



移动扫码阅读

郑向东,徐旭峰,肖艳,等.煤矿低浊含氟废水除氟试验研究[J].能源环境保护,2022,36(5):66-70.

ZHENG Xiangdong, XU Xufeng, XIAO Yan, et al. Experimental study on fluoride removal from low turbidity fluorinated wastewater in a coal mine[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(5): 66-70.

煤矿低浊含氟废水除氟试验研究

郑向东¹,徐旭峰²,肖艳²,郑利祥²,高杰²

(1.皖北煤电集团有限责任公司,安徽宿州 234000;2.中煤科工集团杭州研究院有限公司,浙江杭州 311201)

摘要:针对煤矿低浊含氟水,采用聚合氯化铝(PAC)、复配酸性除氟剂(药剂A)、改性铝铁硅聚合物除氟剂(药剂B)和复合除氟剂(DAMW-04)4种药剂进行除氟试验,分析了水温、pH及主要离子含量对除氟效果的影响。结果表明:当原水氟化物浓度为2.5 mg/L时,PAC、药剂A、药剂B和DAMW-04药剂可分别将氟化物浓度降至1.4 mg/L、1.2 mg/L、0.97 mg/L和0.82 mg/L,DAMW-04除氟效果最佳;在DAMW-04投加量为180 mg/L,絮凝剂(PAM)投加量为1.0 mg/L、水温为20℃、pH为7的条件下,氟化物浓度降至0.91 mg/L并满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)Ⅲ类水要求。

关键词:煤矿;含氟水;低浊;除氟

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)05-0066-05

Experimental study on fluoride removal from low turbidity fluorinated wastewater in a coal mine

ZHENG Xiangdong¹, XU Xufeng², XIAO Yan², ZHENG Lixiang², GAO Jie²

(1. Wanbei Coal Power Group Co., Ltd., Suzhou 234000, China; 2. Hangzhou Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Fluoride removal test of the low turbidity fluorinated water in a coal mine was carried out by using four agents: polyaluminum chloride (PAC), composite acidic fluoride remover (Agent A), modified aluminum iron silicon polymer fluoride remover (Agent B) and composite fluoride remover (DAMW-04). The effects of water temperature, pH and main ion content on fluoride removal were analyzed. The results showed that when the fluoride concentration in raw water was 2.5 mg/L, PAC, Agent A, Agent B and DAMW-04 could reduce the fluoride concentration to 1.4 mg/L, 1.2 mg/L, 0.97 mg/L and 0.82 mg/L, respectively. DAMW-04 had the best fluoride removal effect. When the dosage of DAMW-04 was 180 mg/L, the dosage of flocculant (PAM) was 1.0 mg/L, the water temperature was 20℃, and the pH was 7, the fluoride concentration would be reduced to 0.91 mg/L, which met the requirements of Class III water of Environmental Quality Standards for Surface Water (GB 3838—2002).

Key Words: Coal mine; Fluorinated water; Low turbidity; Defluorination

0 引言

安徽省淮北某煤矿位于淮北的中北部地区,属于黄河泛滥地带和湖相沉积区,区域的地下水径流相对滞缓,地层富含高岭石、蒙脱石、云母、磷

灰石等矿物,极易吸附氟离子,导致地下水中氟离子含量超过了1.0 mg/L,是地方性氟中毒疾病高发区和流行区^[1-3]。

煤矿生产过程中会产生大量的矿井水,主要来源于井下的地下水涌水,吨煤开采的涌水量为

1.8~3 m³,地区地下水中的氟含量对矿井水的水质具有很大的影响^[4-5]。根据地方环保要求,氟化物需要满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅲ类要求,即小于1.0 mg/L。该煤矿生产所产生的废水(矿井水和生活污水)均通过总排口外排,外排水最终汇入会河,目前总排口外排水的浊度低,但氟化物含量在1.82~3.31 mg/L之间,急需进行达标治理。本文以该煤矿总排口外排水为研究对象,开展低浊含氟水的除氟试验研究,以期对该煤矿以及同类型的煤矿起到指导借鉴作用。低浊度使得矿井水中的悬浮物对除氟过程的影响较小,为此研究过程中悬浮物的影响可以略过。

1 材料与方法

1.1 药剂与设备

试验中所用的药剂如表1所示。

表1 药剂种类及来源

Table 1 The types and source of the agents

名称	代号	来源
聚合氯化铝(Al ₂ O ₃ 30%)	PAC	郑州某化工公司
复配酸性除氟剂	药剂 A	深圳某公司
改性铝铁硅聚合物除氟剂	药剂 B	山东某公司
复合除氟剂	DAMW-04	杭州某研究院
聚丙烯酰胺(阴离子型)	PAM	郑州某化工公司

试验中所用仪器如表2所示。

表2 检测设备和仪器

Table 2 Testing equipment and instruments

名称	型号	来源
离子计	Ion 700	赛默飞
离子色谱仪	ICS1100	赛默飞
pH 计	PHBJ-260	上海仪电
浊度仪	HACH 2100Q	美国哈希
电子天平	OHAUS	奥豪斯仪器
混凝搅拌机	ZR4-6	北京海富达

1.2 试验方法

对安徽省淮北地区某煤矿的总排口外排水进行取样,并对水样进行水质检测。从2021年的11月至2022年的6月连续取样7个月,取样的时间间隔为5 d,每月取5次水样,取月均值。

分析该煤矿总排口水质特征变化情况,采用最具代表性的外排水作为除氟试验的试验原水水样(水质条件居中的水样),水样存放于聚乙烯桶内。将原水水样置于1 L的搅拌容器中,依次编号;分别称取4种药剂,依次加入到搅拌桶中进行

混凝沉淀除氟,搅拌速度为150 r/min,搅拌时间为60 min。研究PAC、药剂A、药剂B和DAMW-044种类型药剂的添加量分别为0、100、120、140、160、180、200 mg/L时,对外排水中氟化物去除效果的影响。同时研究絮凝剂用量为0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L,pH为4、5、6、7、8、9,水温为0、10、15、20、25、30℃时,以及水中碳酸根和氯离子浓度对除氟效果的影响。试验中pH采用氢氧化钠和盐酸调节,水温通过恒温箱控制。

试验过程中利用浊度仪测定溶液处理前后的浊度;利用离子计(Ion700赛默飞)测定溶液的氟离子浓度,仪器的电极头选择F⁻CHN090,测试温度为25℃,测定的检出限为0.01 mg/L;利用pH计测定溶液处理前后的pH,测试温度为25℃。利用离子色谱仪ICS1100测定溶液的碳酸根和氯离子。

2 结果与讨论

2.1 煤矿外排水水质

安徽省淮北地区某煤矿的总排口水包含处理后的矿井水和生活污水,据统计,每日外排量为1 000~3 000 m³/d。实际监测总排口2021年12月至2022年6月浊度和氟化物浓度情况如图1所示。

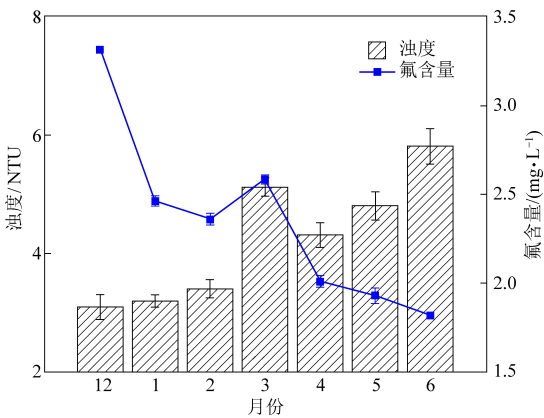


图1 外排水的浊度和氟化物情况

Fig.1 Turbidity and fluoride concentration of coal mine drainage water

从图1中可以看出,该煤矿总排口出水的浊度稳定小于7 NTU,而氟化物却大于1 mg/L,最高时达到3.31 mg/L,不能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类要求。此外,从2021年12月到2022年6月,外排口出水浊度随月份的更新呈现上升的趋势,相反氟化物随月份的更新呈现下降的趋势。这主要是因为氟化物易受大气降水、地下水开采量影响^[6],而入夏时段内,我国中部地区的降雨量会增加,地下水水量也会增

加^[7-8],通过下渗作用对地下水中的氟化物会有稀释的作用,浊度随着地下水量增大而增大,但总体不会超过 10 NTU。由此可见,该煤矿总排口出水属于低浊度水,但氟化物含量并不满足外排的标准,并且呈现出冬季高,夏季低的特点,需要有针对性的处理。

综合 7 个月的水质情况,采用氟化物含量为 2.5 mg/L 的外排水作为研究对象。为了达到最佳除氟效果,选用 PAC、药剂 A、药剂 B 和复合 DAMW-04 四种药剂进行试验研究。配合絮凝效果外加 1 mg/L 的 PAM,控制 pH 为 7、水温为 20 ℃时,4 种药剂及其添加量对除氟效果的影响如图 2 所示。

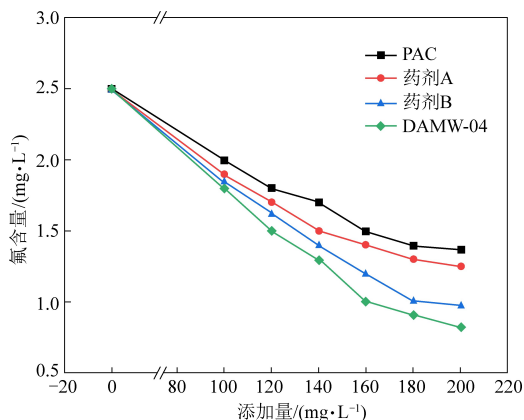


图2 4种药剂的添加量对除氟效果的影响

Fig.2 Effects of four agents dosage on fluoride removal

2.2 不同药剂及添加量的影响

图2的结果表明,以上4种药剂的添加量和氟化物的去除量都成正比。开始时,随着药剂量的增加,水中氟化物浓度降低较快,当水中氟化物降低到一定值时,随着药剂量的增加,水中氟化物浓度降低较慢。对比4种药剂,PAC和药剂A添加量为160 mg/L时,外排水中的氟化物浓度分别为1.5 mg/L和1.4 mg/L,当添加量达到200 mg/L时,水中氟化物浓度分别为1.4 mg/L和1.2 mg/L,且曲线平缓趋势明显,很难达到1 mg/L以下,由此可见,PAC和药剂A除氟的效果一般。药剂B和DAMW-04药剂添加量达到180 mg/L时,氟含量分别降至1.0 mg/L和0.91 mg/L,当添加量达到200 mg/L时,水中氟化物浓度分别为0.97 mg/L和0.82 mg/L,且DAMW-04曲线仍有下行趋势,药剂B曲线趋于平缓,由此可见,DAMW-04除氟效果最佳,最佳添加量为180 mg/L。

2.3 絮凝剂添加量的影响

在以上研究基础上,添加180 mg/L的DAMW

-04除氟剂处理水样,控制水温为20 ℃、pH为7时,絮凝剂(阴离子型)PAM添加量对外排水中氟化物和浊度的影响如图3所示。

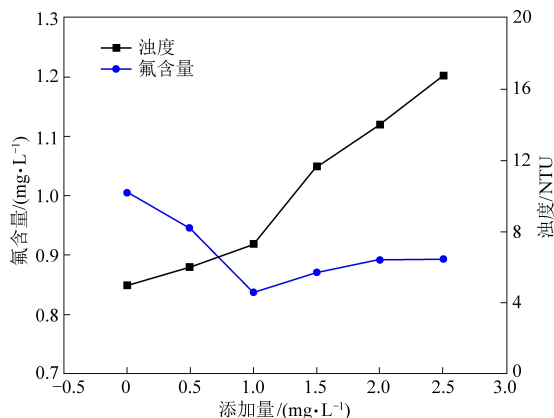


图3 絮凝剂的添加量对除氟效果的影响

Fig.3 Effects of flocculant dosage on fluoride removal

图3的结果表明,处理过程中随着PAM的添加,外排水中的氟含量不断上升,当PAM的添加量达到1.5 mg/L时,外排水中氟含量超出了1.0 mg/L的界限。一方面是因为PAM具有吸附架桥作用,加快了沉淀的速度,减弱了药剂与水中氟离子的反应程度^[9-10];另一方面本研究采用的PAM是阴离子型絮凝剂,会与水中的氟离子形成竞争吸附,因此氟的去除效率会随着PAM的增加而降低。此外,未添加PAM时,外排水的浊度在10 NTU以上,表明此时的沉降效果较差,当添加PAM后,沉降效果就会明显得到提升。当PAM添加量为1.0 mg/L时,浊度降至最低值4.6 NTU。进一步增加PAM会导致溶液的浊度增大,这是因为过高的絮凝剂投加会导致颗粒胶体表面被高分子覆盖,颗粒之间会产生静电斥力从而不能凝聚^[11-12]。综上,PAM的最佳添加量为1.0 mg/L。

2.4 溶液pH的影响

在以上研究基础上,添加180 mg/L的DAMW-04除氟剂、1.0 mg/L的絮凝剂PAM处理水样,控制水温为20 ℃,pH对外排水中氟化物去除的影响如图4所示。

图4的结果表明,随着溶液pH的增加,外排水中氟含量先不断降低,在pH为7时降至最低,达到0.88 mg/L,此时氟的去除率达到最大的64.8%,这主要是因为氟元素在不同pH的溶液中,其存在的形式不一样,在溶液pH为4~6时,氟元素主要是以 F^- 、 HF_2^- 两种形式存在;当溶液pH大于6时,溶液中的氟元素只有 F^- 一种形态^[13]。 F^- 相比于 HF_2^- 其水合离子半径更小,更易

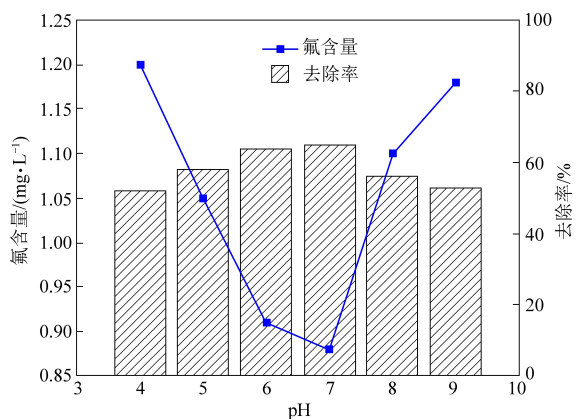


图4 溶液 pH 对除氟效果的影响

Fig.4 Effects of solution pH on fluoride removal

优先被吸附去除,因此在低 pH 时,氟化物的去除效率要低。进一步增加 pH 后,外排水中的氟含量开始增加,这是因为当 pH 大于 7 时,溶液中的 OH⁻ 离子会增多,进而与 F⁻ 离子形成竞争吸附,从而减弱了氟化物的去除^[14-15]。所以最终选择最佳溶液 pH 范围为 6~7。

2.5 水温的影响

淮北四季分明,年平均温度在 15 ℃ 左右,1 月最低可能达到 -3 ℃,7 和 8 月最高会达到 36 ℃ 以上。混凝除氟过程中易受到水温的影响,为此有必要研究水温对除氟的影响。在以上研究基础上,添加 180 mg/L 的 DAMW-04 除氟剂、1.0 mg/L 的絮凝剂 PAM 处理水样,控制 pH 为 7 时,水温对外排水中氟化物去除的影响如图 5 所示。

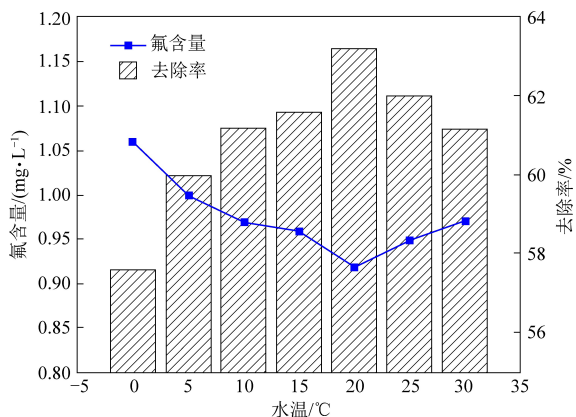


图5 水温对除氟效果的影响

Fig.5 Effects of water temperature on fluoride removal

图 5 的结果表明,水温对除氟确实有一定影响,随着水温的上升,外排水中的氟化物含量先降低后增大,去除率则相反,水温在 0 ℃ 时只有 57.6% 的去除率,当水温达到 20 ℃ 时,去除率达到 63.2%。这是因为当水温较低时,分子间运动缓慢,布朗运动较慢,不利于药剂在溶液中分散,溶

液中颗粒之间的碰撞减少,为此药剂的除氟能力有所降低;当水温升高时,分子间运动增加,布朗运动加快,水中的粒子运动加快,药剂通过反应和吸附作用将氟化物去除,提升了去除率;当水温过高时,粒子运动过快,沉降性减弱,不利于氟化物的去除,因此此时去除率又减小^[16]。综上最佳的处理水温为 20 ℃,考虑到外排水水量较大,整体控制水温不理想,因此在冬季气温较低时可适当增加药剂的投加量以保证除氟效果。

2.6 碳酸根和氯离子浓度的影响

该煤矿总排口外排水由处理后的矿井水和生活污水所组成,而矿井水由于地处底层深处,一般包含较高的阴离子成分,该废水中阴离子成分主要以碳酸根和氯离子为主,为此有必要研究同为阴离子的碳酸根和氯离子对除氟效果的影响。试验在原水的基础上外加碳酸钠和氯化钠进行研究。DAMW-04 添加量为 180 mg/L、絮凝剂 PAM 添加量为 1.0 mg/L, pH 为 7, 水温为 20 ℃ 时,碳酸根和氯离子浓度对外排水中氟化物去除的影响如图 6 所示。

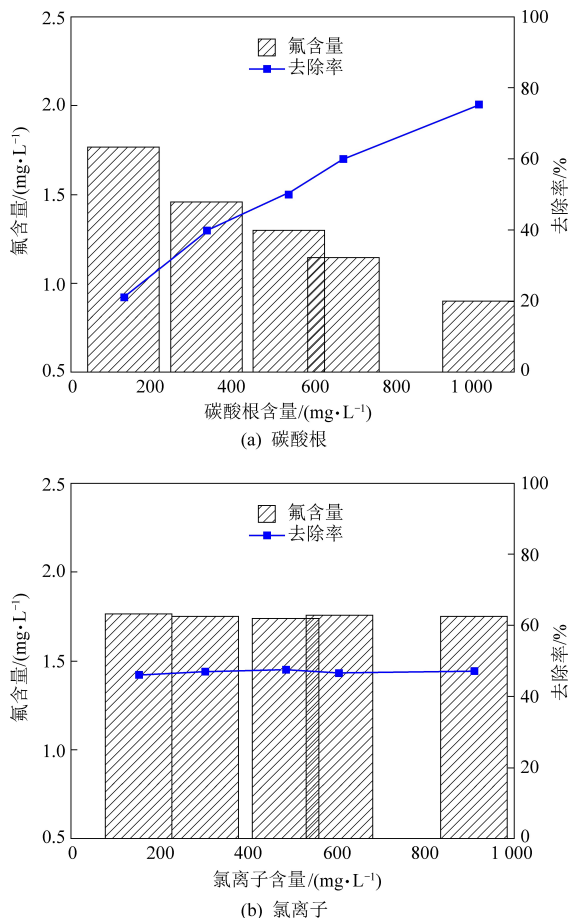


图6 碳酸根和氯离子浓度对氟化物去除的影响

Fig.6 Effects of carbonate and chloride concentrations on fluoride removal

图6的结果表明,随着碳酸根浓度的增大,氟化物含量持续增大,去除效率不断减小,当外排水中碳酸根离子浓度达到1 000 mg/L以上时,氟化物的去除率从64.8%降至20%以下,变化幅度在以上因素中最大,这表明外排水中碳酸根离子对氟化物的去除具有很大的影响;而随着氯离子浓度的增加,氟化物的去除效果基本不变。因此结果表明外排水中碳酸根离子对除氟的影响较大,而氯离子则几乎没有影响。

3 结 论

通过4种除氟药剂对淮北某煤矿含氟外排水进行处理试验,得到以下结论:

(1)淮北某煤矿总排口出水属于低浊度水,氟化物波动比较大,无法满足外排的标准,受气候影响呈现出冬季高,夏季低的特点。

(2)PAC和药剂A对于该煤矿的含氟外排水处理能力不足,添加200 mg/L时,处理水的氟含量依旧无法达到小于1.0 mg/L的要求;药剂B在180 mg/L时可将氟化物降至1.0 mg/L,而DAMW-04药剂的效果更好,可降至0.91 mg/L。

(3)DAMW-04药剂最佳的运作条件:添加量为180 mg/L,絮凝剂PAM添加量为1.0 mg/L,水温为20℃,pH为6~7;处理水中碳酸根的浓度会严重影响氟化物的去除效果,但氯离子基本没有影响。

参考文献

[1] 朱其顺. 安徽淮北平原浅层地下水氟的分布特征及迁移试验研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009: 1-74.

[2] 邢怀学, 李亮, 葛伟亚, 等. 安徽省淮北市地下水中氟的空间分布特征及成因 [J]. 地球学报, 2014, 35 (2): 163-168.

Huaxue Xing, Liang Li, Weiya Ge, et al. Spatial distribution characteristics and origin of fluorine in groundwater of Huaibei city, Anhui province [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2014, 35 (2): 163-168.

[3] 吴泊人, 钱家忠. 安徽省淮北平原地下水氟、溶解性总固体空间变异特征 [J]. 地球科学, 2011, 31 (4): 453-458.

Boren Wu, Jiazhong Qian. Spatial variation of fluorine and total dissolved solids in groundwater of Huaibei Plain, Anhui province [J]. Scientia Geographica Sinica, 2011, 31 (4): 453-458.

[4] 张山山, 姬海宏, 吴巧玲, 等. 煤矿矿井水处理零排放技术与工程应用 [J]. 中国给水排水, 2022, 38 (2): 98-103.

Shanshan Zhang, Haihong Ji, Qiaoling Wu, et al. Zero discharge treatment technology and engineering application of coal mine water [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38 (2): 98-103.

[5] 孙亚军, 张莉, 徐智敏, 等. 煤矿区矿井水水质形成与演化的多场作用机制及研究进展 [J]. 煤炭学报, 2022, 47

(1): 423-437.

Yajun Sun, Li Zhang, Zhimin Xu, et al. Multi-field action mechanism and research progress of coal mine water quality formation and evolution [J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47 (1): 423-437.

[6] 孟春霞, 郑西来, 王成见. 平度市高氟地下水分布特征及形成机制研究 [J]. 中国海洋大学学报, 2019, 49 (11): 111-119.

Chunxia Meng, Xilai Zheng, Chengjian Wang. Study on distribution characteristics and formation mechanism of high fluorine ground water in Pingdu City [J]. Periodical of Ocean University of China, 2019, 49 (11): 111-119.

[7] 袁宏伟, 刘慧, 王少丽, 等. 淮北地区降雨径流特性及影响因素 [J]. 河南大学学报, 2011, 39 (1): 5-8.

Hongwei Yuan, Hui Liu, Shaoli Wang, et al. Characteristics and influencing factors of rainfall runoff in Huaibei area [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2011, 39 (1): 5-8.

[8] Yao R, Sun P, Zhang Q, et al. Spatiotemporal patterns of the shallow groundwater depth across the Huaibei Plain [J]. Zhongshan Daxue Xuebao/Acta Scientiarum Natralium Universitatis Sunyatseni, 2020, 59 (2): 110-119.

[9] 肖琴. 不同前处理-超滤组合工艺处理高氟水源水技术研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2021: 1-77.

[10] 郑铭灏, 赵飞, 张净瑞等. PAC-PAM复合絮凝剂处理燃煤电厂脱硫废水的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42 (5): 178-182.

Minghao Zhang, Fei Zhao, Jingrui Zhang, et al. Study on PAC - PAM compound flocculant for treatment of desulfurization wastewater from coal-fired power plants [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42 (5): 178-182.

[11] 蒋尚峰. 水源突发污染的某水厂应急供水工艺研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 1-79.

[12] 申丽芬, 孙宝盛, 张燕. PAC和PAM复合混凝剂对垃圾渗滤液预处理的研究 [J]. 工业水处理, 2014, 34 (2): 59-61.

Lifen Shen, Baosheng Sun, Yan Zhang. Research on the pretreatment of landfill leachate using composite coagulant of poly-aluminium chloride and polyacrylamide [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34 (2): 59-61.

[13] 刘庆, 杨军耀, 王亚琴, 等. 氟在库水与库底沉积物之间的作用过程及机理 [J]. 水电能源科学, 2019, 37 (1): 57-60.

Qin Liu, Junyao Yang, Yaqin Wang, et al. Process and mechanism of fluoride interaction between reservoir water and sediment [J]. Water Resources and Power, 2019, 37 (1): 57-60.

[14] 石闯. 基于电容法和吸附法的低氟水处理实验研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2021: 1-91.

[15] 刘咏, 刘娅, 任越琳, 等. 金属离子改性腐植酸钠吸附剂的制备及其除氟性能 [J]. 中国环境科学, 2014, 34 (4): 942-950.

Yong Liu, Ya Liu, Yuelin Ren, et al. Preparation of sodium humate adsorbent modified by metal ions and its properties for fluoride removal [J]. China Environmental Science, 2014, 34 (4): 942-950.

[16] 张晓丽. 聚硅酸金属盐絮凝剂的制备及除氟性能研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2022: 1-65.