

改性锰砂滤料处理高铁锰煤矿矿井水

王建兵 蒋雯婷 李亚男 高振凤 许翠华 徐泽升 何绪文
(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要 采用 KMnO_4 溶液浸渍法制备了新型改性锰砂滤料,研究了滤料表面性能和过滤处理高铁锰矿井水的效果。结果表明,锰砂滤料除铁锰性能优于石英砂、陶粒以及瓷砂,采用 KMnO_4 溶液浸渍能够提高锰砂滤料的过滤性能,最优的浸渍浓度为 5%。5% KMnO_4 改性锰砂滤料过滤处理高铁锰矿井水的最佳工艺参数为:过滤周期 24 h,反冲洗强度 $3.2 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$,反冲洗时间 5 min;通过比表面积测试分析和 SEM 表征分析发现, KMnO_4 溶液浸渍能够提高锰砂滤料比表面积,并在锰砂滤料表面形成了氧化膜,从而提高除铁除锰效果,而且浸渍液浓度越高,这种作用越明显。

关键词 煤矿矿井水 高铁锰 锰砂滤料 过滤

中图分类号 X752 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)11-3843-06

Treatment of coal mine drainage with high concentrated iron and manganese by modified manganese sand filter

Wang Jianbing Jiang Wenting Li Yanan Gao Zhenfeng Xu Cuihua Xu Zesheng He Xuwen
(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Campus, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract Modified manganese sand filter material was successfully prepared by impregnation with KMnO_4 solution. It was studied at the surface characteristics and filtration performances by the treatment of coal mine drainage with high concentrated iron and manganese. The results showed that; refer to the performance of iron and manganese, manganese sand filter was superior to quartz sand, haydite, and porcelain sand. KMnO_4 solution impregnation improved the filter performance of manganese sand filter and its optimal concentration was 5%. For the treatment of coal mine drainage with high concentrated iron and manganese by filtration process with 5% KMnO_4 solution, the optimal parameters were filtration cycle of 24 h, backwashing strength of $3.2 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, and backwash time of 5 min. Through surface area test and SEM analysis, it was found that the surface area of manganese sand filter increased and oxide film on the surface was formed after impregnated by KMnO_4 solution. This enhanced the performance of the manganese sand filter, the higher concentration of KMnO_4 solution, the better performance of manganese sand filter.

Key words coal mine drainage; high concentrated iron and manganese; manganese sand filter; filtration

煤炭是我国的主要能源,煤炭工业的健康持续发展是我国能源安全乃至工业发展的重要保证。但是在煤炭开采过程中会产生大量矿井水,这些矿井水大多不经处理就直接外排,不仅对环境造成了不良影响,更加剧了煤炭矿区严重缺水的现象。因此,矿井水处理后排放有利于保护矿区环境,缓解矿区缺水的局面,具有重大的环境和社会意义^[1]。

我国矿井水普遍存在着高浓度的悬浮物和铁锰污染。目前,对于高铁锰矿井水一般采用混凝沉淀+锰砂过滤的工艺进行处理。已有的研究表明,混凝沉淀对矿井水中铁的去除率在 90% 以上,对锰的去除率仅有 20% 左右。锰砂过滤对混凝出水中铁的去除效果比较显著,但对锰的去除效果一般,去除

率不到 50%,而且滤料的启动很慢^[2-7]。因此,开发高铁锰矿井水过滤处理的高效滤料,并探讨过滤去除铁锰的机理,对于提高矿井水处理效果具有重要的理论意义和实用价值^[8-13]。

本实验制备了改性锰砂滤料,利用该滤料开展了高铁锰矿井水过滤处理实验研究,在此基础上研究了改性滤料除铁锰机制,为今后改性锰砂应用于

基金项目:国家“863”高新技术研究发展计划项目(2008AA06Z305);

国家自然科学基金资助项目(50678172)

收稿日期:2011-11-18; **修订日期:**2012-02-16

作者简介:王建兵(1978~),男,副教授,主要从事水污染控制技术研究工作。E-mail:wang-jb03@mails.tsinghua.edu.cn

工程实践提供理论指导和技术支持。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验用水为山西省汾西矿业集团曙光煤矿矿井

水处理站混凝沉淀处理工艺的出水^[14],其 pH 值为 7.5,总铁浓度为 2.68 mg/L,锰浓度 1.97 mg/L。

锰砂、石英砂、陶粒和瓷砂等滤料均购自北京顺碧蓝商贸有限公司,滤料的主要性能参数如表 1 所示。

表 1 各种滤料理化性能参数

Table 1 Physio-chemical parameters of various filters

滤料	粒径 (mm)	密度 (g/cm ³)	破碎率 (%)	磨损率 (%)	成分含量 (%)
锰砂	4~8	3.40	≤1.0	≤1.0	MnO ₂ 30~40
石英砂	4~8	2.66	0.53	0.38	SiO ₂ 98 以上
陶粒	5~8	1.8~2.0	<2	≤0.11	SiO ₂ 59.8 Al ₂ O ₃ 16.23
瓷砂	4~8	2.57	0.75	0.02	SiO ₂ 58~74

锰砂、石英砂、陶粒和瓷砂等滤料在使用前先用蒸馏水洗净,然后自然风干。将洗净后的锰砂滤料分别浸泡在浓度为 1%、3% 和 5% 的 KMnO₄ 溶液中 12 h 后,取出后风干,即制得 1% KMnO₄ 溶液改性锰砂滤料、3% KMnO₄ 溶液改性锰砂滤料、5% KMnO₄ 溶液改性锰砂滤料。

1.2 实验方法

铁、锰离子在滤料上的吸附实验方法如下:(1) 分别配制 Fe²⁺ 浓度为 1、5、10、20 和 40 mg/L 的 FeSO₄·6H₂O 溶液 200 mL 置于 300 mL 锥形瓶中,加入 40 g 滤料,将锥形瓶采用封口膜封口,置于振荡器上,以 200 r/min 的转速震荡 48 h 后,取悬浮液用 0.45 μm 过滤,测定滤液中 Fe²⁺ 的浓度。(2) 分别配制浓度为 1、2、3、4 和 5 mg/L 的 MnSO₄·H₂O 溶液 200 mL 置于 300 mL 锥形瓶中,加入 40 g 滤料,将锥形瓶采用封口膜封口,置于振荡器上,以 200 r/min 的转速震荡 48 h 后,取悬浮液用 0.45 μm 过滤,测定滤液中 Mn²⁺ 的浓度。吸附容量 Q_e (mg/L) 计算公式为:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/m$$

式中: C₀ 为初始 Fe²⁺ 或 Mn²⁺ 浓度 (mg/L); C_e 为平衡 Fe²⁺ 或 Mn²⁺ 浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为滤料投加量 (g)。

过滤实验在如图 1 所示的装置中进行。滤柱直径为 30 mm,高 1 800 mm,底部设置孔径为 0.5 mm 的尼龙布网,内装 5% KMnO₄ 溶液改性锰砂滤料,高 800 mm。冲洗水经流量计后由滤柱底部进入,由下而上对过滤柱进行反冲洗,冲洗水由柱顶部排出。

冲洗强度 q 为 3.2 L/(s·m²) (此时膨胀率为 30%)。

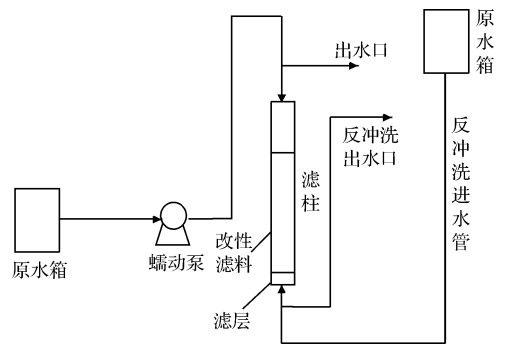


图 1 高浊矿井水过滤实验装置

Fig. 1 Scheme of experimental filtration apparatus

1.3 分析方法

总铁采用邻菲罗林分光光度法测定 (HJ/T 345-2007)^[15], 锰采用甲醛肟分光光度法测定 (GB4324.22-1984)^[16]。滤料的表面性能采用日本 JEOL-JSM-6700 型场发射扫描电镜 (SEM) 观测,工作电压 5 kV。滤料改性前后的比表面积采用氮吸附法测定 (ASAP 2010 型吸附仪)。

2 结果和讨论

2.1 滤料种类对铁锰去除效果的影响

将滤料上 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 的吸附容量对平衡浓度作图得到滤料在 25℃ 的吸附等温线,发现各种滤料吸附 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 的吸附等温线均为 Langmuir 型,根据 Langmuir 吸附等温线,模拟计算得到各种

滤料对矿井水中铁锰的最大吸附量如图 2 所示。

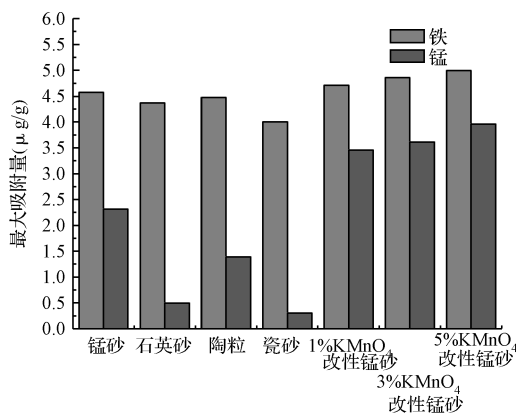


图 2 滤料对铁、锰去除的影响

Fig. 2 Effects of filters on iron and manganese removal

由图 2 可知, 锰砂、石英砂、陶粒和瓷砂 4 种滤料对矿井水中的铁都有较明显的吸附效果, 而且由图可以看出最大吸附量相差都不大。但这 4 种滤料对矿井水中的锰的吸附容量就相对较小, 锰砂的最大吸附量最大, 达 $2.32 \mu\text{g/g}$, 故推断利用锰砂滤料吸附去除矿井水中的铁锰效果应该优于其他 3 种滤料。由图还可以看出, 经 KMnO_4 溶液改性后的 3 种锰砂滤料对铁锰的吸附量都比普通锰砂滤料明显要高, 所以推断利用其吸附性能去除矿井水去除铁锰的效果应该最好。

2.2 KMnO_4 浓度对改性锰砂滤料性能的影响

利用不同改性滤料进行矿井水过滤处理实验, 矿井水中锰的去除率如图 3 所示。

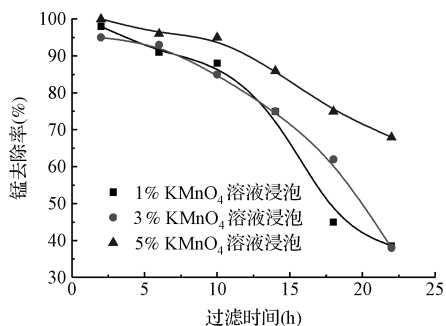


图 3 浸渍溶液浓度对改性锰砂除锰的影响

Fig. 3 Effects of impregnation solution concentration on manganese removal

由图 3 可知, 采用 5% KMnO_4 溶液改性锰砂滤料、3% KMnO_4 溶液改性锰砂滤料和 1% KMnO_4 溶液改性锰砂滤料进行过滤实验, 2 h 时, 过滤对矿

井水中锰的去除率分别为 98%、95% 和 100%。反应 24 h 时, 过滤对矿井水中锰的去除率分别下降到 68%、38% 和 38.5%。可见改性滤料过滤去除锰的能力与其对锰的吸附容量成正比, 采用 5% KMnO_4 溶液改性锰砂滤料处理矿井水, 相对于其他 2 种滤料能够取得更好过滤除锰效果。因此, 在后续过滤实验中采用 5% 作为最佳的改性剂浓度。

2.3 过滤时间对矿井水处理效果的影响

利用 5% KMnO_4 溶液改性锰砂滤料过滤处理矿井水, 30 h 内矿井水出水的铁、锰浓度如图 4 所示。

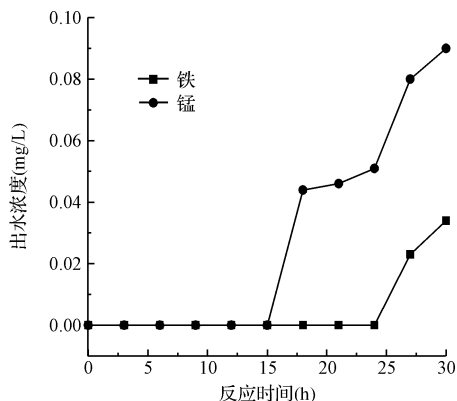


图 4 过滤时间对矿井水处理效果的影响

Fig. 4 Effects of filtration time on treatment efficiency of coal mine drainage

由图 4 可知, 在过滤的前 24 h 内, 出水中铁浓度一直为 0, 此后出水中铁浓度不断上升, 30 h 时达 0.034 mg/L 。出水中锰浓度与铁浓度存在相似的规律, 在过滤前 15 h 内出水中锰浓度一直为 0, 此后其浓度随着过滤时间不断上升, 到 30 h 时锰的浓度为 0.09 mg/L 。如果过滤处理后的出水执行《污水再生利用工程设计规范》(GB503352-2002) 中的再生水用作冷却水的水质控制指标(出水锰的浓度小于 0.2 mg/L), 最佳的过滤周期应该选择 24 h。

2.4 反冲洗时间对矿井水处理效果的影响

采用 5% KMnO_4 改性锰砂滤料过滤处理矿井水, 过滤 24 h 后, 在反冲洗强度为 $3.2 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 的条件下对滤料进行反冲洗, 反冲洗出水中的铁、锰浓度如图 5 所示。

由图 5 可知, 反冲洗水中的锰、铁浓度在开始的 2~3 min 内很高, 2 min 时达到最高, 锰浓度为 5.25

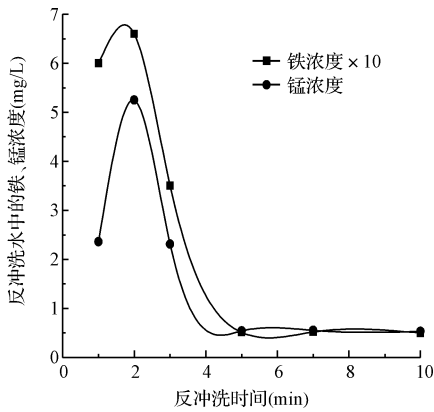


图5 反冲洗水中的锰、铁浓度

Fig. 5 Iron and manganese concentrations in backwash effluent

mg/L, 铁浓度为 0.66 mg/L。之后锰、铁浓度迅速降低, 在第 5 分钟后, 反冲洗水中锰、铁浓度不再变化。这表明滤层中截留的锰、铁在反冲洗最初的 3 ~ 5 min 内已大部分被冲洗出来, 因此选择反冲洗时间为 5 min, 这与国内大多数正在运行的除锰、除铁水厂所采用的反冲洗时间相近。

反冲洗完成后继续进行过滤, 过滤出水中锰浓度随时间的变化如图 6 所示。

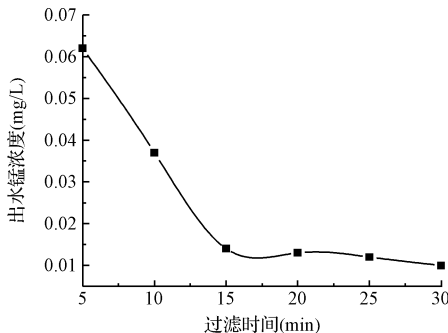


图6 反冲洗后出水中的锰浓度

Fig. 6 Manganese concentration in effluent

由图 6 可知, 反冲洗后过滤 5 min 后出水中锰浓度在 0.1 mg/L 以下, 15 min 后基本稳定, 达到 0.02 mg/L 以下, 说明选择的反冲洗时间是合适的。

2.5 改性滤料过滤性能提高原因分析

图 7 给出了不同滤料的比表面积。

由图 7 可知, 经过高锰酸钾溶液改性的锰砂滤料与普通锰砂滤料相比, 其比表面积都增大了; 而随着高锰酸钾改性剂浓度的增高, 改性锰砂滤料的比

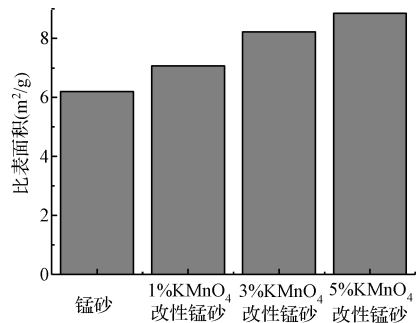


图7 各种锰砂滤料的比表面积

Fig. 7 Specific surface area of various manganese sand filters

表面积增大越多。从改性锰砂滤料对铁锰的去除效果以及比表面积的关系来看, 比表面积增大, 有利于铁锰的去除, 经 5% KMnO_4 改性的锰砂滤料, 对铁锰的去除效果最好, 而其比表面积也是最大的。分析其原因: 越大的比表面积大越有利于滤料对水中的铁锰离子的吸附, 同时提供给滤膜再生的离子也越多, 使得滤膜再生的速度加快, 更有利于铁锰的去除。

图 8 给出了不同滤料的 SEM 图。

由图 8 可知, 普通锰砂表面没有形成氧化膜, 颗粒较明显, 表面颗粒之间的间隙比较大, 因此对铁锰的去除效果差; 而经过 1% KMnO_4 溶液改性的锰砂滤料表面的颗粒被一层氧化膜包裹, 膜的质地较疏松, 并没有形成片状, 具有一定的除锰效果; 经过 3% KMnO_4 溶液改性的锰砂滤料表面形成的氧化膜已经成片状, 但仍较松散, 除锰效果较 1% KMnO_4 溶液改性的锰砂滤料好; 而经过 5% KMnO_4 溶液改性的锰砂滤料表面已经形成了一层紧致、密实的氧化膜, 质地均匀, 除铁除锰持续效果时间长, 具有良好的效果。

采用能谱分析普通锰砂及改性锰砂滤料的表面物质组成, 实验结果如图 9 所示。采用能谱分析系统对 5% KMnO_4 溶液改性锰砂进行表面分析, 各元素的质量分数为: $\omega(\text{O}) = 41.29\%$, $\omega(\text{Mg}) = 4.01\%$, $\omega(\text{Al}) = 4.07\%$, $\omega(\text{Si}) = 8.11\%$, $\omega(\text{K}) = 0.95\%$, $\omega(\text{Ca}) = 2.72\%$, $\omega(\text{Mn}) = 29.14\%$, $\omega(\text{Fe}) = 9.72\%$, 这一结果说明 5% KMnO_4 溶液改性锰砂滤料表面形成的氧化膜是一种待定的复合物, 可用 $\text{Mn}_x\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 表达。这层薄膜能加速二价铁、锰离子的氧化, 也就缩短了滤料的成熟, 加快了启动时间。

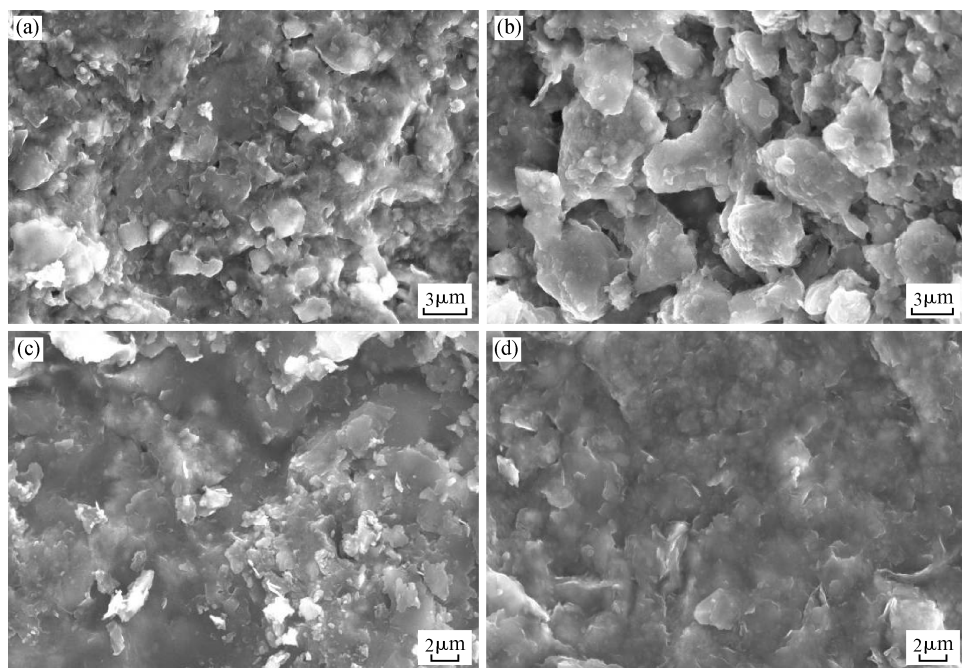
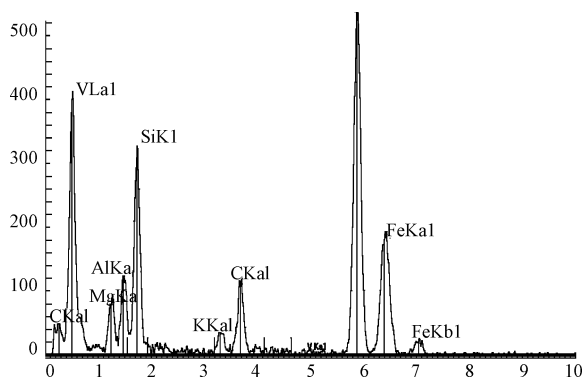


图 8 各种锰砂滤料的扫描电镜图

Fig. 8 SEM of various manganese sand filters

图 9 5% KMnO_4 改性锰砂滤料表面物质组成能谱图Fig. 9 Surface substance of filtering media by 5% KMnO_4

3 结 论

(1) 在过滤处理高铁锰矿井水实验中, 锰砂滤料除铁锰性能优于石英砂、陶粒和瓷砂, 采用溶液浸渍能够提高锰砂滤料的过滤性能, 最优的浸渍浓度为 5%。

(2) 5% KMnO_4 改性锰砂滤料过滤处理高铁锰矿井水的最佳工艺参数为: 周期 24 h, 反冲洗强度 $3.2 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, 反冲洗时间 5 min。

(3) 通过比表面积测试分析和 SEM 表征分析发现, 采用 KMnO_4 溶液浸渍滤料, 能够提高滤料的比

表面积, 使锰砂滤料表面形成了一层紧致、密实的氧化膜 $\text{Mn}_x\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 提高除铁除锰效果。

参 考 文 献

- [1] 李丹, 何绪文, 王春荣, 等. 高浊高铁锰矿井水回用处理试验研究. 中国矿业大学学报, **2008**, 37(1): 125-128
Li D., He X. W., Wang C. R., et al. Study of the reclamation of coal mine wastewater with high turbidity, high Iron and high manganese concentration. Journal of China University of Mining & Technology, **2008**, 37(1): 125-128 (in Chinese)
- [2] 李福勤, 杨静, 何绪文, 等. 高矿化度高铁锰矿井水回用处理工艺研究. 中国矿业大学学报, **2006**, 35(5): 637-641
Li F. Q., Yang J., He X. W., et al. Study of the reclamation and reuse of mine water with high-TDS, iron and manganese content. Journal of China University of Mining & Technology, **2006**, 35(5): 637-641 (in Chinese)
- [3] Aleya B. M., Nurul A. Selected elemental composition of the muscle tissue of three species of fish, *Tilapia nilotica*, *Cirrhina mrigala* and *Clarius batrachus*, from the fresh water Dhanmondi Lake in Bangladesh. Food Chemistry, **2005**, 93(3): 439-443
- [4] 谷勇霞, 周忠宁, 李意民. 采空区处理矿井水的资源化利用. 煤炭科学技术, **2007**, 35(4): 90-92
Gu Y. X., Zhou Z. N., Li Y. M. Research on resource u-

- tilization of mine water in goaf. *Coal Science and Technology*, **2007**, 35(4) :90-92 (in Chinese)
- [5] Youn S. , Constantions V. Virus transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, **2000**, 36 (1) : 173-179
- [6] Hallberg K. B. , Johnson D. B. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Science of the Total Environment*, **2005**, 338(1-2) :115-124
- [7] 毛艳丽, 罗世田, 师军帅. 不同滤料去除地下水中铁锰效果的实验研究. *平顶山学院学报*, **2006**, 21(5) :41
Mao Y. L. , Luo S. T. , Shi J. S. A study of the effect of different filtration materials used in removing iron and manganese in groundwater. *Journal of Pingdingshan Teachers' College*, **2006**, 21(5) :41 (in Chinese)
- [8] Tahir S. S. , Rauf N. Removal of Fe (II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing Industry by adsorption onto bentonite clay. *Journal of Environmental Management*, **2004**, 73(4) :285-292
- [9] Mohan D. , Chander S. Single, binary and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 299(1) :76-87
- [10] Potgieter J. H. , Potgieter-Vermaak S. S. , Modise J. , et al. Removal of iron and manganese from water with a high organic carbon loading: The effect of various adsorbents and nanofiltration membranes. *Water, Air and Soil Pollution*, **2005**, 162(1-4) :61-70
- [11] Resende P. C. , Barrado F. S. , Martins A. H. Sulfuric activation of a Brazilian manganese ore for heavy metals removal. *Hydrometallurgy*, **1999**, 51(3) :325-333
- [12] Doula M. K. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*, **2006**, 40(17) :3167-3176
- [13] Dimirkou A. , Doula M. K. Use of clinoptilolite and an Feoverexchanged clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} removal from drinking water. *Desalination*, **2008**, 224 (1-3) : 280-292
- [14] Sharma Y. C. , Uma S. , Singh N. , et al. Fly ash for the removal of Mn (II) from aqueous solutions and wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 132(1-3) :319-323
- [15] HJ/T 345-2007. 中华人民共和国环境保护行业标准
- [16] GB4324. 22-84. 中华人民共和国国家标准