例（产水量 0.9 万吨/天），利用上述物化方法处理酸性老窑水的工艺流程如下：

井下排水→沉砂池<sup>加混凝剂</sup>→三层反应池（下面两层为隔板式反应池，上层为回转式反应池）→斜管沉淀池→虹吸滤池<sup>加氯消毒</sup>→清水池→加压泵房→用户。

各矿井水处理厂的生产废水，都设置回收池。废水在回收池中沉淀后，用泵打入水处理厂的沉砂池，与井下水一起进行处理。煤泥（含钙矾石）经晒泥场晒干后，卖给附近农民作燃料。

3.3 污水处理效益

3.3.1 环保效益

由于矿区老窑水的处理和利用，既减轻了矿井突水压力，又改善了矿区环境。过去老窑水直接排入地面水系，黑色酸性水污染了环境，影响了农副业生产，而且严重地损害了煤炭企业的形象。

3.3.2 经济效益

矿井老窑水按日产水 2 万吨/天计算，平顶山市民用水价 0.17 元/吨，工业用水 0.32 元/吨，全年共收入水费 178.52 万元（按工业、生活用水各占一半计算），扣除成本和其他开支外（不含井下排水费），每年可净盈利 91.75 万元。此外矿山还节约排污费 5~20 万元/年。

3.3.3 社会效益

由于矿区井下水的处理，既充分利用了水资源，较大地缓和了矿区供水紧张程度，又减轻了城市供水压力。各水厂建成后，安置了一批待业青年，促进了劳动就业和社会稳定。

4 结论

（1）煤矿酸性水脱硫关键是去除硫酸钙，以提高硫酸与氢氧化钙的离子交换量，从而降低  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度。当酸性水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量  $< 500 \text{ mg/L}$  时，经物化反应、沉淀、过滤处理后，出水总  $\text{SO}_4^{2-}$  含量  $< 100 \text{ mg/L}$ ，水质清澈，可以利用于煤矿生活生产用水。当污水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量  $> 500 \text{ mg/L}$  时，在回流沉淀池出水重复处理或适当加大混凝剂投放量的条件下，也能保证高效脱硫。

（2）在利用酸性老窑水灌溉农田的矿区，使用前可加入适量浓度为 17% 的氨水，投放量按下式估算：

$$W = a \cdot m \cdot l \cdot 10^{-4} / 17,$$

式中：W 为氨水投放量，kg；a 为投放系数（一般取 1.5 左右）；m 为硫酸根浓度，mg/L；l 为酸性老窑水体积，L。

由于溶液中氢氧化胺容易分解形成氨气挥发，夏季使用时投放量应适当增加 10%—20%。处理后老窑水可作为复合化肥水直接浇地。

（3）具备清污分离能力的矿井，在井下也可利用本工艺处理酸性煤层水。因此化学脱硫技术具有良好的推广应用前景。

此项工作由国家煤炭科学基金资助，工作中得到中国矿业大学任德贻教授、原河南省煤炭厅基建副总工程师袁振声及安全副总工程师黄体信同志的指导与帮助，在此致谢。

参考文献：

[1] 李栋臣. 略论河南省煤矿床水文地质区域特征[J]. 中州煤炭, 1996(4): 13~15  
[2] 汪世花. 鹤壁矿区各含水层水化学特征与水源判别初探[J]. 中州煤炭, 1996(2): 30~31  
[3] 何争光, 买文宁. 苏湾稳定塘生态处理工程的研究与设计[J]. 郑州大学学报(工学版), 2002, 23(3): 33~36.  
[4] 李正根. 水文地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1980.

Application of Chemical Desulfuring Technology to Groundwater  
of Mined out Area in Coal Mine

WANG Zhi -rong<sup>1</sup>, LI Tie -qiang<sup>2</sup>

( 1. College of Environmental & Hydraulic Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002,China ; 2. Institute of Coal Sciences  
of Henan Province , Zhengzhou 450002,China)

**Abstract :** The coal mines of Henan province are surely abundant water mining areas in China . The problem of the waste groundwater is much serious too . Through synthetical analyses of the water chemical characteristics , water chemical environment and the water chemical origin of acid groundwater this paper proposes the principle of chemical sulfer erasing technique which can process mine acid water and the compound coagulant applying method . Some corresponding technology parameters are discussed . The weight ratio of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  is about 1 : 1.3~1:1.5. Quick lime quantity put in must diminish 50 mg /L when the temperature is increased by 10℃ and diminish 25 mg /L when pH value is increased by one unit . The processing of mine water with the method of chemical sulfer erasing technique is practicable .

**Key words :** acid waste water ; disposal of waste water ; chemical technology ; synthetical utilization

( 上接第 75 页)

[ 3 ] 吴鲁周,杨 弟.渗硼层的观察与分析[J] .金属热处理,1987,( 2 ) :9~13.

[ 4 ] 冯承明,许 斌,华 丽.渗硼过程的稀土催渗与共渗研究进展[J] .金属热处理,1995,( 6 ) :3~4.

[ 5 ] 吴宝善,谢泽嘉,何 力.固体渗硼层中孔洞成因的探讨[J] .金属热处理学报,1985,( 2 ) :20~29.

[ 6 ] 吴宝善.关于金属硼化物几个问题的探讨[J] .金属热处理学报,1986,( 1 ) :21~24.

[ 7 ] 蒋百灵,雷廷权.渗硼层的形成和生长机制及其动力学过程分析[J] .金属热处理,1991,( 4 ) :17~19.

Study on Microstructure of Boronizing Layer and Boronizing Process  
Parameters of  $4\text{Cr}13$  Stainless Steel

YANG Kai -jun , WANG Xi -ke , ZHU Shi -jie

( College of Materials Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

**Abstract :** This paper solves the boronizing problem of  $4\text{Cr}13$ stainless steel by adding RE compound and optimizing the process parameters .It is concluded that optimization process parameters are  $920\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$  and value of RE is 0.5%wt by the orthogonal tests .The microstructure and phases of the surface and sub surface and micro hardness of boronizing layer are analysed and observed by means of the optical microscope , x ray and micro hardness tester .The results show that after adding RE the depth of boronizing layer increases and the morphology ,microstructure and brittleness of boride are improved greatly the main phases on the surface of boronizing layer are  $\text{Fe}_2\text{B} \cdot (\text{Fe} \cdot \text{Cr})_2\text{B}$  .

**Key words :**  $4\text{Cr}13$ stainless steel ; boronizing ; RE