

絮凝-反渗透技术在含氟矿井水处理中的应用

杨光炜¹, 张伟政¹, 王乐译², 李文国¹, 孙其飞²,
宋飞飞¹, 栾一秋¹, 王新艳^{1*}

(1. 山东招金膜天股份有限公司, 招远 265400; 2. 山东招金集团有限公司, 烟台 264000)

摘要: 矿井涌水普遍存在氟离子超标问题, 严重威胁周边生态环境及饮用水安全。本文针对山东招金矿业夏甸金矿 8 000 m³/d 高氟矿井水(氟离子质量浓度 3~10 mg/L)的处理需求, 通过系统分析化学沉淀、吸附、膜分离等主流除氟技术的适用性, 提出絮凝沉淀与反渗透膜耦合工艺。研究表明: 絮凝预处理可有效降低浊度(80%~90%)并协同去除 50%~80% 的氟离子, 反渗透工艺进一步截留氟离子至 0.2~0.58 mg/L, 产水水质稳定优于《流域水污染物综合排放标准 第5部分: 半岛流域》(DB 37/3416.5—2018)一级标准以及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅱ类水源地水质要求。该组合工艺运行成本仅 0.916 元/t 水, 兼具抗水质波动能力强、自动化程度高等优势。研究成果为高氟矿井水处理提供了经济高效的解决方案, 尤其适用于氟离子浓度中等偏高、水量稳定的规模化处理场景, 对保障矿区生态安全及水资源循环利用具有重要推广价值。

关键词: 矿井涌水; 除氟; 絮凝; 沉淀; 反渗透

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0163-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.017

矿井水是由于大气降水、地表水、地下水等天然水体在矿井建设和采矿过程中流向矿井内部或采矿工作面而形成的。矿井水需要及时排出矿井, 以保证矿物的正常开采。矿井水水质受矿物地层和类型、矿物开采过程的影响, 一般与排放地水体指标并不相同。我国许多地区地下水中含氟较高, 所以在矿物开采过程中产生的矿井水氟含量高, 部分矿井的矿井水中氟质量浓度超过 1 mg/L, 在高氟区, 矿井水氟质量浓度高达 20 mg/L^[1]。为降低矿井水排放的环境影响, 通常需要对矿井水进行适当处理, 以达到排放要求。由于矿井水水质的多样性, 矿井水

处理往往涉及多种水处理方法的组合应用, 具体工艺需根据矿井水水质特点进行试验和设计而确定。

山东招金矿业夏甸金矿是招金集团的骨干矿山, 始建于 1981 年。其矿井水产量达 8 000 m³/d。原有的矿井水处理措施是通过厂区总排放口, 直接排入选矿厂附近水塘, 主要用于附近农田灌溉, 部分水塘溢流水向东南最终汇入莱西湖。近年来, 生态环境及水源地保护要求逐渐提高, 莱西湖作为青岛市水源地, 其水体和入湖水质要求日趋严格。为保护莱西湖水质安全, 需要对夏甸矿井水进行处理, 使处理后的矿井水水质指标达到当地法规要求, 主要

收稿日期: 2025-03-10; 修改稿收到日期: 2025-04-28

基金项目: 山东省重点研发计划重大科技创新工程(2023CXGC010902)

第一作者简介: 杨光炜(1977-)女, 山东招远人, 硕士研究生, 高级经济师, 高级工程师, 研究方向为环境工程及环境生态保护。* 通讯作者, E-mail: zy_wxy@163.com

引用本文: 杨光炜, 张伟政, 王乐译, 等. 絮凝-反渗透技术在含氟矿井水处理中的应用[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 163-169, 178.

Citation: Yang G W, Zhang W Z, Wang L Y, et al. Application of flocculation-reverse osmosis technology in the treatment of fluoride-containing mine water[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 163-169, 178.

是《流域水污染物综合排放标准 第 5 部分:半岛流域》(DB 37/3416.5—2018)一级标准,以及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅱ类水源地水质。

为此,对夏甸金矿矿井涌水水质进行了监测。根据监测得到的水质结果(主要是水中氟离子超标),对矿井水处理措施进行了分析和选择(絮凝和反渗透的耦合处理工艺)。通过对矿井水进行小试处理,确定了处理措施的有效性。在小试结果的基础上,设计并建成了混凝耦合反渗透工艺及相应的设备,对矿井水进行了处理。处理结果达到目标排放要求,并考察了该工艺的技术经济指标。

表 1 矿井水水质指标

Table 1 Water quality indicators of mine inflow

水质指标	原水	标准 1	标准 2	水质指标	原水	标准 1	标准 2
pH	8.3	6~9	6~9	铅质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤0.5	≤0.01
COD 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	13	≤50	15	镉质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤0.05	≤0.005
氨氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)	0.432	≤5	≤0.5	砷质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤0.2	≤0.005
氟化物质量浓度/(mg·L ⁻¹)	5.54	≤2	≤1.0	汞质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤0.005	≤0.000 05
硫酸盐质量浓度/(mg·L ⁻¹)	240	≤650	≤250	铁质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND		≤0.3
六价铬质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤0.2	≤0.05	锰质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND		≤0.1
石油类质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤3	≤0.05	总铬质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤0.5	
铜质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤0.3	≤1.0	铝质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND		
锌质量浓度/(mg·L ⁻¹)	ND	≤2	≤1.0	全盐量/(mg·L ⁻¹)	1 200	≤1 600	

注:1.“ND”表示未检出;标准 1 为《流域水污染物综合排放标准 第 5 部分:半岛流域》(DB 37/3416.5—2018),一级标准;标准 2 为《地表水饮用水源地标准》(GB3838—2002)Ⅱ类水源地水质要求。

2. 取样过程为用聚乙烯瓶连续取样一周,放于冰箱冷藏,一周后所有水样混合均匀后送检。

通过表 1 可以看出,夏甸金矿的水质指标基本符合对其水质的分析,即水中油类、COD 和氨氮等由于有机物引起的污染物含量满足排放要求,其余指标中,只有氟离子显著超过排放要求。因此该矿井水是典型的高含氟矿井水。值得说明的是,该矿井水主要来自于岩层地下水,矿物开采过程中也未使用含氟药剂,因此超标的氟化物应以无机氟离子为主。水中氟离子主要由于花岗岩伴生的富氟岩层(如磷灰石、水晶石、萤石等)中的矿物氟在水流的物理、化学等作用下,迁移进入矿井水中形成氟离子^[2]。鉴于氟离子对人体健康的有害影响^[3],特别是排放水质要求,对夏甸金矿矿井水处理的重点是有效去除矿井水中的氟离子。

1.2 矿井水中氟离子浓度的波动

为保证氟离子去除的稳定性,对氟离子浓度随季节和生产的变化进行了持续一年的监测,同时也监测了矿井水的浊度指标。监测结果如图 1 所示,

1 夏甸金矿矿井水水质

1.1 矿井水水质及特点

夏甸金矿的前期地层勘探结果显示其金矿矿层以花岗岩为主,且矿井水主要来自于地下水涌入矿井。因此其水质主要受地下水与矿层的溶解和淋滤作用影响,应以无机矿物质为主,含油量和化学需氧量(COD)等有机污染物指标应处于较低的范围。为明确其水质情况,对产水进行连续取样,并对照前述两个水质标准要求,进行了水质分析。表 1 为矿井水水质分析结果及其与排放要求的对比。

经过 1 年(52 周)长时间的连续水质检测,夏甸金矿矿井涌水温度变化不大,一年四季水温在 16~22 ℃ 区间。浊度基本上在 18~26 NTU 之间,氟离子质量浓度集中于 4~10 mg/L 之间。相对而言,氟离子浓度波动性较大,需要去除工艺相对稳定。

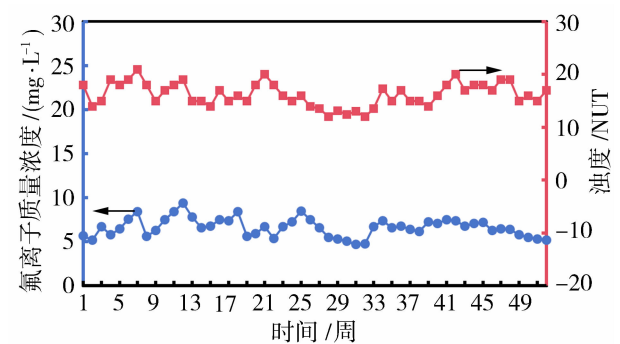


图 1 夏甸金矿矿井涌水 1 年水质变化情况
Fig. 1 Variations in water quality of mine inflow at Xiadian Gold Mine over one year

2 除氟工艺的选择

目前矿井水除氟方法众多,诸如吸附法、化学沉淀法、混凝沉淀法、反渗透法、电凝聚法、电渗析法等^[4]。常用的除氟方法主要有化学法和物理法两类。化学法主要有沉淀法、吸附法和离子交换法,依靠引入新的化学试剂,与氟离子反应生成易于去除的含氟物质。沉淀法一般是利用钙盐与氟离子生成难溶的 CaF_2 或利用铝盐与氟离子生成絮凝物,再通过过滤去除。化学沉淀法受难溶氟盐的溶度积限制,往往在水中会残余部分氟离子,通常只能将水中氟离子质量浓度降低到 $8\sim 10\text{ mg/L}$ 的水平。且大量添加钙盐,降低氟离子浓度,使得污泥产量较大。吸附法和离子交换法是利用吸附剂和离子交换树脂从水中选择性吸附氟离子,从而去除氟离子。常用的吸附剂主要有活性氧化铝。吸附树脂有螯合型树

脂和强碱性阴离子交换树脂等。吸附法和离子交换法除氟特征性强,出水中氟离子浓度低。但其操作相对复杂,需要对吸附剂和离子交换树脂进行再生,再生废液也需要额外处理。物理法主要有电渗析法和反渗透膜过滤法,利用半透膜对氟离子进行分离。电渗析法除氟是在电场作用下使氟离子定向传递,利用阴阳离子膜之间的隔室,实现氟离子的富集与分离。反渗透法则是利用聚酰胺膜对氟离子的截留作用分离氟离子。与化学法相比,物理法除氟无需或很少向料液中引入新的化学试剂。此外,膜材料与膜技术的发展,也使得膜法除氟愈发成熟,尤其是其自动化程度高,适于大规模连续处理含氟废水。以上各种方法都有自身的优点和缺点,实际含氟废水处理工艺的设计需要从废水的来源和水质特点入手,优选相应的除氟工艺方法^[5]。表 2 给出了不同除氟工艺原理及特点。

表 2 主要除氟工艺及其优缺点

Table 2 Main fluorine removal processes and their advantages and disadvantages			
工艺	原理	优点	缺点
化学沉淀法	采用钙盐沉淀法,向废水中投加石灰或可溶性钙盐,使氟离子与钙离子生成 CaF_2 沉淀而除去	工艺简单,适合高浓度含氟废水	往往只能将水中的氟离子质量浓度降低到 $8\sim 10\text{ mg/L}$ 的水平,污泥产量大
混凝沉淀法	常用铝盐为絮凝剂,利用铝离子与氟离子络合以及铝盐水解产物的配位体交换、物理吸附、卷扫作用除去水中的氟离子	药剂投加量少,处理量大,一次处理后可达国家排放标准	受搅拌条件、沉降时间等因素及水中阴离子浓度的影响较大,出水水质不够稳定
吸附法	常用的吸附剂是活性氧化铝。活性氧化铝除氟的机理包括物理吸附和离子交换两种作用	活性氧化铝除氟操作简便,设备简单,特别适合饮用水源氟含量超标的广大农村及边远山区进行降氟	会引入铝离子,对人体健康有一定影响
离子交换法	离子交换树脂具有氟选择性官能团,通过吸附和脱附实现氟离子去除	运行简单,适合低浓度含氟废水	运行成本比较高,再生成本高,再生废液需要处理
电渗析法	在半透膜的两侧施加直流电场,在电场的作用下, F^- 通过阴离子交换膜到达阳极,而阳离子则通过阳离子交换膜到达阴极,从而实现除氟	运行简单,效果稳定	投资成本高,运行成本高
反渗透法	一种较为先进的膜分离技术,在较高压力下,半透膜使水透过而拦截其他物质的原理,将盐等从水中分离开来	膜的截留率比较稳定,操作简单,能耗较低	没有选择性,对所有离子都截留,浓水需要处理

夏甸金矿矿井水日处理量约 $8\,000\text{ m}^3/\text{d}$,处理量相对较大,且出水量相对稳定。从表 1 可以看出,其 COD 指标、余氯和铁离子质量浓度远小于普通

反渗透膜的进水要求(COD 质量浓度 $\leq 100\text{ mg/L}$ 、余氯质量浓度 $\leq 0.1\text{ mg/L}$ 、 Fe^{2+} 质量浓度 $\leq 0.1\text{ mg/L}$),只有浊度指标超过。且其进水温度常年维

持在 16~22 ℃。这些条件有利于反渗透工艺的操作。因此,针对矿井涌水水质,通过对几种除氟工艺研究分析,反渗透膜法成为除氟工艺首选。由于矿井涌水比较浑浊,含有胶体和悬浮物,需要通过预处理工艺加以去除,常用的预处理方法是利用混凝吸附剂,如沸石、硅胶、活性炭、铜型阳离子交换树脂和活性氧化铝等进行吸附^[6],其中聚合氯化铝 (poly-aluminum chloride, PAC) 不仅水解速率快、吸附能力强、沉淀快^[7],而且在沉淀去除胶体悬浮物的同时,能同时通过吸附、离子交换、络合沉降等作用部分去除氟离子^[8]。因此,采用絮凝沉淀和反渗透膜的工艺组合,能有效降低矿井涌水中的氟离子浓度。

3 絮凝沉淀-反渗透去除氟离子的小试实验

在确定了工艺方案的基础上,对絮凝沉淀-反渗透除氟工艺进行了小试,以确定其有效性和稳定性,同时考察聚合氯化铝混凝剂的最优投加量和反渗透对氟离子的去除效果,确保项目投产后能够稳定运行,产水水质稳定达标。

小试设计处理水量 10 t/h,利用一座容积为 800 m³ 的原有水池的矿井水作为原水,进行混凝加药沉淀试验,澄清后的上清液进入反渗透实验装置。图 2 是在矿井水氟离子质量浓度为 5.3 mg/L 和浊度 22 NTU 时,不同聚合氯化铝絮凝剂投加量对降低浊度和去除氟离子的效果。

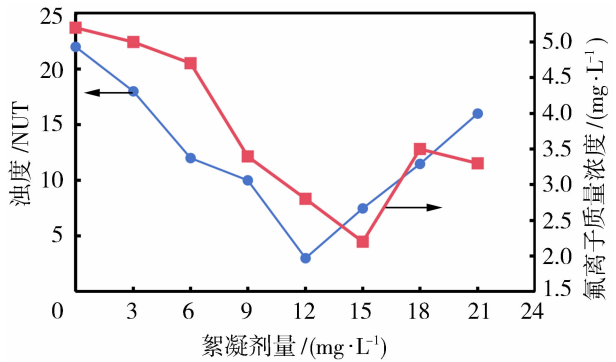


图 2 浊度和氟离子质量浓度随絮凝剂投加量的变化曲线
Fig. 2 Curve of turbidity and fluoride ions mass concentration with the flocculant dosage

从图 2 中可以看出,当絮凝剂投加量在 12~15 mg/L 时,浊度和氟离子的去除率最高,浊度降低 80%~90%,降低到 3 NTU 左右。氟离子去除率

50%~80%,但质量浓度为 2 mg/L 以上。聚合氯化铝(PAC)作为絮凝剂去除水中氟离子的机理是多过程协同作用的结果:一是静电吸附,PAC 水解生成带正电的氢氧化铝胶体[如 Al(OH)³⁺],通过静电吸引吸附带负电的氟离子(F⁻);二是化学吸附,F⁻与胶体表面的羟基(OH-)形成氢键或直接键合,如生成表面络合物(Al-O-F);三是羟基置换,胶体表面的 OH-与 F⁻ 发生交换,形成更稳定的 Al-F 结构(如 AlF₃);四是络合沉降形成络合物,Al³⁺与 F⁻ 结合生成低溶解度的 AlF₃ 或 AlF₆³⁻络合物,其溶度积(K_{sp})较低(如 AlF₃ 的 K_{sp}≈1.3×10⁻¹⁶),易沉淀。这一结果也表明单独依靠絮凝沉降难以将氟离子质量浓度降低到 1 mg/L 以下的排放要求。因此,在确定投加絮凝剂的最优量控制在 12~15 mg/L 的操作条件下,进一步利用反渗透过程对清液进行处理。

实验反渗透装置采用山东招金膜天股份有限公司耐污染型 BW8040FR 膜元件 9 支,该型号膜元件有效膜面积为 37.2 m²,产品量为 35.9 m³/d,稳定脱盐率为 99.5%,具有 0.86 mm 的宽进水流动道,适用于进水含有机物、微生物等微污染且含盐量 10 000 mg/L 以下的地表水、地下水、中水及市政用水等水源的脱盐处理,主要用于中水回用、废水的深度处理、电厂脱盐以及医药行业纯水等净化系统。三支装压力容器 2:1 排列。水的回收率达到 50%。实验周期 30 天,产水量在 7.5 m³/h 下,运行压力和产水氟离子含量很稳定,进水压力 1.3 MPa,产水氟离子质量浓度 0.2 mg/L 左右(图 3)。

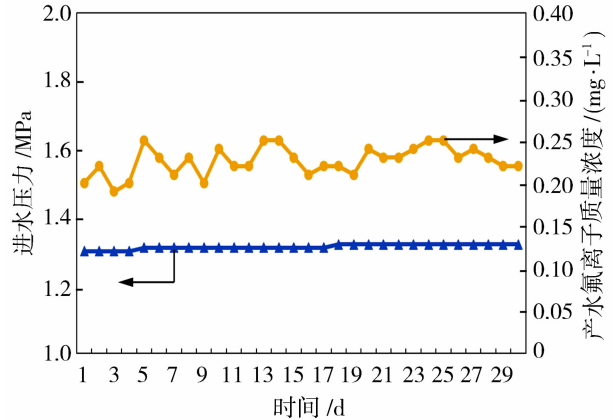


图 3 反渗透膜进水压力和氟离子浓度随运行时间变化曲线
Fig. 3 Curve of RO membrane feed pressure and fluoride concentration with operating time

4 工艺设计及运行结果

4.1 工艺流程放大设计

小试结果验证了工艺的有效性。在小试结果的基础上,对工艺进行了放大设计,设计工艺流程如图 4 所示。

矿井涌水氟去除项目设计原水进水量为 8 000 m³/d。工艺流程为来水由原水池流经新建水池,在新建水池中进行缓冲调节、杀菌、絮凝、沉淀。新建水池上清液出水进入多介质过滤器(图 5),经过滤后去除悬浮物,经多介质过滤的清液进入反渗透系统(图 6),反渗透产水进入产水箱合格外排,浓水进入浓水箱,部分浓水用于多介质过滤器的反洗,部分浓水进入选矿系统回用。新建水池的下层沉积物和

多介质的反冲洗水通过管道回到车间进一步处理。系统设计反渗透设备三台,每台设计进水量 145 m³/h,每天按 20 h 运行设计,满足系统总进水量设计为 8 000 m³/d 的要求。设备选用山东招金膜天股份有限公司 BW8040FR 型耐污染的膜元件 192 支,反渗透膜元件排布为一级两段式,设计水回收率 80%,反渗透膜进水设计压力 1.35 MPa,一段浓水压力 1.25 MPa,二段浓水压力 1.15 MPa。采用这种小压差的运行方式,是考虑到反渗透进水浊度在 3 NTU,大于一般反渗透进水浊度要求,可能产生膜污染,可以通过提高运行过程中压差,维持体系的稳定运行,从而降低反渗透膜清洗的频率,降低药剂使用量和人工操作成本。

4.2 设备配置(表 3)

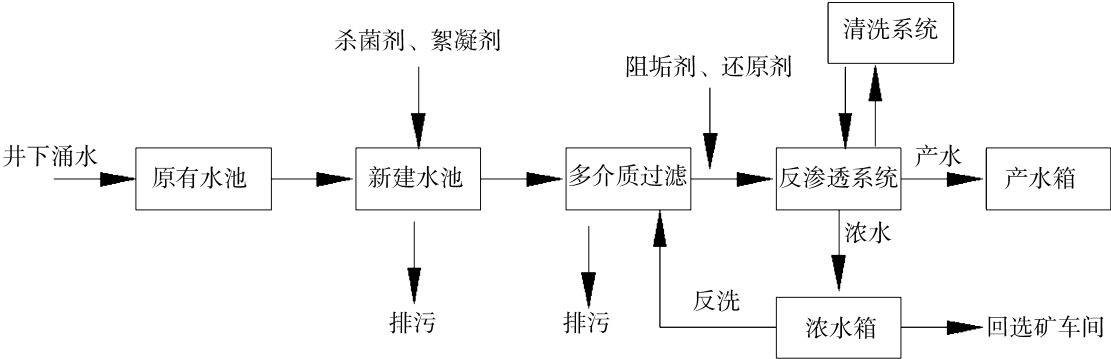


图 4 矿井涌水除氟工艺流程图

Fig. 4 Process flow diagram of fluoride removal from mine water inflow

表 3 设备配置表

Table 3 The equipment configurations

序号	设备名称	规格型号	单位	数量
1	原有水池	V=4 000 m ³ ,钢混	台	1
2	新建原水箱	V=4 000 m ³ ,碳钢防腐	台	1
3	污泥外排泵	Q=50 m ³ /h,H=20 m,砂浆泵	台	6
4	增压泵	Q=190 m ³ /h;H=35 m,P=37 kW,材质 ss304	台	3
5	预处理加药系统	絮凝剂、杀菌剂加药	套	1
6	多介质过滤系统(图 5)	Q=68 m ³ /h;DN3200,碳钢衬胶	套	6
7	保安过滤器	Q=190 m ³ /h,膜壳式,8 支/套	套	3
8	反渗透高压泵	Q=190 m ³ /h;H=170 m,P=132 kW,材质 SS304	台	3
9	反渗透装置(图 6)	Q=145 m ³ /h;回收率 80%,10 ℃	套	3
10	单套反渗透设备膜元件	招金膜天 BW8040FR 耐污染膜元件	支	192
11	反渗透加药系统	还原剂、阻垢剂、酸调节 pH 值	套	1
12	RO 产水箱	500 m ³ ,碳钢防腐	台	1
13	化学清洗系统	Q=155 m ³ /h;H=30 m	套	1
14	反渗透浓水箱	200 m ³ ,碳钢防腐	台	1



图 5 多介质过滤器
Fig. 5 Multi-media filter



图 6 反渗透装置
Fig. 6 Reverse osmosis device

4.3 运行效果

项目完成建设并进行调试后,对其去除效果进行了长期监测。图 7 和图 8 是其连续运行 90 天的实际运行效果。从图 7 可见,在考察时间内,氟离子质量浓度经历了从 5.6~11.0 mg/L 的较大波动范围,经过絮凝沉降,氟离子的去除率达到 50%左右,质量浓度小于 5 mg/L,同时氟离子质量浓度的波动幅度减小,有利于后续反渗透工艺的平稳处理。连续实验也表明,经过反渗透膜处理后,氟离子的去除率稳定,达到 92%以上,反渗透产水氟离子质量浓度最高为 0.58 mg/L,平均值为 0.45 mg/L,远小于 1 mg/L 的排放要求。

此外反渗透产水量和进出水压降的变化反映了反渗透膜污染情况和运行的稳定性,图 8 给出了产水量和产水电导率随运行时间的变化。可以看出,连续三个月的运行,产水量基本维持恒定,从最初产水量 145 m³/h 仅降低到 135 m³/h,降幅不到 7%。但值得指出的是,这一稳定性是通过提高进水压力

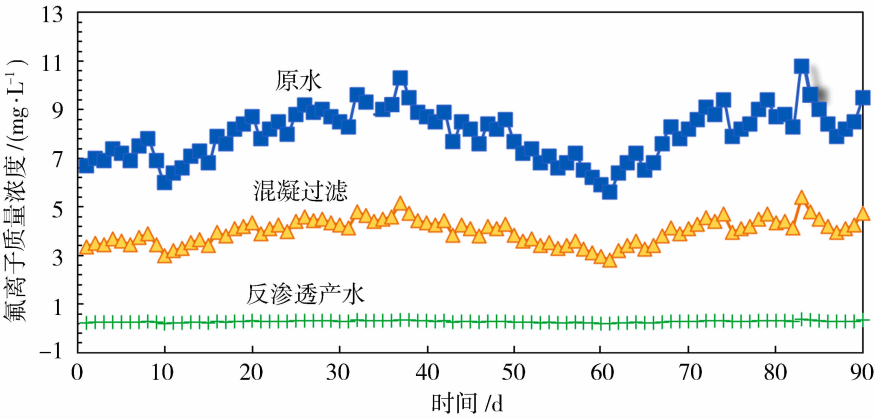


图 7 氟离子浓度随运行时间的变化曲线
Fig. 7 Curve of fluoride ion concentration with operating time

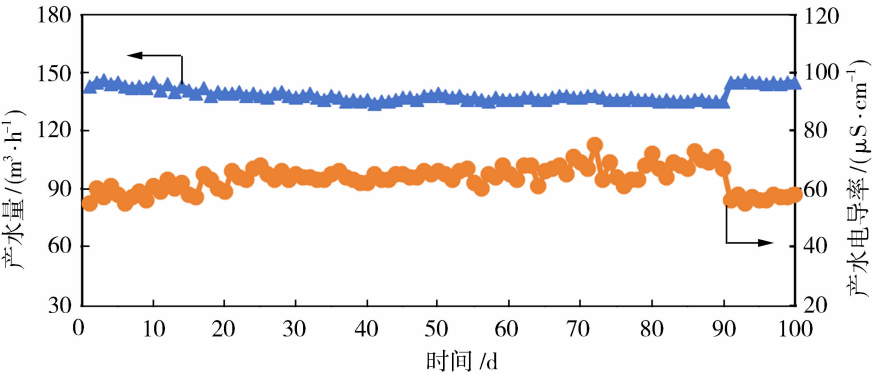


图 8 反渗透产水量和电导率随运行时间变化曲线
Fig. 8 Curve of RO permeate flow and conductivity with operating time

得到的。反渗透初始运行进水压力 1.35 MPa,一段浓水压力 1.25 MPa,二段浓水压力 1.15 MPa,每一段压差为 0.1 MPa。随着运行时间延长至 90 天,一段压差增加到 0.2 MPa,二段压差为 0.15 MPa。这一现象表明,尽管发生了膜污染,但这种污染可以通过提高操作压力来维持稳定的产水量,使整个系统维持稳定运行,没有出现操作失效和不能完成处理任务的情况。

考虑到原水中主要是无机物,推测反渗透膜污染以无机物污染为主,因此采用化学清洗的方式处理反渗透膜,用 pH 值为 11 的氢氧化钠清洗药剂浸泡膜元件清洗 6 h,然后冲洗至中性,再用 pH 值为 3 的柠檬酸浸泡清洗 4 h。通过简单的清洗,反渗透膜堆运行的产水量和产水电导率得到近 100%的恢复。

经过长期运行,对系统的运行费用进行了计算,结果见表 4。

表 4 运行费用明细表

Table 4 Detailed list of operating costs

项目	费用/(元·t ⁻¹)	备注
电费	0.89	电费按 0.7 元/度计
药剂费	0.02	絮凝剂按 1 500 元/t 计
人工费	0.006	6 人,每人 5 000 元/月
合计	0.916	

处理量按每天 8 000 m³ 计算,电费、药剂费和人工费合计约 0.916 元/t。

5 结论

山东夏甸金矿矿井涌水氟离子质量浓度在 3~10 mg/L,为达到《流域水污染物综合排放标准 第 5 部分:半岛流域》(DB 37/3416.5—2018)一级标准,以及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅱ类

水源地水质要求,对几种主要除氟工艺进行了比较分析研究。因为氟离子浓度不是很高,适合处理高氟离子浓度的化学沉淀法不适用,从投资运行成本分析比较,吸附法、离子交换法和电渗析工艺也不适合,最终选择絮凝沉淀加反渗透组合的除氟工艺技术。絮凝沉淀不但能够降低水中的悬浮物浊度,而且还能够去除部分的氟离子,反渗透技术对氟离子的去除率大于 90%。从运行情况看,产水氟离子质量浓度稳定小于 1 mg/L。处理费用每吨水大约 0.916 元。絮凝加反渗透组合工艺不仅运行经济,而且产水水质稳定,保障了水源地饮用水安全。

参考文献:

[1] 赵建波. 含氟矿井水处理工艺实际应用[J]. 煤炭技术, 2025,44(4):214-217.

[2] 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.

[3] 蒋晓倩. 混凝-微滤组合工艺去除地下水中氟离子的效能与机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.

[4] 张超,王吉坤,王宏义,等. 反渗透法去除煤矿矿井水氟化物的试验研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2020(1):5.

[5] 李志伟. 含氟废水处理中可能遇到的问题及解决方法[J]. 广州化工, 2024,52(17):89-90,108.

[6] 任广义,张学敏,王三反,等. 活性氧化铝去除碱性地下矿化水中氟离子研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(7):4.

[7] 李少秋,陈伟,张云英,等. 基于响应曲面法的聚合氯化铝对矿井废水中氟离子混凝去除工艺优化[J]. 环境工程学报, 2023,17(5):1514-1522,1394.

[8] 赵剑锋,赵亚平. 矿井废水除氟工艺研究[J]. 山西化工, 2021,192(2):184.

Application of flocculation-reverse osmosis technology in the treatment of fluoride-containing mine water

YANG Guangwei¹, ZHANG Weizheng¹, WANG Leyi², LI Wenguo¹,
SUN Qifei², SONG Feifei¹, LUAN Yiqiu¹, WANG Xinyan¹

(1. Shandong Zhaojin Motian Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China;
2. Shandong Zhaojin Group Co., Ltd., Yantai 264000, China)

Abstract: Fluoride contamination in mine water poses significant risks to ecological environments and
(下转第 178 页)

effectiveness, and environmental friendliness in wastewater treatment. As the core component of MABR systems, membrane materials require superior oxygen transfer performance and stability. To address the limitations of hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membranes in oxygen transfer efficiency and stability in existing MABR research, this study employed a surface co-deposition modification method using pyrogallol (PG) and polyethyleneimine (PEI) on self-made hydrophobic PVDF microporous membranes, with the introduction of sodium periodate (SP) as an oxidant. Results revealed that the modified membrane exhibited enhanced hydrophilicity compared to the original membrane, with the water contact angle decreasing from 89.7° to 52.5°, bubble point pressure increasing from 8 kPa to 66 kPa, and oxygen transfer coefficient rising from $0.76 \times 10^{-2}/\text{min}$ to $1.47 \times 10^{-2}/\text{min}$ (a 1.93-fold improvement), indicating significantly enhanced oxygen transfer performance. Furthermore, the addition of SP substantially reduced *co*-deposition time and improved membrane stability. Under ultrasonic treatment and in strong acid, neutral, strong alkaline, and high-salt solutions, the oxygen transfer performance decay rates of modified membranes without SP were 14.9%, 13.0%, 3.2%, 26.0%, and 24.7%, respectively. With SP addition, these decay rates decreased to 11.6%, 2.0%, 0.7%, 16.3%, and 3.4%, respectively, demonstrating improved stability across all conditions, with particularly superior performance in high-salt environments.

Key words: membrane aerated biofilm reactor; hydrophobic membrane; pyrogallol; polyethyleneimine; *co*-deposition; sodium periodate

(上接第 169 页)

drinking water safety. Addressing the challenge of 8 000 m³/d fluoride-containing mine water (3~10 mg/L F⁻) from Xiadian Gold Mine, this study systematically evaluated mainstream defluorination technologies. A flocculation-precipitation coupled reverse osmosis (RO) membrane process was proposed. Results demonstrated that flocculation pretreatment achieved 80%~90% turbidity reduction and synergistically removed 50%—80% fluoride. Subsequent RO treatment further reduced fluoride to 0.2~0.58 mg/L. The effluent water quality stably exceeds the Class I standards of the Comprehensive Emission Standards for Water Pollutants in Watersheds-Part 5: Peninsula Watershed (DB 37/3416.5—2018) and meets the Class II water source water quality requirements of the Environmental Quality Standards for Surface Water (GB 3838—2002). The integrated process maintained stable operation with a low cost of 0.916 yuan/ton and exhibited strong resistance to influent fluctuations. This research provides an economically viable and technically robust solution for defluorination of high-fluoride mine water, particularly suitable for large-scale applications with moderate-to-high fluoride concentrations and stable water flux. The findings hold significant implications for ecological protection and water resource recycling in mining regions.

Key words: mine water inflow; fluoride removal; flocculation; sedimentation; reverse osmosis