

活性 Al_2O_3 法与 $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 法处理高氟饮用水的对比

朱利霞, 杨林 (焦作大学化工与环境工程学院, 河南焦作 454003)

摘要 [目的] 选择适宜的高氟饮用水处理方法。[方法] 针对相同的高氟饮用水水质, 利用活性 Al_2O_3 吸附法与 $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 沉淀法进行对比研究, 并对 2 种除氟方法的除氟效果、处理成本、处理周期和出水量等方面作了对比。[结果] 将氟化物浓度为 1.75 mg/L 的高氟水降至 1.0 mg/L 以下, 吨水活性 Al_2O_3 和 $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 的投加量分别为 20.0 kg 和 2.05 kg 。确定了 $\text{CaO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 的最佳投药量为 $0.400/0.625$, 在该配比下得到的水质结果为: 氟质量浓度为 0.86 mg/L , pH 值为 7.02 , 总硬度 144 mg/L , 硫酸盐质量浓度 68.5 mg/L , 氯化物质量浓度为 46.2 mg/L , 达到了饮用水水质标准。活性 Al_2O_3 吸附法较 $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 沉淀法的处理周期短, 设备和工程投资少, 而 $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 沉淀法在处理效果、出水量以及能耗方面占优势。[结论] 活性 Al_2O_3 吸附法适用于原水氟化物超标倍数低, 且总硬度偏低的高氟水水质; $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 沉淀法适用于原水 K^+ 和 PO_4^{3-} 偏低的水质。

关键词 活性 Al_2O_3 吸附法; $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 沉淀法; 高氟饮用水; 对比

中图分类号 X824 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)23-11117-02

Comparison of Active Method of Al_2O_3 and $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ for the Treatment of Drinking Water with High Fluoride

ZHU Li-xia et al (Institute of Chemical & Environment, Jiaozuo University, Jiaozuo, Henan 454003)

Abstract [Objective] The suitable method for the treatment of drinking water was optimal. [Method] Two methods for the treatment of drinking water with high fluoride: the active Al_2O_3 assay and $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ precipitation, were compared in their efficiency, cost, treating duration, water amount and so on. [Results] The result indicated the added quantity of active Al_2O_3 and $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ was 20 kilograms and 2.05 kilograms , respectively, if the concentration of the fluoride of 1.75 mg/L in per ton's water was reduced to below 1.0 mg/L . the optimal addition amount of $\text{CaO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ was $0.400/0.625$, under which condition, the water quality after treated was the concentration of fluoride was 0.86 mg/L ; pH value, 7.02 ; total hardness, 144 mg/L ; the concentration of sulfate, 68.5 mg/L ; the concentration of chloride, 46.2 mg/L so that the quality of the water met the quality standard of drinking water. The active Al_2O_3 assay method was with shorter treating duration and less cost in equipment and engineering and the $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ precipitation method had the stronger advantage in treating efficiency, water amount, and less energy-consuming. [Conclusion] The treatment of the active Al_2O_3 assay method was suitable for the water with relevant low contain of fluoride or high contain of fluoride with relevant low hardness.

Key words Active of Al_2O_3 assay method; $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ precipitation method; Drinking water with high fluoride; Comparison

目前, 对氟化物含量大于 1.0 mg/L 的高氟饮用水处理方法主要是吸附法和沉淀法^[1-3]。对于不同水质采用适宜的处理方法, 不仅能够提高处理效果, 而且会降低处理成本。笔者对活性 Al_2O_3 吸附法与 $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 钙盐沉淀法处理高氟饮用水进行了对比研究, 以期选择适宜的高氟饮用水处理方法。

1 材料与试验

1.1 材料 试验用高氟水取自太行山冲击平原第四系孔隙地下水分布区饮用水井, 主要水质参数: 氟化物质量浓度 1.75 mg/L ; pH 值 7.92 ; 总硬度 365 mg/L ; 氯化物质量浓度 158 mg/L ; 硫酸盐质量浓度 60.1 mg/L 。

1.2 方法

1.2.1 测定项目及方法。 氟质量浓度用离子选择电极法测定; 用 pH 计测定处理后水溶液的 pH 值; 用 EDTA 滴定法测定溶液的总硬度; 氯化物和硫酸盐质量浓度分别用 AgNO_3 滴定法和重量法测定。

1.2.2 活性 Al_2O_3 除氟试验。

(1) 除氟原理。活性 Al_2O_3 具有较大的比表面积, 还具有“孔道”内表面以及晶格缺陷, 对氟的选择吸附能力强, 在水溶液中有离子交换特性。

(2) 试验设计。将粉末状 Al_2O_3 放入瓷坩锅, 在马福炉中于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下灼烧活化 0.5 h 后备用。取 6 个 300 ml 高氟水试样, 依次加入 1.0 、 2.0 、 5.0 、 6.0 、 6.5 、 7.0 g 活性 Al_2O_3 , 搅拌 30 min 后静置 20 min 。取清液进行测定。

1.2.3 $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 除氟试验。

(1) 除氟原理。生石灰是一种常用的除氟试剂, 通过 Ca^{2+} 和 F^- 相互作用可生成难溶的 CaF_2 沉淀而除氟。但这种方法存在处理后水的 pH 值和总硬度明显升高的缺点。选择 KH_2PO_4 作为调节试剂, 既能降低溶液 pH 值又能降低总硬度, 使处理后的水质符合饮用水水质标准。

(2) 试验设计。①生石灰除氟。在 5 个 500 ml 原水试样中依次加入 0.5 、 1.0 、 2.0 、 2.5 、 5.0 g 生石灰, 搅拌 30 min 后静置 20 min , 取清液进行测定。② $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 除氟。在烧杯中各取 5 个按①处理过的清液 400 ml , 选择 $\text{CaO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 配比分别为 $0.75 \text{ g}/0.80 \text{ g}$ 、 $0.60 \text{ g}/0.70 \text{ g}$ 、 $0.40 \text{ g}/0.60 \text{ g}$ 、 $0.40 \text{ g}/0.50 \text{ g}$ 、 $0.30 \text{ g}/0.40 \text{ g}$ 进行试验, 取清液进行测定。

2 结果与分析

2.1 几种除氟方法的试验效果 活性 Al_2O_3 除氟结果见表 1; 生石灰除氟结果见表 2; $\text{CaO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 除氟结果见表 3。

表 1 活性 Al_2O_3 的除氟效果

Table 1 The defluorination effect of activated Al_2O_3

编号 No.	Al_2O_3 加入量//g Addition of Al_2O_3	氟质量浓度 mg/L Mass concentration of fluorin	总硬度 mg/L Total rigidity	pH 值 pH value
1-1	1.0	1.64	472	8.31
1-2	2.0	1.60	423	8.30
1-3	5.0	1.10	413	8.39
1-4	6.0	0.92	403	8.36
1-5	6.5	0.56	401	8.32
1-6	7.0	0.39	400	8.28

注: 高氟水量均为 300 ml 。

Note: Amount of high-fluorin water is 300 ml .

作者简介 朱利霞(1973-), 女, 河南温县人, 硕士, 讲师, 从事环境工程的学与研究工作。

收稿日期 2009-04-10

表2 生石灰的除氟效果

Table 2 The defluoridation effects of quicklime

编号 No.	加入量//g Addition	高氟水量//ml Amount of high-fluorin water	氟质量浓度 mg/L Mass concen- -tration of fluorin	总硬度 mg/L Total rigidity	pH 值 pH value
2-1	0.5	500	0.94	461	11.83
2-2	1.0	500	0.92	1 478	12.63
2-3	2.0	500	0.90	2 160	12.60
2-4	2.5	500	0.86	2 208	12.55
2-5	5.0	500	0.42	2 304	12.59

表3 CaO + KH₂PO₄ 的除氟效果Table 3 The defluoridation effects of CaO + KH₂PO₄

编号 No.	水样体积//ml Volume of water samples	试剂投加量//g Reagent addition	搅拌时间//min Stirring time	静置时间//min Standing time	氟质量浓度//mg/L Mass concentration of fluorin	pH 值 pH value
3-1	500/400	0.75/0.80	30/10	20/10	0.19	7.65
3-2	500/400	0.60/0.70	30/10	20/10	0.36	7.21
3-3	500/400	0.40/0.60	30/10	20/10	0.96	6.55
3-4	500/400	0.40/0.50	30/10	20/10	0.98	6.65
3-5	500/400	0.30/0.40	30/10	20/10	1.02	6.58

注:表中斜杠前面数据分别表示加入 CaO 时的水样体积、CaO 投加量、反应搅拌时间、反应后静置时间;斜杠后面数据分别表示所取经过 CaO 处理后的上清液体积、KH₂PO₄ 投加量、反应搅拌时间以及反应后静置时间。

Note: The data in front of the oblique line are water volume of adding CaO, CaO addition, stirring time, standing time resp.; The data behind the oblique line are supernatant volume after CaO treatment, KH₂PO₄ addition, stirring time, standing time after the reaction resp.

原水氟化物含量偏高,则用活性 Al₂O₃ 法进行降氟处理不仅费用较高,而且会不可避免地混入铝离子,而长期饮用含铝离子高的水会使人患老年痴呆症。另据李迎凯等的研究表明,随着溶液中 Ca²⁺、Mg²⁺ 的增加,活性 Al₂O₃ 的吸附容量降低^[4]。故活性 Al₂O₃ 吸附法适用于原水超标倍数较低(一般小于 0.5 倍),且硬度较低的高氟水处理。

(2)通过试验,将氟化物浓度为 1.75 mg/L 的高氟水降至 1.0 mg/L 以下,吨水 CaO + KH₂PO₄ 的加入量为 2.05 kg,但 CaO 和 KH₂PO₄ 的最佳配比不易掌握,还要考虑处理后溶液 pH 值和总硬度变化,且当用该方法处理氟化物含量较高的原水时,试剂加入量会增大,溶液中会混入较多 K⁺ 和 PO₄³⁻,故该方法不适合于处理 K⁺ 和 PO₄³⁻ 偏高的高氟水水质。

由此,从单位质量的试剂所能达到的除氟效果看,CaO + KH₂PO₄ 法要优于活性 Al₂O₃ 法。

2.3 处理成本对比分析

2.3.1 试剂价格。据对市场的调查, KH₂PO₄、Al₂O₃ 2 种试剂的价格相差无几,且生石灰 CaO 的售价很低。故单从试剂的价格看,活性 Al₂O₃ 法的试剂花费要高于 CaO + KH₂PO₄ 法。

2.3.2 能耗。能耗主要发生在试剂的活化、搅拌以及过滤阶段。由于活性 Al₂O₃ 降氟前需在 500 °C 高温下灼烧 0.5 h 进行活化,且试剂的加入量大,故其能耗要高于 CaO + KH₂PO₄ 法。

2.3.3 设备和工程投资。从除氟的工艺流程看,2 种方法都要有搅拌池、沉淀池、过滤装置等。由于投加的试剂量不同,使用搅拌器的功率有所不同,这方面的投资应该和消耗的试剂量是一致的。由于活性 Al₂O₃ 法只需要一次搅拌、沉淀、

由表 3 可知,试样 3-3 和 3-4 比较理想,考虑到处理工艺等因素,确定 CaO/KH₂PO₄ 的最佳投药量为 0.400/0.625,在该配比下得到的水质结果为:氟质量浓度为 0.86 mg/L, pH 值为 7.02,总硬度 144 mg/L,硫酸盐质量浓度 68.5 mg/L,氯化物质量浓度为 46.2 mg/L,达到了饮用水水质标准。

2.2 除氟效果对比分析

(1)通过试验,将氟化物浓度为 1.75 mg/L 的高氟水降至 1.0 mg/L 以下,吨水活性 Al₂O₃ 的加入量为 20 kg。如果

过滤过程,而 CaO + KH₂PO₄ 法要进行 2 次投药,需要 2 次搅拌和沉淀过程。故从设备和工程投资看,CaO + KH₂PO₄ 法不如活性 Al₂O₃ 法。

2.4 处理周期对比分析 活性 Al₂O₃ 法除氟过程包括预处理、搅拌、静置、过滤等,整个处理过程需 90 min 左右。CaO + KH₂PO₄ 法除氟过程分为 2 个阶段,整个处理周期大概需要 100 min 左右,处理周期略长于活性 Al₂O₃ 法。

2.5 出水量对比分析 出水量大,处理效果好。通过试验,活性 Al₂O₃ 法和 CaO + KH₂PO₄ 法的吨出水量分别为 0.76 t 和 0.84 t。CaO + KH₂PO₄ 法优于活性 Al₂O₃ 法。

3 结论

(1)将氟化物浓度为 1.75 mg/L 的高氟水降至 1.0 mg/L 以下,吨水活性 Al₂O₃ 和 CaO + KH₂PO₄ 的试剂消耗量分别为 20 kg 和 2.05 kg。

(2)活性 Al₂O₃ 法较 CaO + KH₂PO₄ 法的处理周期短,设备和工程投资少,而 CaO + KH₂PO₄ 法在处理效果、出水量以及能耗方面占优势。

(3)活性 Al₂O₃ 吸附法适用于原水超标倍数较低(一般小于 0.5 倍),且硬度较低的高氟水水质处理。CaO + KH₂PO₄ 法适用于原水 K⁺ 和 PO₄³⁻ 偏低的高氟水水质处理。

参考文献

- [1] 王凤鸣,王东.含氟饮用水中氟的净化工艺研究[J].水处理技术,1996,22(4):36-38.
- [2] 周钰明,余春香.吸附法处理含氟废水的研究进展[J].离子交换与吸附,2001,21(5):83-90.
- [3] 刘仁杰,谭万春.饮用水除氟的试验研究[J].中国住宅设施,2004(8):25-29.
- [4] 李迎凯,李君文,李平,等.骨碳与活性氧化铝除氟性能比较[J].中国给水排水,1994,21(3):37-39.