



移动扫码阅读

杨桂磊,徐旭峰,徐志远,等.含氟矿井水除浊除氟处理试验研究[J].能源环境保护,2022,36(1):66-71.

YANG Guilei, XU Xufeng, XU Zhiyuan, et al. Experimental study on turbidity and fluoride removal from mine water containing fluorine[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(1): 66-71.

## 含氟矿井水除浊除氟处理试验研究

杨桂磊<sup>1</sup>,徐旭峰<sup>2,\*</sup>,徐志远<sup>1</sup>,郭中权<sup>2</sup>,杨洋<sup>1</sup>,郑利祥<sup>2</sup>,黄文先<sup>1</sup>,崔东锋<sup>2</sup>

(1.陕西长武亭南煤业有限责任公司,陕西 咸阳 713602;2.中煤科工集团杭州研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

**摘要:**针对含氟高浊矿井水,采用聚合氯化铝(PAC)、复配酸性除氟剂(MT-701)、改性铝铁硅聚合物除氟剂(GMS-F6)和复合除氟剂(DAMW-03)四种药剂进行试验研究。结果表明:四种药剂对矿井水浊度的去除都可以超过97%,但PAC和MT-701仅可将矿井水氟化物浓度降至1.2 mg/L和1.3 mg/L;DAMW-03的除氟效果优于GMS-F6,在添加量为140 mg/L的条件下,氟化物浓度分别降至0.83 mg/L和0.95 mg/L;在DAMW-03添加量为120 mg/L、絮凝剂(PAM)添加量为1.0 mg/L、搅拌速度为150 r/min、搅拌时间为60 min、pH为6~7的条件下,氟化物浓度可降至0.95 mg/L。

**关键词:**含氟矿井水;除氟;除浊

中图分类号:X51

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)01-0066-06

### Experimental study on turbidity and fluoride removal from mine water containing fluorine

YANG Guilei<sup>1</sup>, XU Xufeng<sup>2,\*</sup>, XU Zhiyuan<sup>1</sup>, GUO Zhongquan<sup>2</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>,  
ZHENG Lixiang<sup>2</sup>, HUANG Wenxian<sup>1</sup>, CUI Dongfeng<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Changwu Tingnan Coal Industry Co., Ltd., Xianyang 713602, China;

2. Hangzhou Research Institute of China Coal Technology &amp; Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** To treat mine water containing fluorine and high turbidity, polyaluminium chloride (PAC), compound acid fluoride remover (MT-701), modified aluminum iron silicon polymer fluoride remover (GMS-F6) and composite fluoride remover (DAMW-03) were tested. The results showed that more than 97% of the turbidity of mine water could be removed by four agents. However, PAC and MT-701 could only reduce the concentration of fluoride to 1.2 mg/L and 1.3 mg/L respectively. The fluoride removal effect of DAMW-03 was better than that of GMS-F6. When the addition amount was 140 mg/L, the fluoride concentration was reduced to 0.83 mg/L and 0.95 mg/L after treated by DAMW-03 and GMS-F6, respectively. The fluoride concentration was reduced to 0.95 mg/L when the dosage of DAMW-03 was 120 mg/L, the dosage of flocculant (PAM) was 1.0 mg/L, the stirring speed was 150 r/min, the stirring time was 60 min and the pH was 6~7.

**Key Words:** Mine water containing fluorine; Fluoride removal; Turbidity removal

## 0 引言

陕西某煤矿位于黄河流域的长武县,受地质影响,其所在地区的地下水氟含量普遍超过1.0

mg/L以上。煤炭在开采过程中会伴有大量的矿井涌水产生,据相关研究表明开采1吨煤将会涌出4吨左右的矿井水,而矿井水主要是由地下水和少量渗入的地表水组成,因此高氟地下水的存

收稿日期:2021-12-23;责任编辑:金丽丽

第一作者简介:杨桂磊(1976-),男,山东泰安人,本科,高级工程师,主要从事机电、环保管理工作。E-mail: yangglbck@sina.com。  
Tel: 15929743715

通讯作者简介:徐旭峰(1992-),男,浙江杭州人,博士,助理研究员,主要研究方向为水处理技术。E-mail: hzxuxufeng@163.com

在会促使矿井水中的氟含量超标<sup>[1-2]</sup>。由于黄河流域地表水资源短缺,部分矿井水作为矿区生产、生态和生活用水<sup>[3]</sup>。适量的氟对人体会产生积极的作用,但是一旦饮用水中氟含量超过 3 mg/L,会导致人类产生氟中毒、认知障碍、不孕不育、器官损害等健康问题<sup>[4-5]</sup>。为了保障该矿区和周边地区人们的饮水用水安全,本文开展了该煤矿矿井水的除氟除浊试验研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 药剂与设备

试剂:聚合氯化铝(PAC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 30%),复配酸性除氟剂(MT-701),改性铝铁硅聚合物除氟剂(GMS-F6),复合除氟剂(DAMW-03)主要成分如表 1 所示,聚丙烯酰胺(PAM,阴离子型),氢氧化钠,盐酸。

表 1 复合除氟剂 DAMW-03 的主要成分

Table 1 Main components of composite fluoride remover DAMW-03

元素	质量占比/%
O	10~25
Na	5~10
Al	14~20
Si	3~6
P	5~10
S	15~25
Cl	10~20
Ca	15~30

仪器:Ion700 赛默飞离子计,雷磁 PHBJ-260 便携式 pH 计, HACH 2100Q 型浊度仪器, OHAUS 电子天平, ZR4-6 混凝试验搅拌机。

### 1.2 试验方法

对陕西某煤矿矿井水井下 207 工作面、304 工作面、208 工作面、西水仓和东水仓的来水,以及地面高效澄清工艺中配水井、辐流式预沉池、调节池、机械搅拌澄清池和 V 型滤池的出水进行取样和水质检测,取样间隔为 5 天,7 月、8 月和 9 月连续取 3 个月,并取月均值为代表。

除氟除浊试验采用该煤矿矿井水作为处理原水水样,通过聚乙烯桶取自于调节池出水。原水的 pH 为 7.6,浊度为 5 802 NTU,氟离子浓度为 2.1 mg/L 左右。将原水水样置于 1 L 的搅拌容器中,研究不同药剂种类包括 PAC、MT-701、GMS-F6 和 DAMW-03 对除氟除浊效果的影响,其添加量

梯度为 0、40、60、80、100、120、140 mg/L,研究了絮凝剂 PAM 添加量为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L 时对除氟除浊效果的影响,同时分别研究了搅拌速度为 50、100、150、200、250 r/min,搅拌时间为 15、30、45、60、75、90 min,以及 pH 为 4、5、6、7、8、9 时对除氟除浊效果的影响。试验中 pH 采用氢氧化钠和盐酸调节。

试验过程中水中的氟离子浓度通过 Ion700 赛默飞离子计进行测定,电极头选用 F<sup>-</sup>CHN090,测试温度为 25 ℃,检出限为 0.01 mg/L。水中的 pH 采用雷磁 PHBJ-260 便携式 pH 计进行测定,测试温度为 25 ℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤矿井下水水质

陕西某煤矿矿井水主要由井下 207 工作面、304 工作面、208 工作面、西水仓和东水仓的来水组成,各个取样点 3 个月的氟化物和浊度情况如图 1 所示。从图中可以看出,该煤矿矿井水井下水中氟化物含量最高的是位于煤矿东面的东水仓,7 月、8 月和 9 月的氟化物稳定在 3 mg/L 以上,其月均值分别达到了 4.1、3.4、3.3 mg/L,远远超出了《地表水环境质量标准》三类水质要求。剩余 207 工作面、304 工作面、208 工作面和西水仓的氟化物含量也都超过标准,月均值处于 1.5~2.5 的范围浮动。相比于氟化物,井下水的浊度以工作面来水居高,并且变化起伏较大,3 个月中来自 207 工作面、304 工作面和 208 工作面的浊度均值在 4 000 NTU 以上,而东西水仓的浊度都要小于 2 000 NTU,这一现象与工作面机械运作和水仓的沉降作用有关。因此该煤矿矿井水中氟化物含量受水仓来水影响较大,而浊度受工作面来水影响较大。

### 2.2 煤矿澄清工艺出水水质

陕西某煤矿矿井水澄清工艺中配水井、辐流式预沉池、调节池、机械搅拌澄清池和 V 滤出水的氟化物和浊度如图 2 所示。从图中可以看出,配水井来水即井下综合来水氟含量处于 2.1~2.2 mg/L 之间,浊度均值处于 3 000 NTU 以上,最高达到 8 000 NTU 以上。矿井水经过辐流式预沉池和调节池后,矿井水中氟化物和浊度都随着自然沉降的作用略有下降,之后经过机械搅拌澄清池的澄清和 V 滤的过滤后,浊度可稳定降至 10 NTU 以下,但是对氟的去除率只有 35% 左右,氟含量依

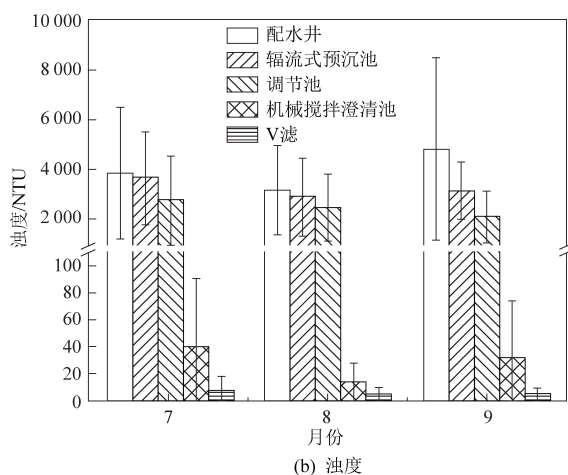
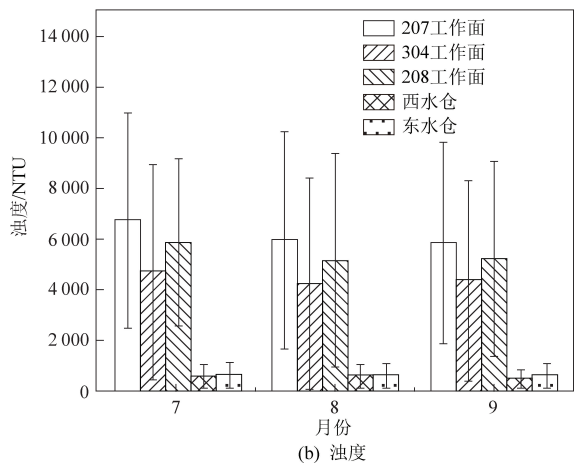
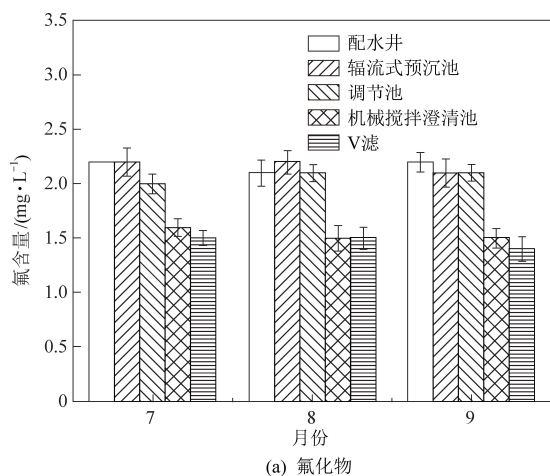
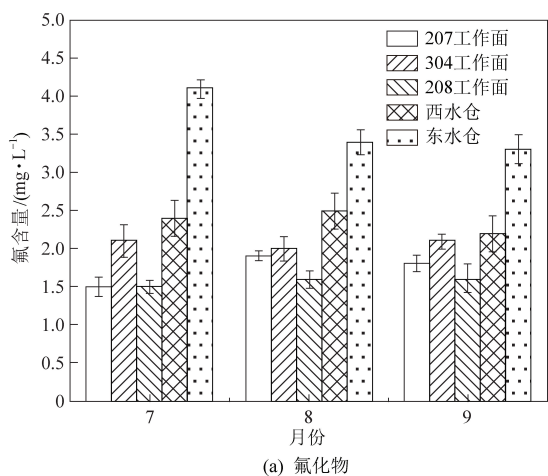


图1 三个月中井下水的氟化物和浊度情况

Fig.1 Fluoride concentration and turbidity of underground inflow water in three months

图2 矿井水澄清工艺出水的氟化物和浊度浓度

Fig.2 Fluoride concentration and turbidity of effluent from mine water clarification process

然在 1.5 mg/L 左右。因此在现有澄清的基础上,虽然可以满足矿井水浊度的处理,但是氟化物超标问题仍需进一步解决。

### 2.3 不同药剂及添加量对除氟除浊效果的影响

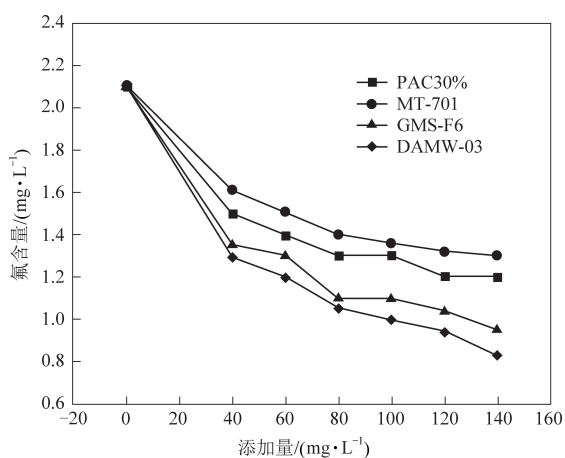
为了提升除氟的效果,选用 PAC30%、MT-701、GMS-F6 和复合 DAMW-03 除氟剂 4 种药剂进行试验,此外 PAM 添加量为 1 mg/L,搅拌速度为 150 r/min,搅拌时间为 60 min,pH 为 7,4 种药剂及其添加量对矿井水中氟化物和浊度去除的影响如图 3 所示。从图中可以看出,试验中 4 种药剂都能有效去除 97% 以上的浊度,去除效果的顺序为 DAMW-03>GMS-F6>PAC30%>MT-701,其中 DAMW-03、GMS-F6 和 PAC30% 的处理效果相仿,这可能是因为三者铝含量相近,混凝的效果类似所导致。4 种药剂对矿井水中氟的去除效率与添加量都成正比,含铝药剂确实具有一定的除氟能力,这是因为氟作为阴离子,易通过静电吸附作用与  $Al_3(OH)_4^{5+}$  等高价阳离子结合,进而被去

除<sup>[6]</sup>,但是除氟的能力有限,PAC30% 和 MT-701 添加量为 140 mg/L 时,矿井水中的氟含量依然有 1.2 mg/L 和 1.3 mg/L,并且氟含量下降趋势缓和,无法降至 1 mg/L 以下。GMS-F6 和 DAMW-03 两种除氟剂相比之下,当添加量为 140 mg/L 时,氟含量分别降至 0.95 mg/L 和 0.83 mg/L,由此可见 DAMW-03 的除氟效果更佳。当 DAMW-03 的添加量为 120 mg/L 时,对矿井水浊度的去除效果可媲美 PAC30%,同时矿井水中氟含量也稳定降至 1.0 mg/L 以下,达到了 0.95 mg/L。因此选用 120 mg/L 的 DAMW-03 作为最佳药剂。

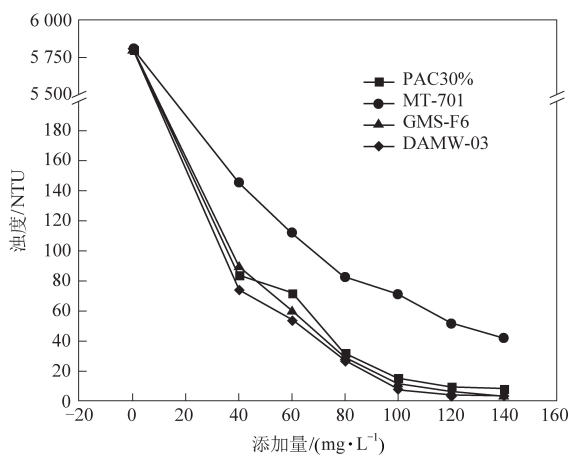
### 2.4 絮凝剂添加量对除氟除浊效果的影响

当 DAMW-03 添加量为 120 mg/L,搅拌速度为 150 r/min,搅拌时间为 60 min,pH 为 7 时,絮凝剂 PAM 添加量对矿井水中氟化物和浊度去除的影响如图 4 所示。

从图中可以看出,随着 PAM 添加量的增加,矿井水中氟含量呈现上升的趋势,当 PAM 添加量



(a) 氟化物去除



(b) 浊度去除

图3 4种药剂及其添加量对矿井水中氟化物和浊度去除的影响

Fig.3 Effects of four kinds of reagents and their dosage on removal of fluoride and turbidity in mine water

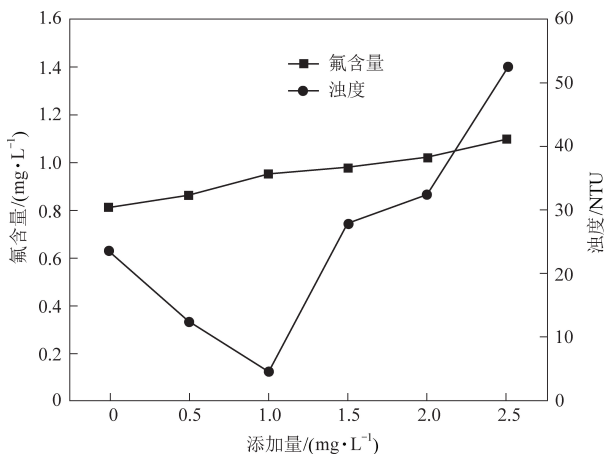


图4 絮凝剂添加量对除氟除浊效果的影响

Fig.4 Effect of flocculant dosage on fluoride and turbidity removal

为2.0 mg/L时,矿井水中氟含量超出了1.0 mg/L的界限,这主要是因为PAM为带负电的阴离子型

絮凝剂,会与水中的氟离子争夺反应和吸附位点,因此氟的去除效率会随着PAM的增加而降低;而矿井水的浊度呈先下降后上升的趋势,当PAM添加量为1.0 mg/L时,浊度达到最低值6.6 NTU。综合两者考虑,采用PAM的最佳添加量为1.0 mg/L。

## 2.5 搅拌速度对除氟除浊效果的影响

当DAMW-03添加量为120 mg/L,絮凝剂PAM添加量为1.0 mg/L,搅拌时间为60 min,pH为7时,搅拌速度对矿井水中氟化物和浊度去除的影响如图5所示。

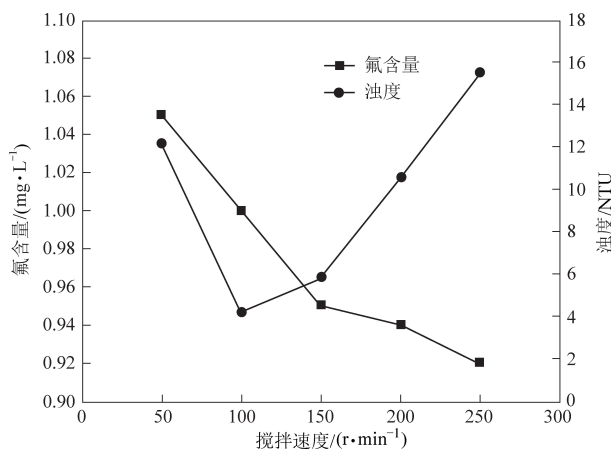


图5 搅拌速度对除氟除浊效果的影响

Fig.5 Effect of stirring speed on fluoride and turbidity removal

从图中可以看出,随着搅拌速度的增加,矿井水中氟含量呈现逐渐下降的趋势,当搅拌速度大于100 r/min时,氟含量降至1.0 mg/L以下,这主要是因为随着搅拌速度的增加,药剂与水中氟的接触机会增大,被反应或吸附而捕获的几率也就增加;随着搅拌速度的增加,矿井水的浊度呈现先减后增的趋势,当搅拌速度为100 r/min时,浊度降至最低达到4.2 NTU,这可能是由于DAMW-03中含有Al,作用机理类似于PAC的水解作用,起先搅拌速度增加时,水中形成的矾花由于碰撞几率的增加不断增大,导致浊度去除效率增加,之后由于搅拌速度过大,所形成的矾花被打碎,所以浊度又开始增大<sup>[7]</sup>。综合考量,为了确保氟的稳定去除,采用150 r/min作为最佳搅拌时间。

## 2.6 搅拌时间对除氟除浊效果的影响

当DAMW-03添加量为120 mg/L,絮凝剂PAM添加量为1.0 mg/L,搅拌速度为150 r/min,pH为7时,搅拌时间对矿井水中氟化物和浊度去除的影响如图6所示。

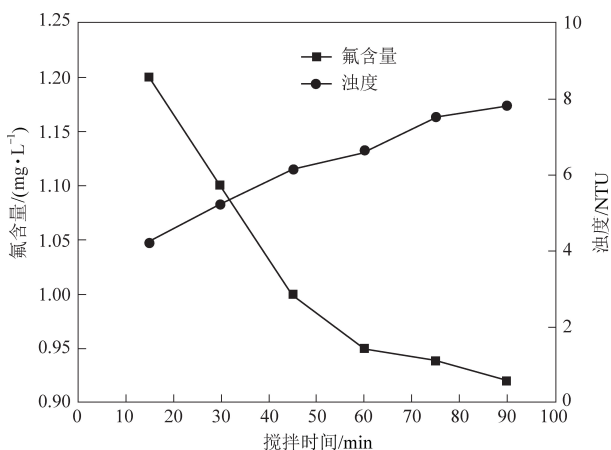


图6 搅拌时间对除氟除浊效果的影响

Fig.6 Effect of stirring time on fluoride and turbidity removal

从图中可以看出,随着搅拌时间的增加,矿井水中氟含量持续下降,当搅拌时间为60 min时,氟含量降至1.0 mg/L以下,达到0.95 mg/L,此时进一步延长搅拌时间,氟含量下降的趋势开始减缓。随着搅拌时间的增加,矿井水浊度呈现上升趋势,这是因为过长的搅拌时间不利于絮体矾花的形成。综合考虑,选择最佳的搅拌时间为60 min。

### 2.7 pH对除氟除浊效果的影响

当DAMW-03添加量为120 mg/L,絮凝剂PAM添加量为1.0 mg/L,搅拌速度为150 r/min,搅拌时间为60 min时,pH对矿井水中氟化物和浊度去除的影响如图7所示。

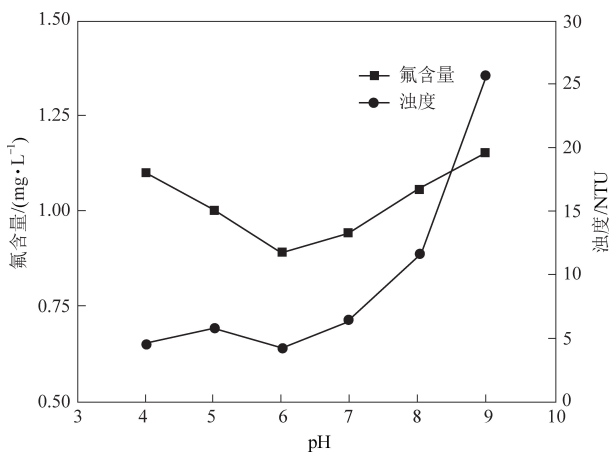


图7 pH对除氟除浊效果的影响

Fig.7 Effect of pH on fluoride and turbidity removal

从图中可以看出,随着pH的增加,矿井水中氟含量呈现先减后增的趋势,在pH为6时降至最低,达到0.89 mg/L,这主要是因为弱酸条件下,有利于Al<sub>3</sub>的形成,这有利于氟的去除<sup>[8]</sup>。随着pH的增加,矿井水浊度呈现上升的趋势,这是因为矿

井水中悬浮物大多是带负电的,且酸性条件下Zeta电位绝对值较小<sup>[9]</sup>,因此加入带正电的含铝剂易于去除浊度,而当pH增大时含铝剂变成氢氧化铝溶胶,导致高分子链卷曲,使混凝效果下降<sup>[10]</sup>。考虑到实际运行过程中调节矿井水pH需要大量的酸碱,成本较高,因此最终选择pH为6~7作为最佳值范围。

## 3 结论

以陕西某煤矿含氟矿井水为研究对象,开展试验研究得到以下结论。

(1)煤矿矿井水中的氟化物含量受水仓来水影响较大,而浊度受工作面来水影响较大。东水仓氟化物含量稳定在3 mg/L以上,其余来水氟化物在1.5~2.5 mg/L之间波动。井下工作面来水的浊度较高,均值在4 000 NTU以上,而东西水仓的浊度都要小于2 000 NTU。

(2)煤矿井下综合来水氟含量处于2.1~2.2 mg/L之间,浊度均值处于3 000 NTU以上,最高达到8 000 NTU以上。现运行工艺可以将浊度稳定降至10 NTU以下,但对氟的去除率只有35%左右,氟含量依然在1.5 mg/L左右,氟化物问题仍需进一步解决。

(3)PAC30%、MT-701、GMS-F6和复合DAMW-03都可以有效去除97%以上的矿井水浊度,达到GB 20426—2006《煤炭工业污染物排放标准》中的浊度限值要求,同时也都具有除氟的能力。但是PAC30%和MT-701在试验中出水无法达到地表水Ⅲ类标准中氟含量小于1.0 mg/L的限值要求。剩余GMS-F6和DAMW-03两种除氟剂相比之下,DAMW-03除氟剂的效果更好。

(4)通过去除试验得到最佳的运作条件:DAMW-03的添加量为120 mg/L,絮凝剂PAM添加量为1.0 mg/L,搅拌速度为150 r/min,搅拌时间为60 min,pH为6~7。

## 参考文献

- [1] 李亚娟,余耀宏,卢剑,等.滇东白龙山煤矿矿井水处理工艺及回用分析[J].煤炭工程,2021,53(9):16-19.
- [2] Zhang K, Gao J, Men D, et al. Insight into the heavy metal binding properties of dissolved organic matter in mine water affected by water-rock interaction of coal seam goaf [J]. Chemosphere, 2021, 265: 129134.
- [3] 郭洋楠,杨俊哲,张政,等.神东矿区矿井水的氢氧同位素特征及高氟矿井水形成的水-岩作用机制[J/OL].煤炭学报:1-15 [2021-12-28]. <https://doi.org/10.13225/>

- j. cnki. jccs. 2021. 0388.
- [4] Lv J Fang, Zheng Y Xing, Tong X, et al. Clean utilization of waste rocks as a novel adsorbent to treat the beneficiation wastewater containing arsenic and fluorine [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 293: 126160.
- [5] Zeng G, Ling B, Li Z, et al. Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare - earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 313-320.
- [6] 鞠佳伟, 高玉萍, 何赞, 等. pH 对铝盐絮凝剂形态分布与混凝 除氟性能的影响 [J]. 环境工程学报, 2015, 9 (6): 2563-2568.
- [7] 刘永峰, 石炳兴, 徐旭峰, 等. 高寒地区露天矿矿坑水混凝试验研究 [J]. 能源环境保护, 2021, 35 (3): 24-30.
- [8] 王树青. 电絮凝中铝的形态结构调控及电絮凝-超滤除氟研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2014: 1-71.
- [9] 刘慧芳, 宋大钊, 何学秋, 等. 煤化作用对煤微表面结构特性影响研究 [J]. 中国安全科学学报, 2020, 30 (1): 121-127.
- [10] 张永利, 李润宣, 方梓恩, 等. PAC 混凝沉降法处理陶瓷废水操作条件的优化 [J]. 环境工程学报, 2012, 6 (8): 2619-2623.