

煤炭加工与环保

改性火山岩处理高铁锰矿井水机理分析

王春荣 胡建龙 何绪文 于承豪 刘晋羽

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

摘要:以火山岩滤料为载体,制备了水合二氧化锰改性滤料用于去除矿井水的铁锰离子。在滤速为7.0 m/h,连续54 h的过滤周期内,改性火山岩对锰离子的去除率达94.8%~99.3%。结合X射线衍射(XRD)、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)等表征手段,确认火山岩改性后,表面覆盖的水合二氧化锰层具有丰富的表面羟基(以—Mn—OH表示),根据表面配合模式,其羟基中氢能与水中的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 发生表面络合反应,最终 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 被表面羟基吸附并交换出氢,从而实现铁锰离子的去除。

关键词:改性火山岩;矿井水;除锰机理;除铁机理

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2013)01-0121-04

Mechanism Analysis on High Iron and Manganese Content Mine Water Treatment with Modified Volcanic Rocks

WANG Chun-rong, HU Jian-long, HE Xu-wen, YU Cheng-hao, LIU Jin-yu

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: With the volcanic rocks filter material as the carriers, hydrated manganese dioxide modified filter material was prepared to the iron and manganese ion removal from the mine water. When the filtration speed was 7.0 m/h and during a continued 54 h filtration period, the manganese ion removal rate with modified volcanic rocks would be 94.8%~99.3%. The X-ray diffraction, scanning electron microscopy-energy spectrum and other means combined verified that after the volcanic rocks modified, a hydrated manganese dioxide layer covered on the surface of the modified volcanic rocks would have rich surface hydroxyl (—Mn—OH). According to the surface fitting mode, H in hydroxyl could have a surface complexation reaction with Mn^{2+} and Fe^{2+} in mine water, finally Mn^{2+} and Fe^{2+} could be absorbed by surface hydroxyl and the hydrogen could be replaced. Therefore, the removal of the iron and manganese ion could be realized.

Key words: modified volcanic rocks; mine water; mechanism of manganese removal; mechanism of iron removal

0 引 言

我国是煤炭生产大国,随着煤炭的开采,每年都要排放大量的矿井水。据2005年全国范围内统计结果表明,我国年矿井水排放量为 42 m^3 ,其中60%为高浊高铁锰矿井水,且矿井水的排放量逐年递增。我国80%的煤矿分布在缺水的北方地区,未经处理的高浊高铁锰矿井水既对矿区生态环境造成了严重的污染,也浪费了大量水资源^[1]。为此,对高浊高铁锰矿井水的处理回用势在必行。目前矿井水除铁除锰仍参考地下水除铁除锰技术,这些技术虽然能

有效降低矿井水中的浊度及总铁浓度,但高浓度的锰离子很难去除。很多学者通过滤料改性的方法去除水中的污染物,邓慧萍等^[2]以 $MnO \cdot Fe_2O_3$ 作为改性剂,陶粒、石英砂或珍珠岩作为载体制备的改性滤料,具有吸附量大,成熟期短,除铁效果非常好等优点。王萍等^[3]采用氯化钠改性沸石材料吸附水中的苯酚,结果表明:经氯化钠改性后,在酸性条件下改性沸石对苯酚有较好的去除效果,可用于微污染含酚水处理,吸附苯酚后的沸石可用碱液再生。马军等^[4]采用改性石英砂强化过滤处理含藻水,结果表明改性砂对含藻水的直接过滤效果略好于石英

收稿日期:2012-08-10;责任编辑:代艳玲

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2008AA06Z305)

作者简介:王春荣(1978—),女,内蒙古赤峰人,副教授,博士。Tel:010-62339219, E-mail: wcrzgz@gmail.com

引用格式:王春荣,胡建龙,何绪文,等.改性火山岩处理高铁锰矿井水机理分析[J].煤炭科学技术,2013,41(1):121-124.

砂;对混凝沉淀后含藻水的过滤效果明显优于石英砂,截留容量远大于石英砂。文献[5]采用涂覆铁聚合物的方法,对石英砂进行了改性,并研究了其对砷的去除效果。文献[6]以聚乙烯玻璃纤维为载体,通过在其表面涂覆聚乙烯二胺等聚合物的方法制备改性滤料。由于改性滤料的Zeta电位为正值,对带负电的噬菌体有良好的吸附效果。基于以上分析,笔者对火山岩(一种多孔天然材料)滤料用水合二氧化锰进行表面改性,分析火山岩改性前后对矿井水中铁锰的去除效果,并重点探讨了其除铁锰机理。

1 材料和方法

1.1 原水及其水质

试验所用模拟矿井水按高铁高锰矿井水经混凝沉淀后的出水水质配制,具体水质指标如下:总铁质量浓度 $2.31 \sim 2.50 \text{ mg/L}$, Mn^{2+} 质量浓度为 $1.03 \sim 1.10 \text{ mg/L}$,pH值为 $7.17 \sim 7.36$,浊度为 $10.7 \sim 11.5 \text{ NTU}$ 。总铁浓度用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制, Mn^{2+} 浓度用 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配制,浊度用煤粉配制。

1.2 火山岩及改性滤料制备

火山岩是火山喷发后岩浆瞬间冷凝形成的,具有表面稳定、耐磨性好、表面空隙发达等优点,能够作为一种优良的改性滤料载体。试验所用的火山岩滤料是经过筛分后,粒径为 $0.45 \sim 0.90 \text{ mm}$ 的火山岩颗粒,其主要元素组成及其原子含量百分比分别为:O(62.8%)、Na(3.63%)、Mg(1.97%)、Al(6.68%)、Si(17.07%)、K(0.70%)、Ca(2.71%)、Ti(0.64%)、Fe(4.11%)。

改性火山岩的制备:选取经过预处理的火山岩滤料,用浓度 1 mol/L 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 浸泡5h,然后用5%的 KMnO_4 浸泡10min,用去离子水将火山岩表面的 KMnO_4 冲洗干净。重复上述步骤4次。最后用去离子水将滤料间残余固体颗粒冲洗干净,滤料晾干待用。

1.3 分析仪器及方法

水样经中速定性滤纸进行过滤后,依据文献[7]有关标准测定以下水质指标:邻菲罗啉分光光度法测定矿井水中总铁浓度;甲醛肟分光光度法测定矿井水中锰离子质量浓度;pHSJ-3C型pH计测定矿井水pH值;GDS-3型数字浊度仪测定矿井水的浊度。

2 结果和讨论

2.1 火山岩滤料改性前后除铁除锰效果对比

在滤速为 7.0 m/h 的条件下,分别采用火山岩、改性火山岩滤料对经过混凝沉淀后的高浊高铁高锰矿井水进行连续过滤净化试验,其中铁锰离子处理效果如图1所示,其中进水铁锰离子浓度分别为 $2.41、1.03 \text{ mg/L}$,pH值为7.17,浊度为 10.7 NTU 。从图1可知,尽管2种滤料对总铁的去除效果较接近,但改性火山岩滤料对锰的去除明显优于未改性火山岩,在连续54h的过滤周期内,改性火山岩对锰离子的去除率为 $94.8\% \sim 99.3\%$,而未改性火山岩对锰离子的去除率不到 12.6% ,甚至过滤24h后没有锰离子去除。由此可见,改性火山岩能较好地去除矿井水中的铁锰离子,且除锰启动时间较短。

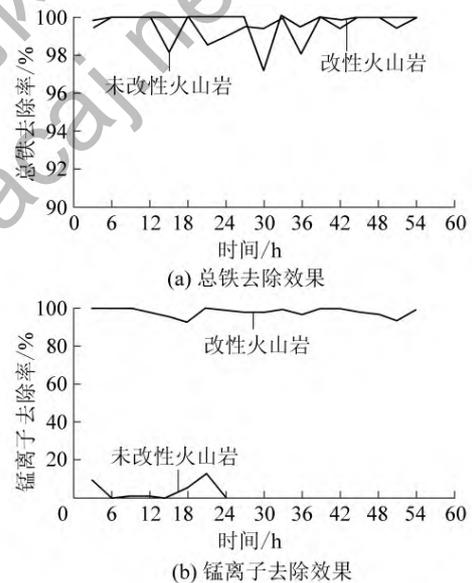


图1 未改性和改性火山岩对铁锰离子的去除效果

2.2 改性火山岩滤料除铁锰机理分析

1) 火山岩滤料改性前后表面特征分析。采用SUPPA™55型扫描电子显微镜(SEM)对未改性火山岩和改性火山岩进行分析,由图2可知,改性火山岩表面覆盖有较厚的球状颗粒物,且这些颗粒物互

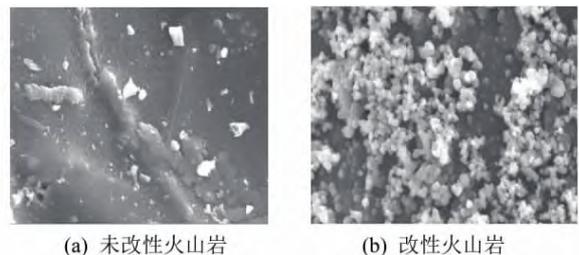


图2 未改性火山岩和改性火山岩的SEM图

相堆叠在一起, 增大了滤料的比表面积。结合图 3 的 D/MAX-RBX 射线衍射(XRD)分析结果, 发现改性火山岩滤料表面物质与纯的水合二氧化锰的 4 个峰相对应, 可以确定改性火山岩滤料表面形成的锰的化合物是水合二氧化锰($MnO_2 \cdot 2H_2O$)。

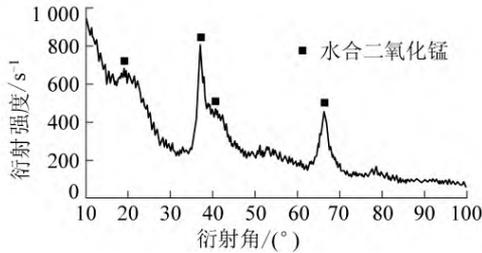


图 3 改性火山岩滤料表面物质 XRD 图

2) 改性火山岩除铁锰机理探讨。对改性火山岩除铁锰机理进行分析认为, 由于水合二氧化锰含有大量的表面羟基^[8-12], 因而其对金属离子具备较强的吸附能力, 其吸附机理可借鉴 20 世纪 70 年代 Stumm 和 Shindler 等建立的表面配合模式进行解释。表面配合模式的实质就是将氧化物表面对 H^+ , 金属离子, 阴离子的吸附作用看成是一种表面配合反应。金属氧化物表面由于其表面配位的不饱和, 会与水发生配合。与金属氧化物表面配合的水会发生离解, 形成羟基化表面。如图 4 所示。图 4a 表示表层中金属离子具有不足的配位数, 因而表现为 Lewis 酸; 图 4b 表示有水存在时, 表面金属离子会首先趋向于同 H_2O 分子配位; 图 4c 表示对于大多数氧化物, 似是强烈趋向于水分子的离解性化学吸附。

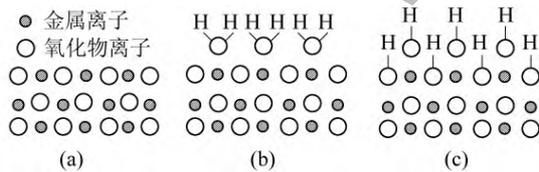
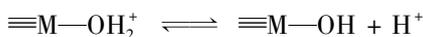


图 4 金属氧化物表面羟基化示意

表面羟基在溶液中可发生质子迁移, 迁移的平衡存在一个平衡常数, 即表面配合常数, 以 $\equiv M-OH$ 表示金属氧化物的表面羟基。



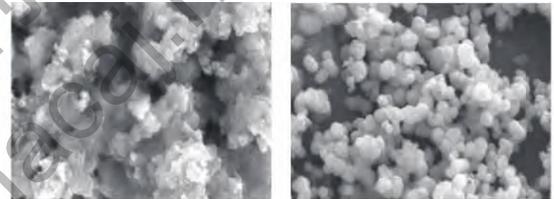
无论是对金属离子还是有机阴离子的吸附, 金属氧化物的表面配合常数与金属离子的水解常数, 配合常数存在较好的相关性。对金属离子的表面配合为 $\equiv M-OH + M^{z+} \rightleftharpoons M-OH^{(z-1)+} + H^+$ 。而

金属离子在水中的水解为 $M^{z+} + H_2O \rightleftharpoons M-OH^{(z-1)+} + H^+$, 其中 z 为电荷数。

因此, 可通过确定金属离子在水中的配合常数来近似地确定金属氧化物的表面配合常数^[13]。

水合二氧化锰具有丰富的表面羟基(以一 $Mn-OH$ 表示)。根据表面配合模式^[14], 其羟基中 H 能与水中的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 发生表面络合反应, 最终 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 被表面羟基吸附并交换出氢。表面羟基对 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的吸附过程可以表示为: ①吸附 Fe^{2+} 的过程: $-Mn-OH + Fe^{2+} \rightleftharpoons -Mn-O-Fe^+ + H^+$; ②吸附 Mn^{2+} 的过程: $-Mn-OH + Mn^{2+} \rightleftharpoons -Mn-O-Mn^+ + H^+$ 。

3) 改性火山岩除铁锰机理验证。过滤一段时间后, 在滤层不同深处分别取改性滤料进行扫描电镜-能谱(SEM-EDS)分析, 结果如图 5 所示(放大 5 000 倍)。



(a) 滤层上部改性火山岩 (b) 滤层下部改性火山岩

图 5 滤层上部与滤层下部改性滤料的表面 SEM 图

从图 5a 可见, 滤层上部的改性滤料表面覆盖有一层泥状物质, 滤柱上层的滤料主要发挥了截留作用, 截留了原水中致浊颗粒物和亚铁离子氧化水解形成的氢氧化铁沉淀。图 5b 中滤层下部的改性滤料表面则存在许多球状颗粒物, 并且与图 2b 中未进行过滤试验的原始改性滤料相比, 过滤试验后, 这些颗粒物的粒径有明显的增长, 但形态仍然规则。分析认为, 下层滤料在过滤过程中, 依靠自身的吸附作用, 吸附去除水中的铁锰离子, 实现了粒径的增长。

为确定是否有铁锰离子被滤料吸附, 分别对未过滤的改性火山岩, 过滤后滤层上部及下部的改性火山岩进行能谱(EDS)图谱分析。结果表明: 滤层上部的改性滤料铁元素和锰元素的吸收峰均高于未进行过滤的改性滤料的表面铁元素和锰元素吸收峰, 并且锰元素的吸收峰增长幅度高于铁元素。可见虽然上层滤料表面呈蓬松状, 但其在截留去除水中水解形成 $Fe(OH)_3$ 的同时, 展现了较强的吸锰能力。而对滤层下部的改性滤料分析表明: 下层改性滤料的表面锰元素吸收峰高于未过滤改性火山岩, 但铁的吸收峰却很低。这主要是由于矿井水中铁离

子在滤层的中上部已先被去除,因此下层滤料则主要吸附水中尚未去除的锰离子。

3 结 论

以火山岩滤料为载体,通过负载水合二氧化锰层的方法制备改性滤料,用于高浊高铁锰矿井水的净化处理。通过试验得出,当滤速控制在7.0 m/h时,火山岩改性前后对铁离子的去除效果均较好,去除率高达97.1%以上;而对锰离子的去除,改性火山岩要明显优于未改性火山岩,改性滤料对锰离子的去除率可达到94.8%~99.3%,而未改性滤料对锰离子的去除不到12.6%。分析认为:改性滤料去除矿井水中铁锰离子的主要机理是,火山岩改性后,表面覆盖大量水合二氧化锰,水合二氧化锰表面含有丰富的表面羟基,表面羟基与水中铁锰离子发生表面络合反应,从而实现了铁锰离子的去除。

参考文献:

- [1] 何绪文,杨静,邵立南,等.我国矿井水资源化利用存在的问题与解决对策[J].煤炭学报,2008,33(1):63-66.
- [2] 邓慧萍,梁超,常春,等.涂铁铝砂对水中有机物去除效果研究[J].同济大学学报,2007,35(8):1080-1084.
- [3] 王萍,严子春,邱榕处.氯化钠改性沸石吸附水中苯酚的研究[J].中国给水排水,2000,16(4):11-13.
- [4] 马军,盛力,王立宁.改性石英砂滤料强化过滤处理含藻水[J].中国给水排水,2002,18(10):9-11.

(上接第93页)

时实现了本质安全,最后给出设计的仿真波形及试验波形,通过对输出波形的分析得出本安型大功率LED驱动电源设计合理,能满足任务要求。

参考文献:

- [1] GB 3836.4—2000 爆炸性气体环境用电气设备 第四部分:本质安全型“i”[S].
- [2] 国际电工委员会 IEC. 爆炸性环境用防爆电气设备汇编[K]. 南阳:机械工业部南阳防爆电气研究所,1986.
- [3] Adams J M. Electrical Apparatus for Flammable Atmosphere: Intrinsic Safety [J]. Power Engineering Journal, 1991(6): 278-282.
- [4] Towle L C. Interaction of Lighting and Other High Power Surges with Intrinsically Safe Installations [C]. Electrical Safety in Hazardous Areas, Fourth International Conference, UK, 1988.
- [5] 商立群.本质安全电路及其研究[J].仪器仪表学报,2002,23(3):817-818.
- [6] 崔保春,王聪,卢其威,等.矿用本质安全开关电源的研究

- [5] Ioannis A Katsoyiannis, Anastasios I Zouboulis. Removal of Arsenic from Contaminated Water Sources by Sorption onto Iron-oxide-coated Polymeric Materials [J]. Water Research, 2002, 36(20): 5141-5155.
- [6] Preston D R, Vasudevan T V, Bitton G, et al. Novel Approach for Modifying Microporous Filters for Virus Concentration from Water [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1988, 54(6): 1325-1329.
- [7] 国家环保局《水与废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1989.
- [8] 杨威,杨艳玲,李星,等.胶态水合二氧化锰絮凝粒子的结构形貌及其混凝机理[J].环境科学,2007,28(5):1050-1055.
- [9] 刘锐平,杨艳玲,夏圣骥,等.水合二氧化锰界面特性及其除污染效能[J].环境化学,2005,24(3):338-341.
- [10] James W Murray. The Surface Chemistry of Hydrrous Manganese Dioxide [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 46(3): 357-371.
- [11] McKenzie R M. Proton Release During Adsorption of Heavy Metal Ions by a Hydrrous Manganese Dioxide [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43(11): 1855-1857.
- [12] Brule D G, Brown J R, Bancroft G M, et al. Cation Adsorption by Hydrrous Manganese Dioxide: A Semi-quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopic (ESCA) Study [J]. Chemical Geology, 1980, 28: 331-339.
- [13] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,1997.
- [14] James J Morgan, Werner Stumm. Colloid-chemical Properties of Manganese Dioxide [J]. Journal of Colloid Science, 1964, 19(4): 347-359.

[J].中国煤炭,2006,32(3):47-49.

- [7] 陈向东.矿用本质安全电源[J].煤炭科学技术,1997,25(6):35-38.
- [8] 蒋天堂.LED的特性及驱动电源的发展趋势[J].照明工程学报,2011,22(3):58-60.
- [9] 郝金刚,梁春军,刘淡宁,等.LED产业分析报告[J].现代显示,2006(3):9-16.
- [10] 侯静,景占荣,高田.白光LED驱动电路的设计[J].电源技术应用,2007(11):17-20.
- [11] 林继刚,俞安琪.LED驱动电路简介[J].中国照明电器,2007(9):10-13.
- [12] 任增民,秦会斌,崔佳冬.一种大功率LED驱动电路设计与实现[J].杭州电子科技大学学报,2007,27(5):72-75.
- [13] Abraham I Pressman, Keith Billings, Taylor Morey.开关电源设计[M].王志强,肖文勋,虞龙,译.北京:电子工业出版社,2010:72-79.
- [14] 刘树林,刘健.本质安全开关变换器[M].北京:科学出版社,2008:75-80.