



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202301093 中图分类号 X703 文献标识码 A

周来, 张慧, 李松子, 等. 闭坑煤矿水热利用的水质保障与处理模拟[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2215-2226. [ZHOU Lai, ZHANG Hui, LI Songzi, et al. Simulation on water quality guarantee and treatment for hydrothermal utilization of closed coal mine[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2215-2226.]

闭坑煤矿水热利用的水质保障与处理模拟

周来^{1,2,✉}, 张慧¹, 李松子¹, 朱雪强¹, 李泽¹

1. 矿山生态修复教育部工程研究中心, 徐州 221116; 2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221116

摘要 闭坑煤矿水热联用为煤矿区实施双碳战略的重要举措之一, 其水热利用过程中最大挑战之一为集热装置的堵塞腐蚀问题。本文以常见的闭坑酸性高铁矿井水为例, 采用中和-强化絮凝沉淀的处理工艺, 以 CaO 为中和剂、聚合氯化铝 (PAC) 为絮凝剂、聚丙烯酰胺 (PAM) 为助凝剂, 研究高温矿井 20-50 °C 水温下水质调控关键参数与温度响应特征。实验表明, 水温在 30 °C 时, 水中总 Fe 和 Fe²⁺ 去除效率可达最高, 温度高于 30 °C 不利于 Fe²⁺ 的充分氧化, 温度过低不利于 Fe³⁺ 的水解, 采用 1.23 g·L⁻¹ CaO+20 mg·L⁻¹ PAC+3 mg·L⁻¹ PAM 的药剂组合可以使出水总 Fe 含量低于 0.3 mg·L⁻¹; 利用分形方法分析了高温矿井水絮凝反应中絮体形态与温度变化的响应关系, 温度过低或过高时, 形成的絮体细密松散; 30 °C 时絮凝反应中絮体的分形维数 1.41 增长到 1.92, 此刻分形维数增长速率最大, 絮体结构大且紧实, 絮体沉降速度增快, 絮凝效果最佳; 30 °C 下反应投入的 CaO 放热速率大于温度自然流失的速率, 反应后综合温度呈上升趋势。当温度大于 30 °C 时, 絮体分形维数变化无定势, 温度影响矿井水絮凝降污效率。闭坑煤矿水热联用中水质保障处理模拟为闭坑矿井水热联用的水质调控提供科学依据。

关键词 水质保障; 地热利用; 中和絮凝; 酸性矿井水; 闭坑煤矿

关闭矿井蕴藏着丰富的地热资源^[1]。有研究^[2-4]表明, 温度超过 18 °C 的矿井水即可进行有效热量利用。闭坑矿井水抽出处理并开发利用地热资源可以实现矿井水源地热利用、闭坑矿井水污染控制与水资源利用的多重意义。国际上现有的先导实验和示范工作研究表明矿井水质不仅可以指示地热异常, 也可影响地热开采的连通性, 还会带来集热装置的化学腐蚀和结垢问题从而影响水热联用系统稳定、持续运行, 故明确其成因及动态是争取技术支持机制需迫切解决的问题^[5-10]。闭坑矿井水通常呈现酸性、高铁、高硫酸盐、高矿化度等特征^[11-12], 已有研究^[13-16]表明, 矿井水中的悬浮物、铁、钙、镁离子等会造成换热系统的腐蚀、结垢和堵塞, 故针对矿井水中的典型污染物, 综合考虑水热利用中热能获取, 开展协同处理, 实现闭坑矿井水水质保障是关闭煤矿水热联用的关键工艺。前期调查发现, 我国闭坑矿井水污染问题突出且矿井水源地热需求区, 如鲁西、山西等区^[17-18] 矿井水多呈现酸性高铁特征。闭坑 AMD 水热利用中矿井水通常采用中和、混凝沉淀和吸附等处理后达到换热装置水质标准^[19-20]。本研究基于实例模拟, 在酸性高铁矿井水的抽采-预处理-集热-深度处理-排放与资源化利用总体工艺架构下, 针对高温矿井水中和-絮凝-沉淀处理中的关键要素与变化规律, 开展矿井水质保障协同处理研究, 揭示了关闭煤矿水热利用中水质调控关

收稿日期: 2023-01-31; 录用日期: 2023-05-24

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金中国矿业大学重大项目培育项目 (2020ZDPYMS07); 国家重点研发计划项目 (2022YFC3702203)

第一作者: 周来 (1981—), 男, 博士, 副教授, zhoulai99@cumt.edu.cn; ✉通信作者

键参数与温度响应特征。

1 材料与方法

1.1 实验药剂及模拟水样

模拟实验所用的药剂包括： $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 CaCl_2 (分析纯)、 MgSO_4 (分析纯)、 Na_2SO_4 (分析纯)、 CaO (分析纯)、 $\text{Al}_2\text{Cl}_n(\text{OH})_{6-n}$ (分析纯)、 $\text{CONH}_2[\text{CH}_2\text{CH}]_n$ (分析纯)、 HONH_3Cl (分析纯)、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (分析纯)、 $\text{C}_1\text{H}_8\text{N}_2$ (优级纯)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (优级纯)、 HCl (分析纯)、 HNO_3 (优级纯)、 H_2SO_4 (分析纯)、 CH_3COOH (分析纯)等。酸性高温矿井水中和剂和絮凝剂经比选^[22-23]， CaO 相对低廉环保，投加工工艺成熟，且投加 CaO 为放热状态，故选用 CaO 作为中和剂。 PAC 相比其他絮凝剂对温度、 pH 的适应性较强，处理时间短，间接保温效果好，为本模拟实验的絮凝剂。为了增加絮凝效果在投加 PAC 后投加助凝剂 PAM 。模拟实验中闭坑酸性矿井水水质以山东某矿井地热开发为例^[21]，水质指标为： $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 总 Fe ， $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ ， $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{pH}=2.0$ ， $580 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 总硬度。同时设置反应水温为20、25、30、35、40、45、50℃。

1.2 实验方法

1) 中和沉淀实验。不同温度条件下开展恒温序批水处理实验。准备7个1000 mL烧杯，加入模拟矿井原水500 mL，快速投加中和剂 CaO ，以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌1 min，再以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 中速搅拌3 min，最后以 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌10 min，静置沉淀15 min后取上清液测出水 pH 、总 Fe 和 Fe^{2+} 含量。

2) 絮凝强化实验。在中和实验2 min后，向各烧杯投加不同量 PAC 和 PAM ，观测絮凝效果。本研究采用分形方法来研究温度对絮体形成、破碎和沉淀过程的影响。根据分形几何原理，可采用絮体分形维数定量控制絮凝剂投加量^[24]。基于絮体粒径和观测方法的调查，本研究选用图像法观测絮凝过程中的絮体形态，计算其分形维数与温度之间的关系，即采用显微摄影技术，将观测的絮体样品图片导入到Image-Pro Plus工具中进行分析，即将实验中获取的絮体样品图片导入到Image-Pro Plus中计算投影面积、絮体数量、周长等参数。测定不同絮体的投影最大长度和投影面积，再根据 $\ln A = D_f \ln L + \ln \alpha$ 作图，此时分形维数(D_f)表现为直线斜率。

3) 动态模拟实验。根据水处理实际工艺，模拟关闭酸性高铁矿井水样，设置20~50℃不同初始温度点，在1000 mL烧杯中加入原水500 mL，模拟自然温度环境下的中和-絮凝-沉淀动态模拟实验。实验加入适量的 CaO ， $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌1 min；反应2 min后加入 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{PAC} + 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{PAM}$ 再快速搅拌1 min ($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)，然后调节为中速 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，搅拌3 min；最后调节为慢速搅拌 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，搅拌10 min；停止搅拌，静置沉淀15 min。全程实时监测水质和水温的变化，分析变化规律。

模拟实验使用磁力加热搅拌器(BX-3F)作为主反应器，温度采用自动采集仪采集(Data-taker DT80-4)，实验装置如图1所示。 Fe^{2+} 质量浓度测定采用邻菲罗啉分光光度法(HJ/T345-2007)，总 Fe 采用电感耦合发射光谱(ICP)测定(HJ 776-2015)， pH 测定采用玻璃电极法(GB6920-86)。

2 结果与讨论

中和反应中投加的 CaO 迅速提高水体的 pH ，加速 Fe^{2+} 的氧化速率，生成难溶于水的

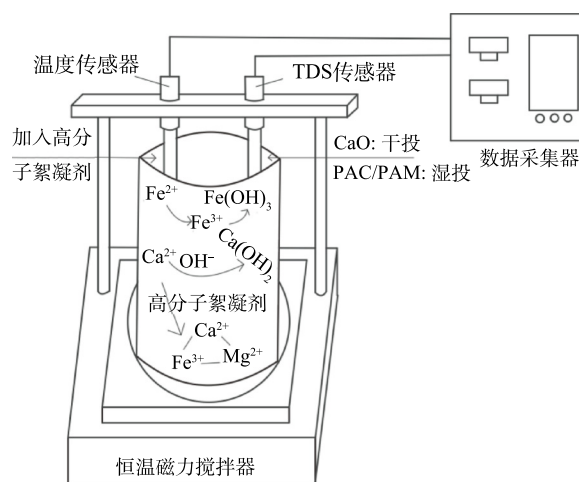


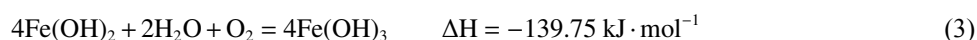
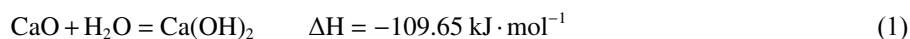
图1 模拟实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of modelling experiment setup

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, 促进铁的去除, 此过程为放热过程, 水温升高, Fe^{2+} 的氧化速率也随之提高。在中和反应后的絮凝实验中, 添加絮凝剂和助凝剂可提高 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的去除率, 温度同样影响絮凝反应的效果, 因此, 有必要探究温度对总 Fe 及有关组分的去除效果。以总 Fe、 Fe^{2+} 去除率为指标, 考察了反应过程中 CaO 投加量、pH、PAC 和 PAM 投加量、反应温度等参数 Fe、 Fe^{2+} 去除率的影响, 确定中和-絮凝-沉淀反应的关键参数, 揭示水温-水质共同变化下铁离子去除规律与机理。

2.1 CaO 投加量对中和沉淀处理效果的影响

室温条件下, 因为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 难溶于碱, 溶度积常数 (K_{sp}) 为 1.64×10^{-14} , $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{S}) = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ($K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ (平衡态)); 离子积: $\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ (任一条件下); 因温度不变, 溶度积不变化。加入碱液, 溶液 pH 升高, 即增加了 OH^- 的浓度, 原平衡被打破, $\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ 相应升高。故 $\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) > K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$, 此时溶液为过饱和状态, 有沉淀析出, 即有助于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的析出。因此, 应适当控制 pH, 才能获得最佳絮凝效果。溶液中投加 CaO 发生的化学反应如式 (1)~式 (3) 所示。



当起始温度为 20°C 时, CaO 的投加量对除铁效果和 pH 的影响如图 2 所示。随 CaO 投加量的增多, 出水总 Fe、 Fe^{2+} 质量浓度均呈下降趋势, 而出水 pH 呈上升趋势。当投加 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CaO 时, pH 升至 7 左右, 总 Fe 和 Fe^{2+} 质量浓度降至 $107.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $66.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其去除率达到 84.78% 和 81.75%; 当投加 $1.23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CaO 时, pH 升至 8.5 左右, 总 Fe、 Fe^{2+} 质量浓度降至 $22.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其去除率达到 96.8% 和 95.5%; 当 CaO 投加量大于 $1.23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水的总 Fe 质量浓度无法低于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 呈上升趋势, 导致 pH 存在超标 (pH>9) 风险。

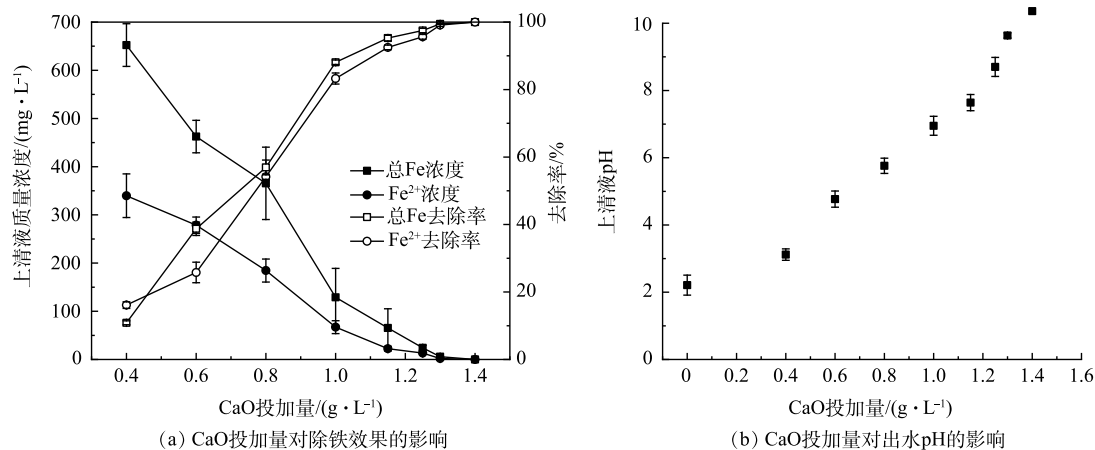


图 2 CaO 投加量对除铁效果和出水 pH 的影响

Fig. 2 The effect of CaO dosage on the effect of iron removal and pH

对反应产物进行化学组成表征, XRD 分析结果如图 3 所示。当 $\text{pH} < 5$ 时, 反应会生成大量黄色絮状沉淀物, 即硫铁矿 (FeS_2) 和针铁矿 ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) 的混合物; 当 $5 < \text{pH} < 7$ 时, 反应会生成大量墨绿色细密状沉淀物, 即磁铁矿 (Fe_3O_4), 大量黑色沉淀物会吸附在磁性转子上; 当 $\text{pH} > 7$ 时, 对反应生成的沉淀物过滤、真空干燥处理后呈红褐色且掺杂着黑色物质, 即镁铁矿 (MgFe_2O_4)。

根据溶液的水化学计算, 绘制 298 K 条件下各反应趋于平衡时 Fe-Ca-Mg-S 的存在形式优势场图 (图 4)。由图 4 可以看出, 当 $\text{pH} < 4$ 时, 溶液中铁的存在形式以 FeS_2 为主, 且随着 pH 的升高;

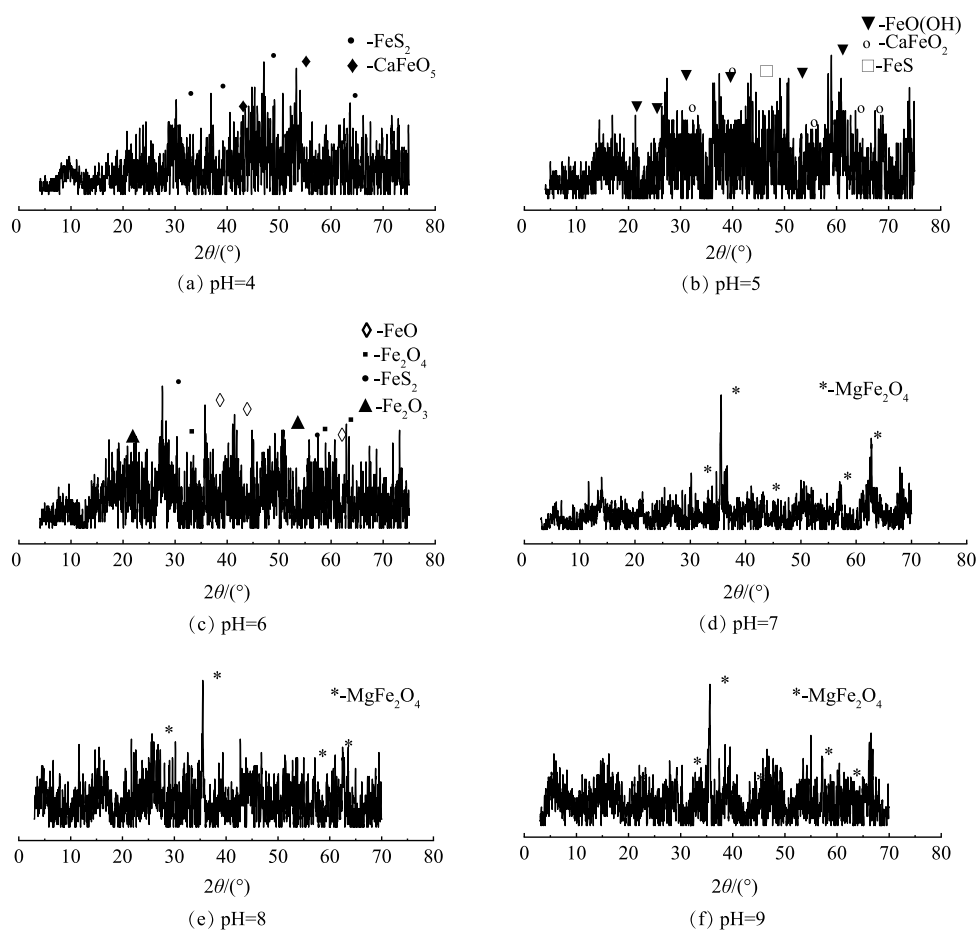


图3 不同pH下水沉积物的XRD衍射表征结果

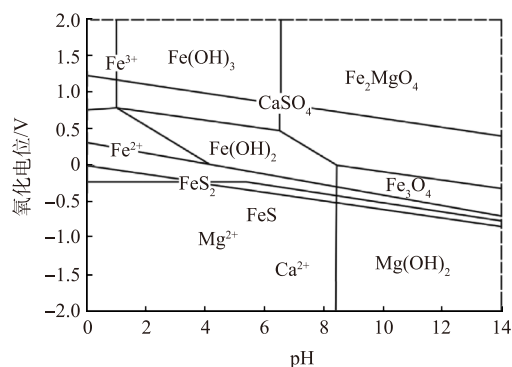
Fig. 3 XRD patterns of effluent sediments at different pH

当 $\text{pH} > 7$ 时, 优势场逐渐由 FeS_2 向镁铁矿 (MgFe_2O_4) 转变。持续加碱后, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀, 此时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 已经沉淀完全。故将溶液 pH 控制在 8 左右大部分的铁离子可以被去除。

2.2 水温对中和沉淀处理效果的影响

当 $\text{pH}=8$ 、投加 $1.23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CaO 时, 总 Fe 、 Fe^{2+} 在不同反应温度下的上清液质量浓度和去除率变化如图 5 所示。随反应温度的升高, 上清液中总 Fe 、 Fe^{2+} 质量浓度均呈先降后升的趋势, 溶液中总 Fe 、 Fe^{2+} 的去除率均呈先升后降的趋势, 30°C 时, 去除效果最佳, 上清液中总 Fe 和 Fe^{2+} 质量浓度降至 $6.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总 Fe 和 Fe^{2+} 去除率达到 99% 和 99.4%。

当投加 $1.23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CaO 时, 在不同温度、 pH 下出水中总 Fe 、 Fe^{2+} 质量浓度如图 6 所示。当 CaO 投加量一定时, pH 随温度的升高有降低的趋势, 因电离是吸热反应, 温度升高推动反应正向进行, 溶液中 (H^+) 质量浓度会显著增加, pH 随之降低。当反应温度为 25°C (图 6(a)), $\text{pH}=3$ 时, Fe^{3+} 水解完全, $\text{pH} < 3$ 时, 几乎没有沉淀物生成, 随 pH 升至 4 时, 开始出现少量沉淀物, 主要是低温不利于 Fe^{2+} 的氧化、 Fe^{3+} 水解, 导致体系中 Fe^{3+} 质量浓度低, 不利于沉淀物的形成; 当反应温度

图4 25 °C 下溶液 Fe-Ca-Mg-S-H₂O 体系 Eh-pH 图Fig. 4 Eh-pH diagram of Fe-Ca-Mg-S-H₂O system at 25 °C

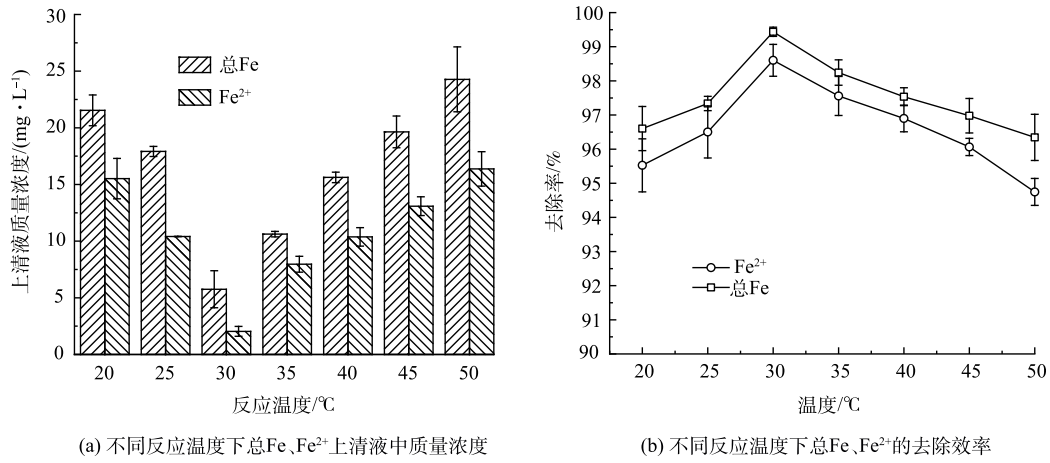


图 5 不同反应温度下总Fe、Fe²⁺上清液中质量浓度和去除效率

Fig. 5 Mass concentration of total Fe, Fe²⁺ supernatant and removal efficiency at different temperatures

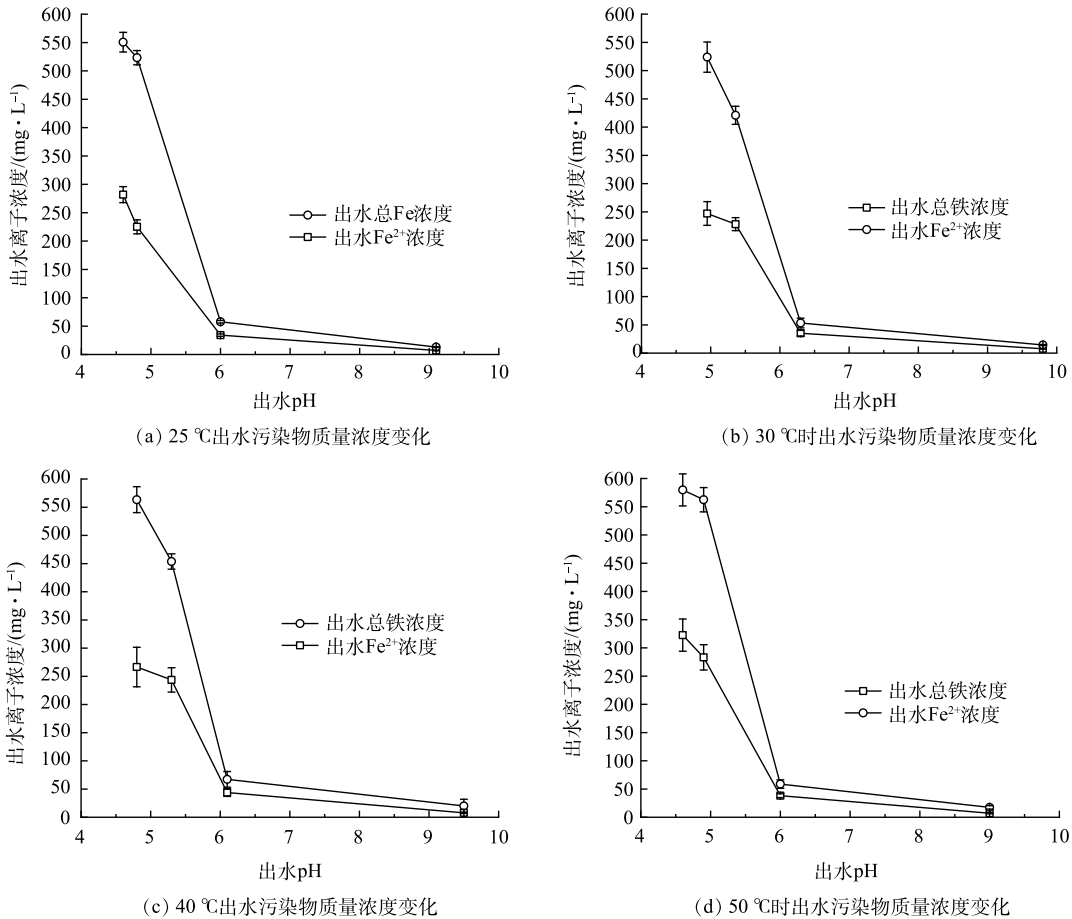


图 6 pH和反应温度对出水污染物质量浓度的影响

Fig. 6 The influence of pH and reaction temperature on the mass concentration of pollutants in the effluent

升至 30 °C(图 (b)) 时, 反应投入的 CaO 放热速率大于温度自然流失的速率, 反应后综合温度呈上升趋势, 反应的总 Fe 沉淀率从反应开始时即上升, 随之生成大量次生铁矿物; 当温度为 40~50 °C 时(图 (c)~(d)), 高 pH 处理保证了总 Fe 的沉淀率, 但与 30 °C 相比, 温度的升高虽促进 Fe³⁺ 的水解, 加快反应速率, 促进了次生铁矿物的生成, 但溶液中的 Fe²⁺ 没有充分氧化, 去除效果不及 30 °C 条件下。

2.3 絮凝沉淀对除铁效果的影响

在中和实验后, 向各烧杯投加不同量的 PAC。随着 PAC 投加量从 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 分形维数从 1.63 增至 1.78(图 7(a)~(b))。这说明絮体分形维数随 PAC 投加量的增加而升高, 呈现正相关性; 絮体分形维数低时形成的絮体构造空隙多且絮体粒径较小(图 7(c)~(d)), 此时溶液中存在的大量自由颗粒和絮团导致上清液污染物质量浓度高且浑浊。

由图 8 可见, 当投加 $\text{CaO}+20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC 时, Fe^{2+} 未检出, 总 Fe 只有 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时 Fe^{2+} 、总

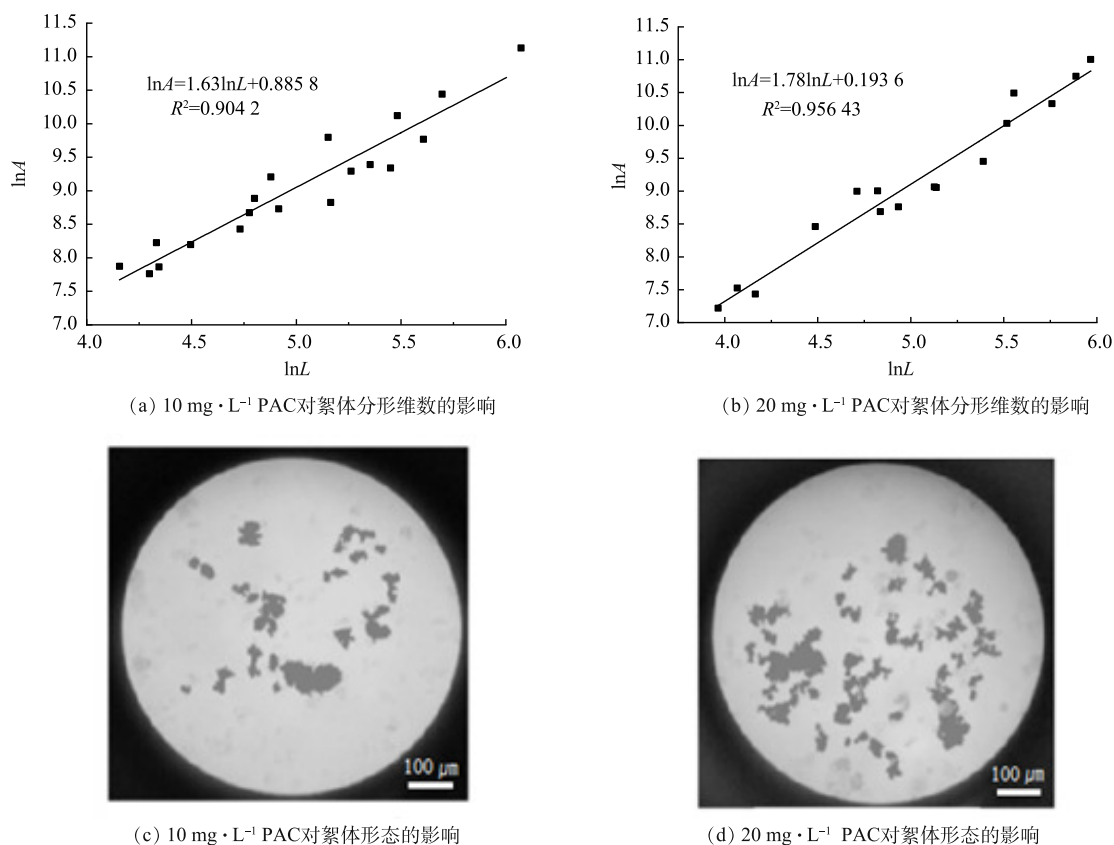


图 7 PAC 投加量对关闭煤矿酸性矿井水絮体分形维数和形态的影响

Fig. 7 Effect of PAC dosage on the fractal dimension and morphology of flocs in acid mine drainage at closed coal mines

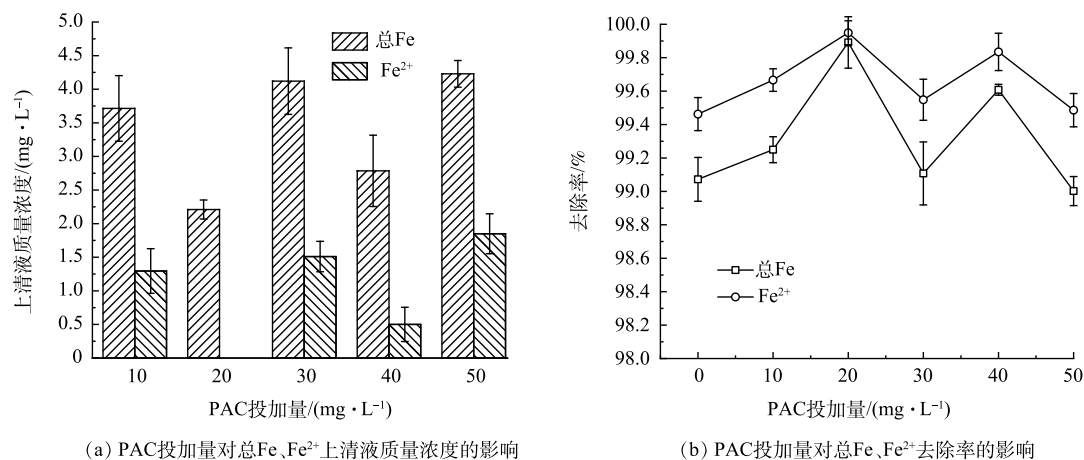


图 8 $\text{CaO}+\text{PAC}$ (不同投加量)对总 Fe、 Fe^{2+} 上清液质量浓度和去除率的影响

Fig. 8 The influence of $\text{CaO}+\text{PAC}$ (different dosages) on the removal rate and mass concentrations of total Fe, Fe^{2+} supernatants

Fe 的去除效果最佳。说明溶液中绝大多数的胶体颗粒均被网捕卷扫，形成最为紧实的絮体结构，上清液浊度最小且污染物质量浓度最低，分形维数值也最大；当 PAC 投加量小于 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，部分的胶体颗粒不能在压缩双电层等作用下去除，故 Fe^{2+} 、总 Fe 的去除率较低；当 PAC 投加量大于 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，混凝的水解物不能以胶体为核，悬浮在液体中，所形成的絮凝体吸附在颗粒的周围，导致 Fe^{2+} 和总 Fe 的去除率降低。

为了增加絮凝效果，加入助凝剂 PAM。随着 PAM 投加量从 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，分形维数从 1.63 增至 1.91(图 9(a))，继续投加助凝剂，分形维数随之减小，絮体构造空隙多且絮体粒径较小(图 9(b))。此时溶液中同一胶体颗粒表面会被多个 PAM 分子线团围绕或吸附，形成致密水化外壳，隔绝了胶体颗粒之间的吸附架桥作用，使溶液中污染物质量浓度上升且浊度升高。

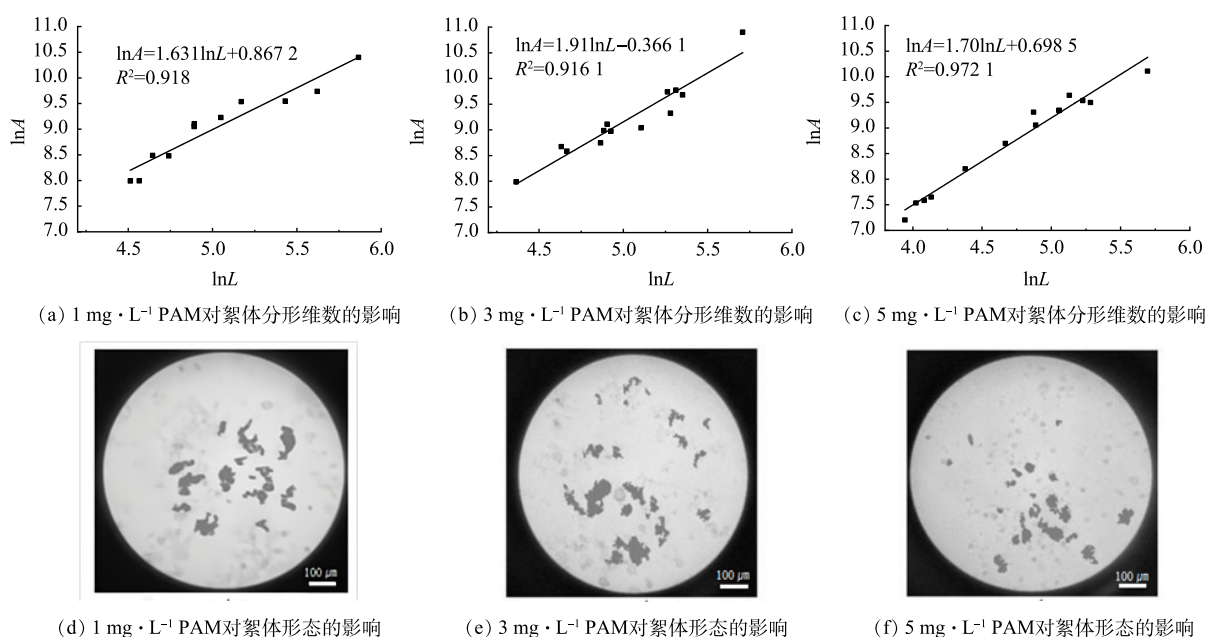


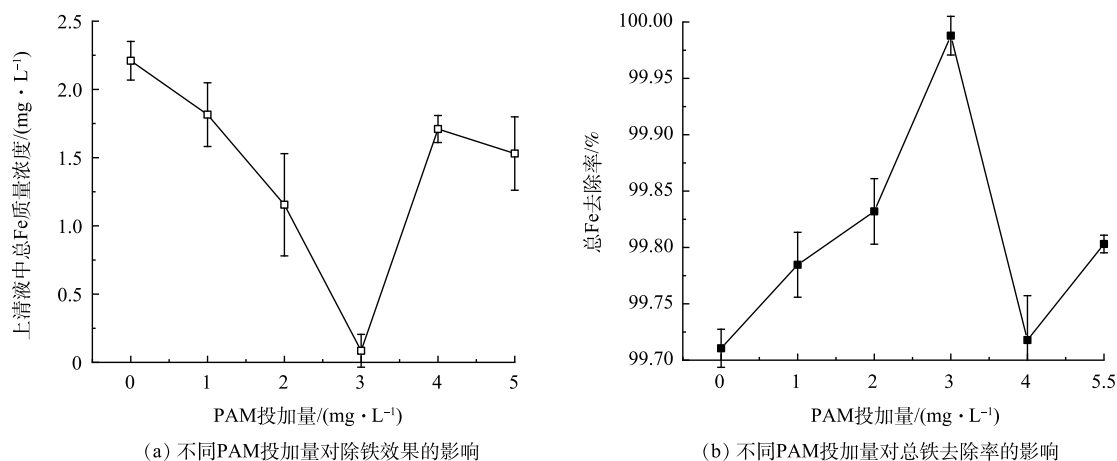
图9 PAM投加量对关闭煤矿酸性矿井水絮体分形维数和形态的影响

Fig. 9 Effect of PAM dosage on the fractal dimension and morphology of flocs in acid mine drainage at closed coal mines

由图 10 可知，当投加 $\text{CaO}+20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PAC}+3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PAM}$ 时，总 Fe 含量只有 $0.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除效果最佳且出水总 Fe 质量浓度达到 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；当 PAM 投加量小于 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，颗粒的碰撞概率较低，絮体形成和沉降速度慢，去除率较低；当 PAM 投加量大于 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，絮凝剂的吸附点被迅速占领，架桥的概率减少，絮凝效果下降。

2.4 水温对絮凝效果的影响

改变反应温度后，采用 $1.23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaO}+20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PAC}+3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PAM}$ 的药剂组合进行反应(图 11)。随着温度的升高，总 Fe 去除率均呈现出先升后降的趋势，当温度大约在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，去除效果最佳。由图 11 可知，温度对化学和絮凝反应的影响明显。随着温度降低，羟基铝各种形态的最低溶解度会升至更高，故最佳 pH 将升高。温度对基于网捕卷扫机理的脱稳影响显著，所有的铝系絮凝剂形成的絮体尺度均随温度的升高而增大，低温下生成的絮体小，故削弱了网捕卷扫作用；而对基于吸附型机理的脱稳的影响不大，PAC 在任何温度下形成的絮体尺度变化不大，但温度过高时，分子的布朗运动过快，絮体的水合作用增强，会导致已凝聚的絮体再次破碎，使得絮体不密实。

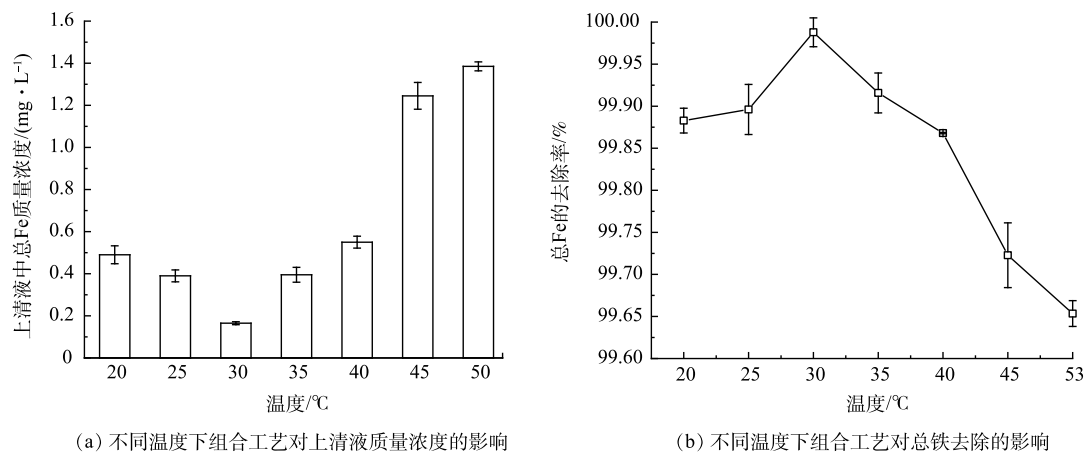


(a) 不同PAM投加量对除铁效果的影响

(b) 不同PAM投加量对总铁去除率的影响

图 10 不同 PAM 投加量对除铁效果和去除率的影响

Fig. 10 Effect of different PAM dosages on the effect of iron removal and removal rate



(a) 不同温度下组合工艺对上清液质量浓度的影响

(b) 不同温度下组合工艺对总铁去除的影响

图 11 不同温度下 CaO+20 mg·L⁻¹ PAC+3 mg·L⁻¹ PAM 组合工艺对上清液质量浓度和去除率的影响Fig. 11 The effect of the combined process of CaO+20 mg·L⁻¹ PAC+3 mg·L⁻¹ PAM on the effect of iron removal and removal rate at different temperatures

当起始温度为 30 °C 时, 分形维数变化明显 (图 12), 随反应的进行, 分形维数从 1.41 增长到 1.92, 分形维数增长速率大, 形成的絮体 (图 13) 尺寸比 20 °C、25 °C 大, 由于温度上升, 一方面加速了溶液中颗粒的布朗运动, 增加了溶液组分与聚合氯化铝分子的碰撞, 使更多的胶体颗粒被絮凝剂中和、吸附; 此外, 架桥和碰撞作用会发生在较大絮体之间, 此时形成的絮体密实、体积大, 加速絮体的沉降, 絮凝效果较好。

不同起始反应温度下絮体分形维数随反应时间的变化规律 (图 14), 当起始反应温度小于 30 °C 时, 絮体分形维数随反应时间的积累逐渐变大; 30 °C 时絮体分形维数变化幅度最剧烈, 增长最快, 分形维数与处理效果之间有良好的正相关性; 当温度大于 30 °C 时, 絮体分形维数变化大致呈现先下降后缓慢上升或下降的趋势, 没有明显的规律, 此时受到高温的影响, 矿井水组分去除效率不高。

2.5 水温-水质动态协同观测实验

对反应温度和总悬浮物 (TDS) 进行实时自动采集, 结果如图 15 所示。在室温约为 18 °C 下, 由图 15(a) 可知, 投加 1.23 g·L⁻¹CaO 后, 溶液的 TDS 迅速下降, 铁离子被快速去除, 反应 2 min 后

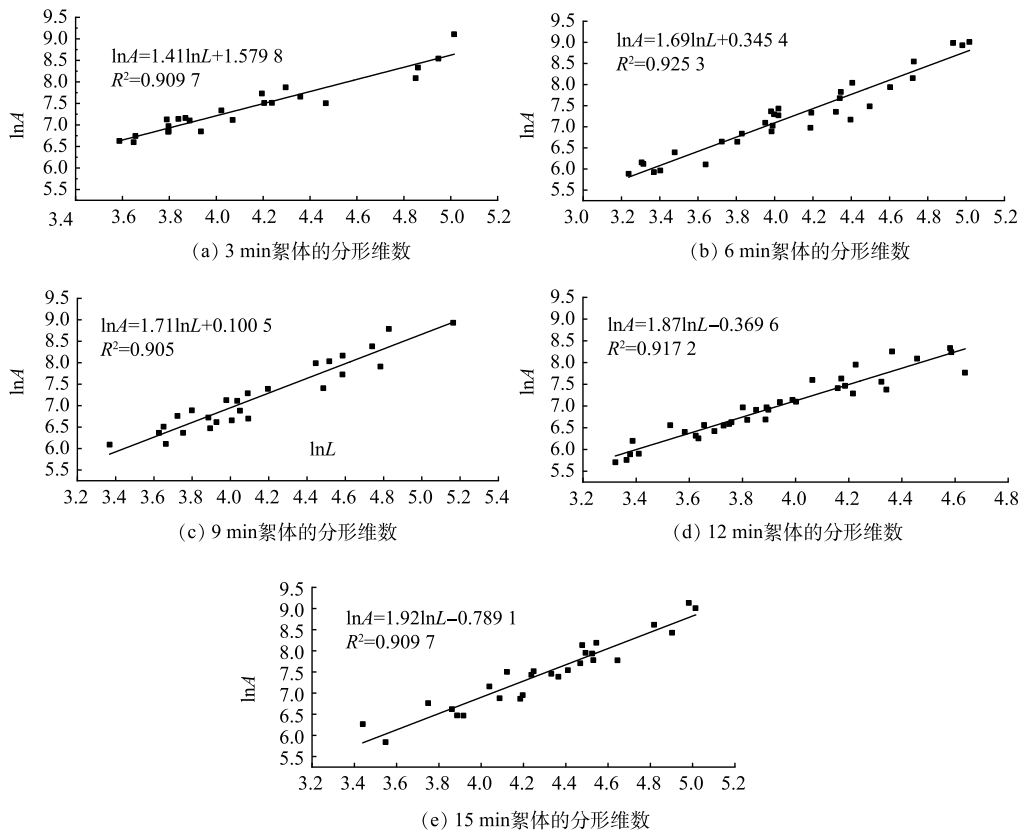


图 12 起始温度 30 °C(随时间变化)对关闭煤矿酸性矿井水絮体分形维数的影响

Fig. 12 Effect of initial temperature of 30 °C (with time) on the fractal size of flocs in acid mine drainage at closed coal mines

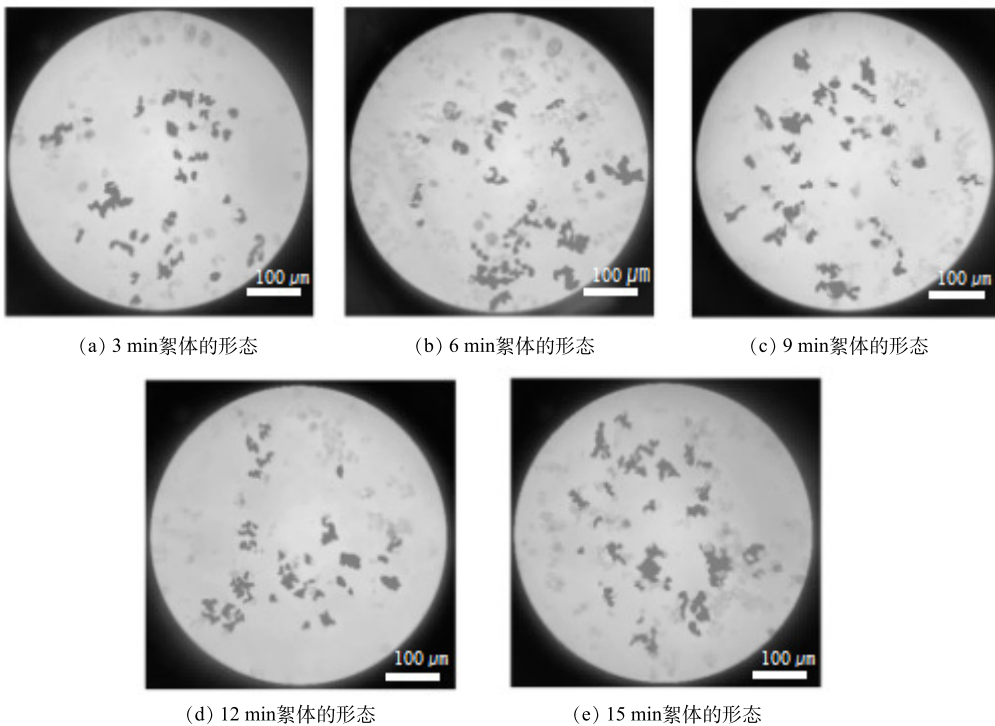
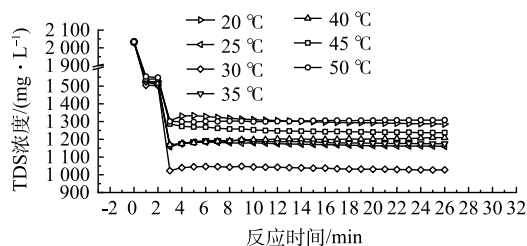


图 13 起始温度 30 °C(随时间变化)对关闭煤矿酸性矿井水絮体形态的影响

Fig. 13 Effect of initial temperature of 30 °C (with time) on the fractal morphology of flocs in acid mine drainage at closed coal mines

投加 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}+3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAM}$, 溶液中的 TDS 下降显著, 接下来的慢速搅拌和静置沉淀过程中变化幅度不大。起始温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 去除率最高, 整体离子去除率达到 60% 。起始温度为 $20\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$, 去除率呈先上升后下降的整体趋势, 与序批静态实验结果基本一致。

如图 15(b) 所示, 起始温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应开始后温度呈先升后降的趋势, 说明 CaO 溶于水放出大量热量, 放热的速率大于温度自然流失的速率; 当起始温度 $\geq 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 温度持续下降, 起始温度越高, 下降的幅度越大; 当起始温度约为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应整个过程温度约下降 $10 \text{ }^\circ\text{C}$, 变化较大。



(a) TDS质量浓度变化

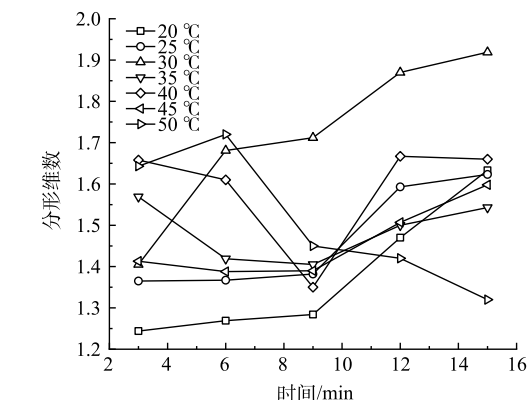
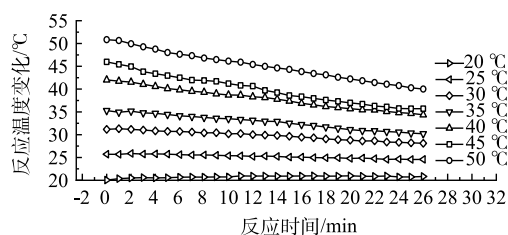


图 14 不同起始反应温度下絮体分形维数随反应时间的变化规律

Fig. 14 Variation of fractal dimension of flocs with reaction time at different starting reaction temperatures



(b) 反应温度变化

图 15 不同起始反应温度中 TSD 质量浓度及温度的变化

Fig. 15 Change in TSD mass concentration and temperature at different initial reaction temperatures

3 结论

1) 酸性高温矿井水热联用在综合比选后采用中和-絮凝-沉淀的处理工艺, 采用 $1.23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaO}+20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}+3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAM}$ 的中和混凝药剂组合可以使出水总 Fe 含量低于 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且水温在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 水中总 Fe 和 Fe^{2+} 去除效率可达最高。温度高于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 不利于 Fe^{2+} 的充分氧化, 温度低于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 不利于 Fe^{3+} 的水解。

2) 中和剂 CaO 具有较好的放热增温和沉淀除污效果, 基于平衡时 Fe-Ca-Mg-S 体系的存在形式分析, 在持续投加 CaO 中, 当 $\text{pH}<4$ 时, 溶液中铁的存在形式以 FeS_2 为主, 当 $\text{pH}>7$ 时, 优势相逐渐由 FeS_2 向 MgFe_2O_4 转变; 持续加碱后, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀, 直至 $\text{pH}=8$ 左右, 此时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 已经沉淀完全。

3) 絮体形态与温度变化有响应关系, 低温或温度过高时, 絮凝剂与溶液中污染物离子形成的絮体细密松散, 污染物去除率低; $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时絮体的分形维数从 1.41 增长到 1.92 , 分形维数增长速率大, 絮体的结构大且密实, 其沉降速度快, 污染物去除率最佳;

4) 反应投入 CaO 使放热速率大于温度自然流失的速率, 反应后综合温度呈上升趋势, 水中总 Fe 和 Fe^{2+} 去除效率可达最高; 温度变化不利于 Fe^{2+} 的充分氧化、 Fe^{3+} 的水解, 从而影响矿井水的降污效率。

参 考 文 献

- [1] 武强, 申建军, 王洋. “煤-水”双资源型矿井开采技术方法与工程应用[J]. 煤炭学报, 2017, 42(1): 8-16.
- [2] 刘建功. 煤矿低温热源利用技术研究与应用[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(4): 124-128.
- [3] 罗景辉, 韩子辰, 熊楚超, 等. 赵固煤矿低温余热利用系统优化设计[J]. 煤炭工程, 2022, 54(2): 31-36.
- [4] 刘小明, 张杰文, 刘怀江, 等. 基于热泵技术的煤矿清洁采暖及井下冷源配送技术在梅花井煤矿的应用[J]. 工矿自动化, 2021, 47(S1): 131-134.
- [5] LUISA F, CABEZA, ARAN SOLE, et al. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2017, 110: 3-39.
- [6] BAO T, LIU Z, MELDRUM J, et al. Field tests and multiphysics analysis of a flooded shaft for geothermal applications with mine water[J/OL][J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 169: 174-185.
- [7] ALAN M. JESSOP, JACK K. MACDONALD, HOWARD SPENCE. Clean Energy from Abandoned Mine at Springhill, Nova Scotia[J]. *Energy Sources*, Taylor& Francis, 1995, 17(1): 93-106.
- [8] BANKS D, ATHRESH A, AL-HABAIBEH A, et al. Water from abandoned mines as a heat source: practical experiences of open- and closed-loop strategies, United Kingdom[J]. *Sustainable Water Resources Management*, 2019, 5(1): 29-50.
- [9] ANDRES C, ORDONEZ A, ÁLVAREZ R. Hydraulic and Thermal Modelling of an Underground Mining Reservoir[J/OL][J]. *Mine Water and the Environment*, 2017, 36(1): 24-33.
- [10] BURNSIDE N M, BANKS D, BOYCE A J, et al. Hydrochemistry and stable isotopes as tools for understanding the sustainability of minewater geothermal energy production from a ‘standing column’ heat pump system: Markham Colliery, Bolsover, Derbyshire, UK[J/OL][J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 165: 223-230.
- [11] 孙亚军, 徐智敏等. 我国煤矿区矿井水污染问题及防控技术体系构建[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 1-16.
- [12] 孙亚军, 陈歌, 徐智敏等. 我国煤矿区水环境现状及矿井水处理利用研究进展[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 304-316.
- [13] 潘俊, 宋佳蓉, 叶梦星. 地下水热泵泵铁锰化学堵塞试验[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2017, 33(5): 953-960.
- [14] PAVELIC P, VANDERZALM J, DILLON P, et al. Assessment of the potential for well clogging associated with salt water interception and deep injection at chowila, SA(R). Final report to department of water, Land: Biodiversity and Conservation, 2007.
- [15] 李璐, 卢文喜, 杜新强等. 人工回灌过程中含水层堵塞试验研究[J]. 人民黄河, 2010, 32(6): 77-78.
- [16] 毕海洋, 端木琳, 朱颖心. 直流式水源利用中要解决的关键问题和研究进展[J]. 暖通空调, 2007, 200(7): 27-30.
- [17] 吴涛. 我国废弃煤矿矿井水的分布及开发利用方向探讨[J]. 煤炭与化工, 2020, 43(1): 49-53.
- [18] 李福勤, 高珊珊, 薛甜丽等. 煤矿酸性矿井水处理技术研究进展[C]//. 2021年全国能源环境保护技术论坛论文集. 2021: 51-56.
- [19] HULL, E J. ZODROW, K. R. Acid rock drainage treatment using membrane distillation: impacts of chemical-free pretreatment on scale formation, pore wetting, and product water quality[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51: 20,11928-11934.
- [20] PRASAD B, KUMAR H. Treatment of acid mine drainage using a fly ash zeolite column[J/OL][J]. *Mine Water and the Environment*, 2016, 35(4): 553-557.
- [21] 冯启言, 周来. 废弃矿井地下水污染风险评估与控制[M]. 北京: 中国环境出版社, 2015.
- [22] 范泽文, 和丽萍, 徐西蒙等. 煤矿酸性矿井水中Fe~(2+)处理试验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 103-105.
- [23] 郑彭生, 杨建超, 郭中权等. 酸性矿井水中和-絮凝沉淀除铁试验研究[J]. 能源环境保护, 2019, 33(5): 36-38.
- [24] LI X Y, LOGAN B E. Permeability of fractal aggregates[J]. *Water Research*, 2001, 35(14): 3373-3380.

(责任编辑: 曲娜)

Simulation on water quality guarantee and treatment for hydrothermal utilization of closed coal mine

ZHOU Lai^{1,2,*}, ZHANG Hui¹, LI Songzi¹, ZHU Xueqiang¹, LI Ze¹

1. Engineering Research Center for Mine Ecological Restoration, Ministry of Education, Xuzhou 221116, China; 2. School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

*Corresponding author, E-mail: zhoulai99@cumt.edu.cn

Abstract Utilization of water together with thermal resource in closed coal mines is one of the important measures to implement the dual-carbon strategy in coal mines. One of the biggest challenges in the utilization of hydrogeothermal energy in closed coal mines is the blockage and corrosion of heat collectors and transfers due to water quality of mine drainage. In this study, the high-iron acid mine drainage (AMD) was taken as an example, which usually occurred in closed coal mine of China. The treatment process of neutralization-intensified flocculation and precipitation was used with CaO neutralizer, polyaluminum chloride (PAC) coagulant, and polyacrylamide (PAM) coagulant aid. The key parameters of water quality regulation at 20~50 °C water temperature and temperature response characteristic in hot coal mine were studied. Experiments showed that the removal efficiencies of total Fe and Fe²⁺ in water could reach the highest values at the water temperature of 30 °C, water temperature higher than 30 °C was not conducive to the full oxidation of Fe²⁺, and too low temperature was not suitable for the hydrolysis of Fe³⁺. The treatment chemical package of 1.23 g·L⁻¹ CaO+20 mg·L⁻¹ PAC+3 mg·L⁻¹ PAM could lead to the total Fe content of the effluent lower than 0.3 mg·L⁻¹. The fractal method was used to analyze the synergistic relationship between floc morphology and temperature change. If the temperature was too low or too high, the floc formed was fine and loose; the floc fractal dimension increased from 1.41 to 1.92 in the flocculation reaction at 30 °C, meanwhile the growth rate of the fractal dimension was the largest, and the floc structure was large and compact, the sedimentation speed of the flocs increased, and the flocculation effect was the best; at 30 °C, the heat release rate of the CaO dosing in the reaction was greater than the natural loss rate of the temperature, and the comprehensive temperature after the reaction showed an upward trend. When the temperature was higher than 30 °C, the change of floc fractal dimension presented no fixed trend and the temperature affected the efficiency of mine drainage flocculation and pollution treatment. Simulation on water quality guarantee treatment for hydrothermal utilization provides a scientific basis for water quality regulation of hydrothermal combined utilization in closed coal mines.

Keywords water quality guarantee; geothermal utilization; neutralization and flocculation; acid mine drainage; closed coal mine