



## 絮凝剂在矿井水处理中的应用进展

李立欣<sup>1</sup>, 贾超<sup>1</sup>, 张瑜<sup>2</sup>, 马放<sup>3</sup>

(1. 黑龙江科技大学环境与化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150022;

2. 大连市药品检验所, 辽宁 大连 116021;

3. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 矿井水的污染防治问题一直都是我国能源的开发利用产业中最重要的研究对象。我国是世界煤炭消耗大国, 随着煤炭的大量开采, 矿井废水带来的污染问题也日益严峻。本文分别阐述了有机絮凝剂、无机絮凝剂和微生物絮凝剂在矿井水处理中的作用及应用特点。提出今后絮凝剂处理矿井水研究的主要发展趋势。

**关键词:** 矿井水; 有机絮凝剂; 无机絮凝剂; 微生物絮凝剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.001

中图分类号: TD952; X752 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 05-0001-05

矿井水是一类具有煤炭行业特色的废水, 主要是由于采空区塌陷和巷道揭露而波及到的水源所致<sup>[1]</sup>。未经处理的矿井水如果直接排放或外流会对自然环境造成污染与工业水资源浪费。因此, 煤矿开采产生的矿井废水污染问题十分严重。采用混凝沉淀、过滤和消毒处理等工艺处理废水, 其中混凝处理作为核心工艺, 而絮凝剂则是混凝技术的关键<sup>[2-3]</sup>。

因此, 选择高效的絮凝剂能够提高矿井水处理效果及出水水质, 对进一步提高水资源的利用率具有十分重要的意义。通过对不同类型絮凝剂絮凝机理的分析以及絮凝效果的对比, 论述絮凝剂在矿井水各处理工艺中的应用。目前, 絮凝剂主要包括无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂三大类。

### 1 矿井水分类

矿井水是一种复合型水, 主要含有有机污染

物、无机污染物、细菌、微生物、放射性物质和其他有毒有害物质。我国的矿井水一般含有许多以岩粒和煤粉形成的悬浮物和可溶性盐。按照矿井水中存在的污染物性质的不同, 可以将其划分为高矿化度矿井水、酸性矿井水、含悬浮物矿井水、含特殊污染物矿井水和洁净矿井水五大类<sup>[4]</sup>。

高矿化度矿井水, 水中含有 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 等离子, 水中离子浓度均大于1 g/L。水质多为中性或偏碱性, 有苦味和涩味, 又叫苦咸水, 也可分为盐水和微咸水。这也是其不能直接用作生活用水和工农业用水的部分原因。含悬浮物矿井水, 约占我国北方煤矿矿井水的60%。水质主要呈中性, 含有大量岩粒、煤粉和其它各类悬浮物质。这种矿井水浊度高, 主要呈灰黑色, 长期外排, 会淤塞河道、破坏景观、影响农作物及水生生物的生长。酸性矿井水, 是指水质pH值小于5.5的矿井涌水, 开采含硫元素较高的煤层时, 硫化物受到升华和氧化等联合作用后,

收稿日期: 2017-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(51408200; 51678222); 哈尔滨市科技创新人才研究专项基金(2015RQQXJ015); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金(ES201803); 黑龙江省教育厅科学技术研究(12513088; 12533067); 黑龙江科技大学青年才俊培养计划(Q20120201)

作者简介: 李立欣(1980-), 男, 博士, 副教授, 主要从事矿山环境治理, 絮凝剂水处理技术研究。

通讯作者: 马放(1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境生物技术研究工作。

逐渐产生硫酸,从而使矿井水呈酸性。酸性矿井水处理达标后主要用于一些水质要求低的工业用水或直接排放到地表水中。含特殊污染物矿井水,一般指含放射性元素矿井水、油类矿井水、含氟矿井水或含微量有毒有害元素矿井水,排放量小,但不处理外排会对水体造成一定的污染。洁净矿井水,是指基本上符合生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006),未被污染的矿井水中含多种微量元素,有的可作为矿泉水。目前,矿井水的各类主要处理工艺普遍采用混凝、沉淀、过滤、反渗透等工艺技术<sup>[5]</sup>。

## 2 无机絮凝剂

### 2.1 无机凝聚剂

传统无机凝聚剂一般为氯化铝、氯化铁、硫酸铁等的铝盐、铁盐。无机凝聚剂在水中水解产生正价的金属离子,对水中表面呈负电性的颗粒产生吸附作用,继而中和压缩双电层并形成絮团,最终使其凝聚沉降。此种凝聚剂主要起到降低胶体表面的电动电位致使颗粒间排斥力降低,产生凝聚作用<sup>[6]</sup>。但由于传统无机凝聚剂在单独使用中的一些缺点,故通常与其他凝剂复合联合使用。

### 2.2 无机高分子絮凝剂

无机高分子絮凝剂以聚合态的铁盐和铝盐为主。主要包括有聚合硫酸铝(PAS)、聚合氯化铁(PFC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝(PAC)、聚合磷酸铁(PFP)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合磷酸铝(PAP)、活化硅酸(AS)、聚合硫酸铝铁(PAFS)等物质。无机高分子絮凝剂的絮凝效果与传统絮凝剂相比更为突出,并且已经广泛应用于水体富营养化、给水、城市污水、工业废水等各类污、废水的处理中,成为水处理中主要的一类絮凝剂<sup>[7]</sup>。

聚合态铁盐铝盐主要通过 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 的水解产物使水中煤粉等微小颗粒物脱稳,凝聚成悬浮颗粒,这些悬浮颗粒经吸附架桥作用形成较大絮团,在沉降过程中能起到粘附卷扫的作用,絮凝

效果十分明显。

目前矿井水混凝处理中效果最好和应用最多的一种混凝剂是聚合氯化铝(PAC)<sup>[8-10]</sup>。李福勤等<sup>[9]</sup>通过对高浊矿井水的最优GT值及混凝特性等的研究,得到了处理含悬浮物矿井水混凝优化后的水利条件:混合G值(搅拌的水利梯度)25-30 s-1,GT值900-1700,反应G值7-10s-1,GT值8000-12000,这个范围明显低于地表水的设计参数。这为高浊度矿井水处理工程设计提供了理论依据。王建兵等<sup>[11]</sup>利用 $FeCl_3$ 和聚合氯化铝(PAC)作为混凝剂处理矿井水,对于浊度和铁锰离子的去除方面取得了较好效果。当矿井水浊度为159~168 NTU,铁锰离子的质量浓度分别为29.6~32.1mg/L和2.2~2.4 mg/L,PAC为60 mg/L、聚丙烯酰胺(PAM)为0.2 mg/L、快速和慢速搅拌G值分别为39.8和5.4时处理效果最好。

高宝玉<sup>[12]</sup>等利用PAFC进行处理矿井水的实验,在投加40 mg/L的聚合氯化铝铁的条件下,矿井水的SS和COD去除率分别达到90%和82%。

冬季矿井水处理时,进水水温普遍较低,水的黏度增大而使沉降速度减小,温度低时气体的溶解度会增大。因此,这些气体吸附在絮凝体表面,絮凝体密度变小,沉降性能变差。而具备优良絮凝特性的铁盐絮凝剂,如PAFC,就能够很好的解决沉速慢和絮体密度低的问题<sup>[13]</sup>。

## 3 有机絮凝剂

### 3.1 人工合成有机絮凝剂

人工合成有机絮凝剂主要指利用高分子有机物的特殊结构特点,如:支链较多、相对分子量大和带有丰富的官能团等,通过人工合成而得的特定絮凝剂。人工合成的有机高分子絮凝剂主要有双氰胺-甲醛类阳离子絮凝剂、聚丙烯酰胺(PAM)、DMAAC-AM(二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺)共聚物、有机胺-环醚聚合物阳离子絮凝剂、DMC-AM[(甲基)丙烯酰氧乙基三甲氯化铵-丙烯酰胺]共聚物等,其中聚丙烯酰胺的

应用最广泛<sup>[14]</sup>。絮凝剂可分为两性型、阴离子型、阳离子型和非离子型四种类型。

高杰<sup>[15]</sup>等从单独利用PAM处理矿井水的实验中得到,当聚丙烯酰胺的投加量在小于500 μg/L时,浊度的去除效果比较明显,但之后随着聚丙烯酰胺的增加,上清液浊度下降幅度变得很小。PAM投加量达到800 μg/L时,上清液的浊度达到最低,此时浊度为254 NTU,之后上清液浊度随PAM投加量的增加呈上升趋势。

使用一种高分子絮凝剂往往得不到较好的絮凝效果,因此,通常将高分子絮凝剂与其他无机絮凝剂复合使用。较为常用的药剂组合为“聚合氯化铝+聚丙烯酰胺(PAC+PAM)”<sup>[16]</sup>。杨磊等<sup>[17]</sup>将PAM和PAC复合使用,从对不同浊度的矿井水进行的试验中得到:当初始浊度为946 NTU时,聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的较佳投加量分别为17.7 mg/L和3 mg/L;当初始浊度为592 NTU时,聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的最佳投加量分别为12 mg/L和2 mg/L;当矿井水初始浊度为191 NTU时,聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的较佳投加量分别为12 mg/L和0.5~1 mg/L。

李福勤等<sup>[18]</sup>对邢台某矿矿井水的处理进行实验,结果表明聚合氯化铝(PAC)+非离子型聚丙烯酰胺(NPAM)为较佳处理药剂,出水水质稳定达到《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426-2006)。

### 3.2 天然有机高分子絮凝剂

天然有机高分子絮凝剂是指由天然物质中提取并经化学改性后所得到的絮凝剂。由于天然高分子改性絮凝剂具有活性基团多、无毒无害、可再生、价格便宜、来源丰富等特点,天然有机高分子絮凝剂在矿井水处理行业具有广泛的应用前景<sup>[19]</sup>。其主要含有淀粉类絮凝剂、木质素类絮凝剂、甲壳素类絮凝剂、植物胶类絮凝剂、纤维素类絮凝剂<sup>[20-21]</sup>。

与无机絮凝剂相比,有机阳离子高分子絮凝剂具有用量少、生成污泥量少且易处理、受盐和

pH值及温度等因素影响小、絮凝速度快等优点,在实际应用中最有效,也是使用最广的絮凝剂。马亚锋<sup>[22]</sup>从利用阳离子改性淀粉絮凝剂进行处理矿井水的实验得到:当阳离子淀粉絮凝剂投加量为15 mg/L时,浊度去除率最高为95.59%,产生的絮体颗粒较大,结构紧密,并且受外界因素如温度及pH值的影响比较小,稳定性好。但是产生的矾花小,絮体颗粒的沉降速度慢。

秸秆是由许多不同种类的碳水化合物相结合而形成的复杂物质,它的成分主要是半纤维素、纤维素和木质素。这些不同种类的碳水化合物分子之间主要依靠氢键来结合,半纤维素和木质素之间除氢键外,还可以依赖化学键结合。另外,秸秆中天然纤维素的分子内和分子间也存在着大量的氢键,纤维素具有高结晶度以及十分复杂的聚集态的纤维素结构,使得秸秆在反应时活性低,难溶解,化学反应均一性差<sup>[23]</sup>。黄文钰<sup>[24]</sup>利用秸秆为原料,加入适量磁种为添加剂,得到秸秆-聚合硅酸铝铁复合磁性絮凝剂应用于矿井水处理时,使用该絮凝剂的较佳pH值范围是8~10,最适宜温度是20~30℃,絮凝效果最高可以达到89%。其放入永磁铁的适宜时间为3 min左右,投加量较佳为0.3 mg/L。

## 4 微生物絮凝剂

微生物絮凝剂是一种天然生物高分子絮凝剂,是微生物分泌到细胞外的具有高絮凝特性的微生物代谢产物<sup>[25]</sup>,多为糖蛋白类、蛋白类、多糖类等物质,这些代谢产物可以使污水中的胶体颗粒、微生物细胞、固体悬浮颗粒等不容易降解的固体颗粒通过絮凝作用并形成聚集体而产生沉淀,是一种能易降解,安全无毒,无二次污染、高效的新型水处理剂<sup>[26-27]</sup>。这些代谢产物可以使污水中的固体悬浮颗粒、微生物细胞、胶体颗粒发生凝聚。由于这些功能和优点渐渐的被人们发现和重视,微生物絮凝剂也一定会取代传统的无机、有机、高分子合成絮凝剂。但由于微生物絮凝剂成本较

高, 生产工艺技术并不成熟, 所以并没有得到广泛的应用, 但这方面仍然是今后的研究重点。

微生物絮凝剂对于处理 SS 浓度较高的污水有着较好的效果。毛进等<sup>[28]</sup>进行了利用菌株 N II 4 产生的絮凝剂处理 SS 质量浓度为 5 g/L 的水样实验, 分别在  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  存在的条件下, 对水中 SS 去除率均在 92% 以上。其中投加了少量的氯化铝或氯化铁, 改善了处理效果, 减少了微生物絮凝剂的用量, 降低了处理成本。刘敬武等<sup>[29]</sup>利用好氧的革兰氏阴性菌(菌葡萄糖杆菌属)进行实验, 其菌液离心上清液对矿井水有较好的絮凝效果; 絮凝剂可以减少矿井水的悬浮物含量和降低浊度, 对其他指标影响不大;  $\text{Ca}^{2+}$  有很好的助絮凝效果, 添加助凝剂  $\text{CaCl}_2$  后, 絮凝剂对三种矿井水中悬浮物的最终去除率可以达到 98.5%、98.8%、98.7%。

## 5 结语与展望

近些年絮凝技术发展迅速, 新型絮凝剂种类不断增多, 但真正应用到实际生产中的却少之又少, 如多组分复合絮凝剂、微生物絮凝剂, 天然改性类高分子物质等。虽然近年来, 相关的研究报道较多, 但大部分仍然处于实验开发阶段, 在实际应用方面还要克服许多难题, 如应进一步深入研究絮凝剂处理矿井水的絮凝机理及特性, 这对选煤厂絮凝剂的选择以及絮凝效果的提高将会起到较大的作用; 理论试验与实际生产相结合, 实验的最终目的是应用于实践, 一些研究较为成熟的絮凝剂应实现处理实际矿井水, 并在实际应用中应综合处理效果以及经济性等因素, 对絮凝剂相关参数进行优化, 使其在应用推广方面找到出路; 微生物絮凝剂大部分还处于试验阶段, 并且生产成本比较高, 并不能够大量的使用到工业生产中。因此, 应进一步研发高效经济微生物絮凝剂, 并实现产业化, 相信其在矿井水处理及其资源化方面会有广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 赵祐茂. 矿井水的污染及防治 [J]. 山西焦煤科技, 2009(10): 12-14.
- [2] 胡军周, 郑果, 张砾, 等. 高浊度矿井水处理中絮凝剂的优选研究 [J]. 河南科学, 33(12): 2189-2194.
- [3] Spinelli L S, Aquino A S, Pires R V, et al. Influence of polymerbases on the synergistic effects obtained from mixtures of additives in the petroleum industry: performance and residue formation [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2007, 58(1): 111-118.
- [4] 莫樊, 郁钟铭, 吴桂义, 等. 煤矿矿井水资源化及综合利用 [J]. 煤炭工程, 2009 (6): 103-105.
- [5] 崔玉川, 杨云龙, 谢锋. 煤炭矿弃水处理利用技术进展 [J]. 工业用水与废水, 2000, 31(2): 1-3.
- [6] 宋志伟, 李燕, 等. 水污染控制工程 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2013. 53-60.
- [7] Choo K H, Choi S J, Hwang E D. Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system [J]. Desalination, 2007, 202(1): 262-270.
- [8] 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.
- [9] 李福勤, 田甜, 杨久坡, 等. 鹤壁十矿矿井水处理中混凝剂的选择及最优 GT 值的研究 [J]. 煤炭工程, 2006 (9): 89-90.
- [10] 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.
- [11] 王建兵, 李亚男, 蒋雯婷, 等. 混凝沉淀处理高浊高铁锰矿井水试验研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(1): 141-146.
- [12] 高宝玉, 于慧, 岳钦艳, 等. 用煤矸石制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究 [J]. 环境科学, 1996, 17(4): 62-66.
- [13] 张立东, 张磊, 惠远峰. 低温低浊松花江原水的强化混凝生产性试验 [J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2012, 28(6): 668-670.
- [14] 赵谨. 国内有机高分子絮凝剂的开发及应用 [J]. 工业水处理, 2003, 23(3): 9-12.
- [15] 高杰, 周如禄, 郑彭生. 高浊度矿井水处理中混凝剂投加方式研究 [J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(3): 142-145.
- [16] 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.
- [17] 杨磊, 李凤山, 陈家琴, 等. “PAC + PAM” 矿井水混凝实验研究[J]. 煤炭工程, 2013 (12): 91-93.
- [18] 李福勤, 贾玉丽, 孟立, 等. 高悬浮物矿井水混凝试验及应用[J]. 能源环境保护, 2016, 30(3): 20-22.
- [19] 古昌红. 有机高分子絮凝剂絮凝机理的研究进展[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版, 2007, 24(6): 573-576.
- [20] 曹霞霞, 熊建功, 陈盛明, 等. 天然高分子絮凝剂研究进展[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版, 2011, 28(6): 635-638.
- [21] 唐善法. 合成有机高分子絮凝剂研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(6): 28-32.
- [22] 马亚锋. 阳离子淀粉絮凝剂合成以及处理矿井废水性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2012.
- [23] 宋毅, 马凤国, 邵自强, 等. 合成纤维素高级脂肪酸脂的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 11-15.
- [24] 黄文钰. 用于处理煤矿矿井水的改性秸秆絮凝剂的研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2014.
- [25] 马放, 段姝悦, 孔祥震, 等. 微生物絮凝剂的研究现状及其发展趋势[J]. 中国给水排水, 2012, 28(2): 14-17.
- [26] 张华文, 朱书全, 郭美玲, 等. 阳离子改性淀粉絮凝剂在邢台选煤厂煤泥水处理中的应用[J]. 选煤技术, 2010 (4): 16-19.
- [27] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [28] 毛进, 聂麦茜, 吴燕, 等. 微生物絮凝剂与无机离子复配去除水中 SS 的研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(5): 11-14.
- [29] 刘敬武, 单爱琴, 周海霞, 等. 微生物絮凝剂处理矿井水实验研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(11): 109-111.

## The Development of Flocculants Used for Treating Mine Water

Li Lixin<sup>1</sup>, Jia Chao<sup>1</sup>, Zhang Yu<sup>2</sup>, Chen Gang<sup>1</sup>, Ma Fang<sup>3</sup>

(1.School of Environment and Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin Heilongjiang, China; 2.Dalian Pharmaceutical Inspection Institute, Dalian, China 3.State Key Lab of Urban Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang, China)

**Abstract:** The problem of mine water pollution prevention has been the most important for China's energy development and utilization of industrial processing object. China is the world's largest coal-consuming country. With the excessive exploitation of mining, the pollution problem of mine water is becoming increasingly serious. In this paper, the characteristics of inorganic flocculants, organic flocculants and microbial flocculants in the role of the mine water treatment are discussed respectively. The main development trend of future research on flocculant treatment of mine water is proposed.

**Keywords:** Mine water; Organic flocculents; Inorganic flocculants; Microbial flocculants