

论述与研究

针对高氟地表水源水的强化除氟方案研究

于梦瑶¹, 王飞², 林旭³, 朱泉², 刘成¹, 崔彪¹

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 宿迁市水务局, 江苏 宿迁 223800;

3. 江苏新源水务有限公司, 江苏 宿迁 223808)

摘要: 针对XY水厂水源地氟含量超标的问题,在调研LM湖氟含量分布以及现有处理工艺除氟效能的基础上,探讨针对该水厂的强化除氟方案。LM湖湖区范围内氟化物含量在0.95~1.40 mg/L之间,而XY水厂水源地的氟含量近年来呈现持续上升趋势,且水厂现有工艺对氟基本无去除效能。结合XY水厂近期要扩建的基本状况,适用于该水厂的除氟方案为新建基于粉状和球状这两种形式的羟基磷灰石组合除氟工艺,可将水中的氟含量降至0.1~0.3 mg/L,并将处理出水与现有工艺出水按1:2的比例混合,即可使出厂水水质达到《生活饮用水卫生标准》的要求。

关键词: 高氟地表水源水; 强化除氟; 羟基磷灰石; 饮用水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0001-05

Enhanced De-fluorination Technology for Surface Water Treatment Plant

YU Meng-yao¹, WANG Fei², LIN Xu³, ZHU Quan², LIU Cheng¹, CUI Biao¹

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Suqian Water Supplies Bureau, Suqian 223800, China; 3. Jiangsu Xinyuan Water Co. Ltd., Suqian 223808, China)

Abstract: Aiming at exceeding the standard of fluoride content in the water source, the distribution of fluoride and removal performance of the existing water treatment process in XY water plant were investigated. In addition, the suitable process to enhance the removal of fluoride was discussed. The results showed that the content of the fluoride at different site of the LM Lake was between 0.95-1.40 mg/L and the fluoride in water source of the XY water plant was increasing in recent years. The process in the XY water plant showed poor removal for the fluoride. The optimized fluoride removal scheme was the combined process based on the powdered and spherical hydroxyapatite (HAP). The fluoride concentration of outflow of the process was steadily below the limit of *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006), even if after the mix with the untreated water at a proportion of 1:2.

Key words: surface water source with high-content fluoride; enhanced fluoride removal; hydroxyapatite; drinking water

长期摄入过量的氟,会对人体的骨骼、肌肉、神经造成严重损伤^[1~3]。据有关统计资料显示,我国

约有1亿人的饮用水中含氟量超过1.0 mg/L^[4],而“地氟病”也是我国最严重的地方病之一。我国高

氟水问题主要集中在地下水部分,地表水中氟含量超标的报道相对较少。近年来位于江苏省西北部的LM湖湖水中的氟含量逐年增高,并于2014年超过了现行《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的限值,影响水厂出水水质安全。

目前常用的除氟技术主要有沉淀法、吸附法、离子交换法、电渗析法、电凝聚法、反渗透法等^[5-9],吸附技术因其操作简单、除氟效果明显而受到广泛关注,并在部分实际工程中得到应用。针对活性氧化铝、沸石、骨炭等传统除氟材料所存在的除氟容量低、再生频繁、操作复杂以及再生过程存在二次污染等问题^[10,11],河海大学与合作单位研发了可工业化生产的羟基磷灰石(HAP)合成方案^[12-14],并实现了规模化生产及其在实际除氟工程中的应用。然而目前针对除氟技术的研究多针对地下水,尚未见针对地表水厂的成熟适用性技术。笔者在对LM湖整个湖区的氟化物含量进行检测的基础上,基于前期研究所用粉状、球状羟基磷灰石的除氟特性,优选适用于XY水厂的强化除氟方案,为地表水厂强化除氟、确保出水水质提供技术支持。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

1.1.1 研究地点

试验地点为宿迁XY水厂及其水源地,水源地位于LM湖的出湖口之一,即图1中点5的位置。



图1 LM湖水样采集点及氟含量

Fig. 1 Sampling points and fluoride concentration in LM Lake

1.1.2 试验材料及仪器设备

柠檬酸三钠,硝酸钠,浓盐酸,均为分析纯;聚合氯化铝(PACl),自制粉状和球状羟基磷灰石,粒径分别为500~1000 nm和0.5~1.5 mm。ZR-4六联搅拌机,氟度计,哈希2010P浊度仪。

1.1.3 XY水厂现有工艺

目前水厂处理工艺流程为:网格絮凝池+平流沉淀池+V型滤池+臭氧/生物活性炭+液氯消毒,具体工艺过程为:PACl(投量约为10 mg/L)与原水经配水井充分混合后进入网格絮凝池,絮凝池分为前、中、后三段,水力停留时间为18.5 min;平流沉淀池的有效水深为3.4 m,沉淀时间为2.2 h,控制出水浊度 ≤ 2.0 NTU;V型滤池采用均质石英砂滤料,设计正常滤速为6.94 m/h,控制出水浊度 ≤ 0.2 NTU;活性炭滤池对砂滤池出水进行脱色脱味及吸附去除有机物等深度处理,保证出水水质;最后经液氯消毒后进入清水池并供给用户。

1.2 试验方法

1.2.1 水源水中氟含量的检测

针对LM湖,对主要入流点、出流点等进行布点,分别对其进行了取样检测;针对XY水厂水源水中氟化物的含量则主要结合实际测试和历史检测资料来获取,其中2015年的数据为自己实测数据,之前的数据来自于历年自来水公司每月一次的水质检测资料。

1.2.2 水厂现有工艺对氟化物的去除效能

针对水厂现有工艺的处理效能,在不同时刻对各单元构筑物出水进行了即时测定,连续测定7 d取其平均值作为各单元工艺出水中的氟含量。

1.2.3 XY水厂强化除氟方案

根据XY水厂基本情况及现有除氟技术的优缺点,选择羟基磷灰石作为基本的除氟材料,并考虑了可能的几种应用方案,通过小试进行验证。

① 粉状羟基磷灰石除氟效能:利用六联搅拌机进行烧杯搅拌试验。将一定量粉状羟基磷灰石投加到装有1 L含氟原水的烧杯中,置于六联搅拌机上搅拌,间隔一定时间取样,滤掉羟基磷灰石颗粒后对氟含量进行检测。

② 球状羟基磷灰石除氟效能:利用球状羟基磷灰石装填多根滤柱(直径为3 cm,高度为2 m),分别按照不同滤速进行连续运行,每天定时取样并测定滤柱进出水的氟化物含量。

③ 组合工艺除氟效能:参照前期研究所形成的授权发明专利^[15]搭建小试装置,并按照要求进行连续运行,每天定时取样测定装置进出水及不同工艺单元出水中的氟化物含量。

2 结果与讨论

2.1 氟化物含量变化及分布

2.1.1 LM 湖湖区氟化物含量的分布

为了研究 LM 湖整个湖区内氟化物的含量及分布情况,在不同区位分别采集水样并对其进行检测,水样采集点及氟化物含量如图 1 所示。此外,针对湖区的 3 个主要水源地的基本水质情况也进行了测定,结果如表 1 所示。可以看出,LM 湖 3 个主要取水口的氟化物含量均偏高,而且超过了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的限值要求。因此,需要考虑对水中的氟化物进行去除,以保证水质安全。

表 1 湖区主要取水口区域典型水质情况(2014 年 8 月)

Tab. 1 Main water parameter of three water sources in LM Lake

取水口	浊度/ NTU	pH 值	COD _{Mn} / (mg · L ⁻¹)	总硬度/ (mg · L ⁻¹)	氟/ (mg · L ⁻¹)
XZ 水厂	5.75	8.58	3.32	160.7	1.26
XY 水厂	7.34	8.56	3.76	167.7	1.32
YK 水厂	6.05	8.8	5.84	134.7	1.32

2.1.2 XY 水厂水源地氟化物变化趋势

XY 水厂水源水中氟化物含量的逐月变化见图 2。可以看出,水源水中的氟化物浓度呈现逐年上升趋势,且近年来的上升速度明显加快,到 2014 年 6 月已达到 1.1 mg/L(电极电位法测定结果最高值为 1.3 mg/L),超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中的限值,对用户产生潜在的健康威胁,故需考虑对原水中的氟化物进行去除。

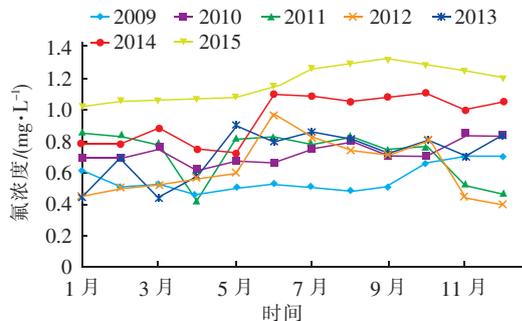


图 2 XY 水厂水源地氟含量的逐月变化

Fig. 2 Variation of fluoride concentration in XY water source

2.2 XY 水厂现有工艺的除氟效能

水厂现有工艺对氟化物的去除效果如图 3 所示(多日检测结果的平均值)。可以看出,水厂目前所采用的工艺对氟化物基本没有去除效果,需要考虑新增工艺以强化对氟化物的去除。

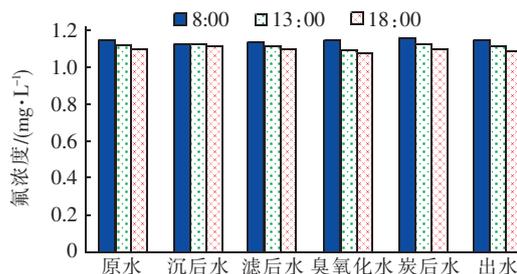


图 3 XY 水厂现有工艺对氟化物的去除效果

Fig. 3 Removal performance of treatment process in XY plant

2.3 强化除氟方案及参数优化

根据 LM 湖水水质特点,结合水厂现有工艺情况及除氟需求,并充分考虑现有除氟技术的应用情况,拟采用两种形式的羟基磷灰石(粉状和颗粒状)作为主要的除氟材料,通过不同的应用方案对比来确定强化除氟的工艺。

2.3.1 强化除氟方案

针对 XY 水厂的基本情况,考虑采用以下 3 种方案进行对比研究。

投加粉状羟基磷灰石强化除氟(方案一):水厂现有工艺可有效保障除氟化物外的其他出水水质指标满足现行标准的要求,主要考虑增加强化氟化物去除的工艺即可。因此考虑在管道混合器之前投加一定量的粉状羟基磷灰石,通过混凝沉淀工艺将投加的羟基磷灰石去除。

利用球状羟基磷灰石进行过滤处理(方案二):基于处理成本考虑,针对沉后水利用球状羟基磷灰石过滤将氟化物浓度降至较低含量后,与未经强化除氟处理的沉后水按一定比例混合,最终经 V 型滤池过滤。

采用粉状和球状羟基磷灰石组合除氟(方案三):随着当地供水人口的增加,XY 水厂有扩建的需求。因此考虑设置一套全新的处理工艺,将粉状羟基磷灰石、球状羟基磷灰石除氟与混凝 + 沉淀 + 石英砂过滤工艺组合使用,在有效降低氟化物含量的同时,还能保证水厂常规工艺的处理效能。

针对上述 3 个方案,分别进行了小试来对比其处理效能,并对除氟成本进行了初步估算,以确定针

对XY水厂强化除氟的方案。

2.3.2 方案一的强化除氟效能及参数优化

不同投加量的羟基磷灰石对水源水中氟化物的去除效能见图4。可以看出,羟基磷灰石的投加量对去除氟化物具有显著的影响,要将氟化物降至1.0 mg/L以内,粉状羟基磷灰石的投加量需要控制在80 mg/L以上。而针对投加点的优化研究则表明,投加点对氟化物的去除效果影响不大。为便于在实际工程中的应用,将粉状羟基磷灰石的投加点选择在管式混合器之前。需要注意的是,羟基磷灰石的投加使絮凝过程的需矾量有一定程度的增加,即PACl投加量在现有基础上增加10~20 mg/L。

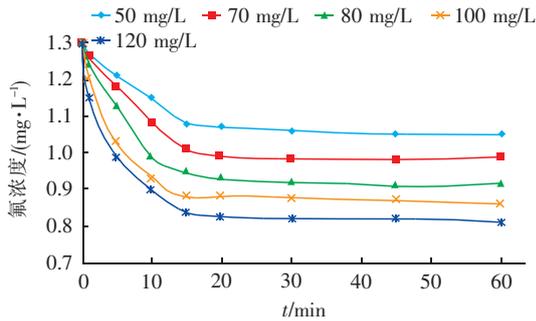


图4 粉状羟基磷灰石对原水中氟的去除效能

Fig. 4 Removal of fluoride by powdered HAP

2.3.3 方案二的强化除氟效能

不同滤速条件下球状羟基磷灰石过滤除氟效能见图5。

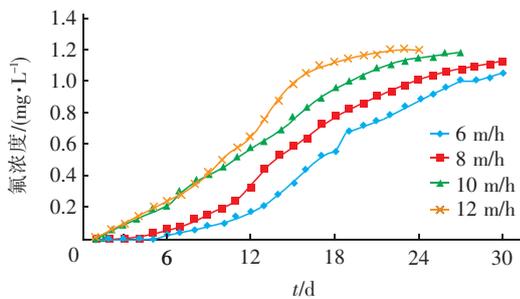


图5 球状羟基磷灰石对原水中氟的去除效能

Fig. 5 Removal of fluoride by spherical HAP

球状羟基磷灰石对氟化物具有显著的去除效果,运行初始阶段氟化物浓度可降至0.1 mg/L以下,但随着使用时间的延长,出水中的氟化物浓度开始明显增加,最后会出现羟基磷灰石饱和的现象。此时需要利用5%~10%的氢氧化钠溶液进行球状羟基磷灰石的再生,且再生过程中会有5%~10%

的球状羟基磷灰石损耗。此外,滤速对氟化物的去除效果及再生周期有一定的影响。综合考虑,针对氟化物去除的球状羟基磷灰石的滤速宜控制在8 m/h左右。

2.3.4 方案三对氟化物的去除效能

经初步优化试验确定工艺的基本参数如下:粉状羟基磷灰石投加量为80 mg/L,PACl投加量为30 mg/L,滤速控制在8 m/h,同时增加粉状羟基磷灰石的回流措施。此时对氟化物的去除效果如图6所示。可以看出,在较长的运行周期内,氟化物含量整体维持在较低的水平(0.1~0.3 mg/L),且球状羟基磷灰石的再生周期可延长至30~40 d。此外,滤后水的浊度基本可保持在0.3 NTU以内,其他主要水质指标也均满足《生活饮用水卫生标准》的要求。需要特别注意的是,虽然球状羟基磷灰石的粒径与石英砂的相当,但其对颗粒物的截留能力有限,必须设置相应的石英砂过滤单元来确保出水浊度满足要求。由于球状羟基磷灰石与氟化物的结合是通过化学吸附过程实现的,常规的物理清洗对其除氟效能不会产生明显影响,因而可以考虑将球状羟基磷灰石和石英砂组成混合过滤单元,达到除氟和除浊的双重目的。

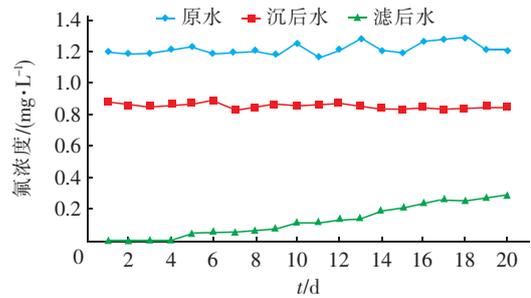


图6 组合工艺对原水中氟的去除效能

Fig. 6 Removal of fluoride by combined process with powdered and spherical HAP

2.3.5 方案对比分析

综上所述,3种方案各具优势,也存在不足之处:方案一使用方便,无需增设新的构筑物,但羟基磷灰石的除氟容量没有被充分利用,存在成本高、产泥量大等问题;方案二可显著降低氟的浓度,但需要在现有工艺基础上增设球状羟基磷灰石吸附装置,且需要定期进行球状羟基磷灰石的再生和补充;方案三将粉状和球状羟基磷灰石组合在一特定的装置内,工艺上略显复杂,但可在较长时间内保持较低的

出水氟浓度,降低再生的频率,同时可替代目前广泛采用的常规处理工艺单元,并通过与未经除氟处理的水按一定比例混合来降低其处理成本,对于新建及扩建水厂具有较好的适用性。

考虑到XY水厂目前已有扩建计划,需要在现有 $4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的处理规模基础上增加 $2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的处理能力,因此方案三在此情况下具有较明显的优势,且可通过将处理水与原工艺出水混合(1:2)来实现整体出水中的氟含量满足现行标准。该部分内容尚需要进行一定规模的生产性试验来进一步验证。

3 结论

① LM湖多个检测点的氟含量均较高,浓度基本在 $0.95 \sim 1.40 \text{ mg/L}$ 之间,超过了现行《生活饮用水卫生标准》的限值要求。

② 目前自来水厂广泛采用的常规处理+臭氧/生物活性炭组合工艺对氟基本没有去除效果。

③ 结合XY水厂的基本现状,选择组合了粉状和球状羟基磷灰石的一体化除氟装置作为强化除氟工艺,处理出水与未经除氟处理的水按1:2混合后,其水质可以达到《生活饮用水卫生标准》的要求。

参考文献:

- [1] Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J, Medellin-Castillo N A, et al. Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char[J]. Chem Eng J, 2010, 158(3): 458-467.
- [2] Chang C F, Chang C Y, Hsu T L. Removal of fluoride from aqueous solution with the superparamagnetic zirconia material[J]. Desalination, 2011, 279(1): 375-382.
- [3] 郑丹阳, 耿存珍. 水体除氟方法的最新研究进展[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(11): 31-34.
- [4] 张爱霞, 李剑超, 张红, 等. 改性钙矿材料的制备及其除氟性能研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(11): 30-33.
- [5] Amor Z, Bariou B, Mameri N, et al. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis[J]. Desalination, 2001, 133(3): 215-223.
- [6] Kang J, Li B, Song J, et al. Defluoridation of water using calcined magnesia/pullulan composite[J]. Chem Eng J,

2011, 166(2): 765-771.

- [7] 刘海波, 左文武, 林文周, 等. 化学-混凝沉淀法处理低浓度含氟废水研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(11): 76-79.
- [8] Sehn P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland[J]. Desalination, 2008, 223(1): 73-84.
- [9] 张金辉, 李思, 李萍, 等. 国内外含氟废水吸附处理方法研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(5): 7-12.
- [10] 刘成, 胡伟, 李俊林, 等. 球状羟基磷灰石对地下水中氟的去除效能及应用[J]. 给水排水, 2013, 39(4): 28-33.
- [11] 李永富, 孟范平, 姚瑞华. 饮用水除氟技术开发应用现状[J]. 水处理技术, 2010, 36(7): 10-13.
- [12] 胡伟, 刘成, 康宏, 等. 一体式除氟装置对高氟地下水的处理效能分析[J]. 中国给水排水, 2014, 30(12): 139-143.
- [13] 刘成, 胡伟, 李俊林, 等. 用于地下水除氟的羟基磷灰石制备及其除氟效能[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 58-64.
- [14] 徐卫华, 冯莉, 刘腾飞. 羟基磷灰石除氟滤料的吸附平衡及动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7): 2351-2355.
- [15] 刘成, 孙亚坤, 陈卫, 等. 一种去除水中氟化物的一体化净化装置[P]. 中国专利: ZL201510078378. 8, 2015-02-13.



作者简介:于梦瑶(1996-),女,河南郑州人,本科在读,主要研究方向为水处理理论及技术。

E-mail: 949183623@qq.com

收稿日期: 2016-12-28