

# 适于地表水厂的新型除氟装置构建及其效能

于梦瑶<sup>1,2</sup>, 刘成<sup>1,2</sup>, 牛浩<sup>3</sup>, 叶兴诚<sup>3</sup>, 邱超<sup>2</sup>

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 宿迁市河海大学研究院, 江苏 宿迁 223800;  
3. 宿迁市水务局, 江苏 宿迁 223800)

**摘要:** 结合前期研究所确定的地表水除氟方案, 建设了 500 m<sup>3</sup>/d 的生产性试验装置, 并通过连续的生产性试验对工艺参数进行了优化, 得到该除氟装置的最佳运行参数如下: 混合除氟材料的投加量为 100 mg/L、絮体回流比为 15%、反应时间为 20 min 左右。在最佳运行条件下, 除氟装置最终出水氟含量稳定在 0.1 mg/L 左右、浊度在 0.3 NTU 左右、铝含量在 0.1 mg/L 左右, 其他主要水质参数也均能满足我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 的相关要求。

**关键词:** 高氟地表水源水; 除氟; 羟基磷灰石; 生产性试验

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)07-0049-05

## Construction and Operation Efficiency of a Novel Fluoride Removal Device in Surface Water Treatment Plant

YU Meng-yao<sup>1,2</sup>, LIU Cheng<sup>1,2</sup>, NIU Hao<sup>3</sup>, YE Xing-cheng<sup>3</sup>, QIU Chao<sup>2</sup>

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Suqian-Hohai Research Institute, Suqian 223800, China; 3. Suqian Water Supplies Bureau, Suqian 223800, China)

**Abstract:** In combination with the fluoride removal schemes for surface water determined in the previous study, a 500 m<sup>3</sup>/d production test device was constructed, and continuous production tests were carried out to optimize the process operation parameters and to determine the efficiency of the novel fluoride removal process. The results showed that the optimal operation parameters of the process were as follows: the dosage of mixed fluoride removal material was 100 mg/L, the floc reflux ratio was 15%, and the reaction time was about 20 min. Under the optimal conditions, the fluoride content in the effluent was maintained at about 0.1 mg/L, the turbidity was about 0.3 NTU, the aluminum content was about 0.1 mg/L, and other major water quality parameters could meet the requirements in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006).

**Key words:** surface source water with high-content fluoride; fluoride removal; hydroxyapatite; production test

饮用水中氟化物的去除是人们一直关注的水质问题之一。前期针对高氟水处理的研究主要集中在地下水方面, 涉及到的除氟技术主要包括吸附法<sup>[1-2]</sup>、电渗析法<sup>[3]</sup>、混凝沉淀法<sup>[4]</sup>、离子交换

法<sup>[5]</sup>、反渗透法<sup>[6]</sup>、电凝聚法<sup>[7]</sup>等。

近年来, 我国部分地区地表水源水也出现了氟化物含量偏高的情况<sup>[8-9]</sup>, 而且已经超过了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 的限值(1.0 mg/L)。

基金项目: 江苏高校品牌专业建设工程资助项目 (PPZY2015A051)

鉴于地表水源水与地下水源水在水质特征等方面的差异,其对除氟技术的要求也存在一定的差异。课题组前期对江苏省LM湖水源水中氟化物含量进行了测定,基于粉状、球状羟基磷灰石的除氟特性,优选出了适用于高氟地表水源水的强化除氟方案<sup>[10]</sup>,但尚未进行一定规模的效能验证。笔者拟结合前期研究中确定的地表水除氟方案,利用生产性试验来验证其处理效能,并进一步优化工艺运行参数,旨在为地表水厂氟化物的强化去除提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 原水水质

原水取自XY水厂水源水,试验期间水质如下:水温为15~25℃、浊度为5~15 NTU、 $F^-$ 为1.2~1.3 mg/L、 $COD_{Mn}$ 为3~4 mg/L、 $UV_{254}$ 值为0.05~0.07  $cm^{-1}$ 、硫酸盐为63.5~89 mg/L、氯化物为29.5~80.5 mg/L、总硬度为100~200 mg/L、pH值为7.8~8.5。

### 1.2 试验材料

柠檬酸三钠、硝酸钠、浓盐酸、氯化钾、对硝基酚、氨水、硝酸、铬天青S、乳化剂OP、溴代十六烷基吡啶,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500~1 000 nm、0.5~1.5 mm。

氟度计(PF-350),浊度仪(哈希2010P),紫外分光光度计(T6)。

### 1.3 试验方法

根据前期研究所确定的地表水除氟方案,参照授权发明专利(一种去除水中氟化物的一体化净水装置,ZL201510078378.3)搭建了500 m<sup>3</sup>/d的生产性试验装置,见图1。

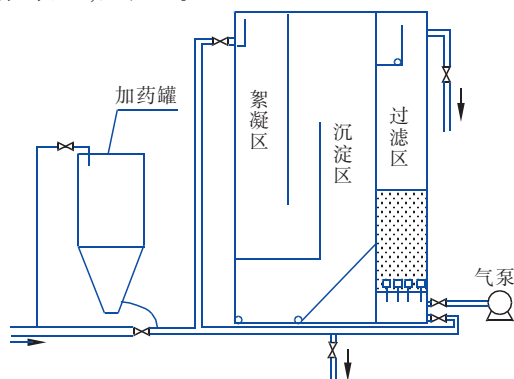


图1 生产性试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the production test device

### 1.3.1 工艺运行参数优化

以XY水厂的水源水为原水,新型除氟装置连续运行,当絮体反应时间为20 min,絮凝区混合粉料投加量分别为50、80、100、120 mg/L时,每隔2 h测定沉后水的氟含量与浊度,对比选择最合适的混合粉料投加量;当混合粉料投加量为100 mg/L,絮体反应时间分别为5、10、15、20、30、40 min时,每隔2 h测定沉后水的氟含量与浊度,确定絮体最佳除氟反应时间;当混合粉料投加量为100 mg/L,絮体反应时间为20 min,絮体回流比分别为0、2%、5%、8%、10%、15%、20%时,每隔2 h测定沉后水的氟含量与浊度,优选出最佳絮体回流比。

### 1.3.2 处理效能确定

在混合粉料投加量为100 mg/L、絮体反应时间为20 min、沉淀区停留时间为30 min、絮体回流比为15%、滤速为5 m/h的条件下,新型除氟装置连续运行1个月,检测整个运行时间内各单元出水水质。

## 1.4 检测指标及方法

氟化物:氟度计;pH值:pH计;铝:铬天青S分光光度法;浊度:浊度仪;硫酸盐:离子色谱法;氯化物:离子色谱法;总硬度:EDTA滴定法; $COD_{Mn}$ :酸性高锰酸钾滴定法; $UV_{254}$ :分光光度法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 运行参数优化

结合除氟装置的基本工艺单元组成和前期的研究结果,重点考察了粉状羟基磷灰石与聚合氯化铝的投加比例和投加量、絮凝区反应时间以及絮体回流比等3个参数对氟化物去除效能的影响。

#### 2.1.1 混合粉料投加量

根据先前的研究结果<sup>[11]</sup>,混合粉料采用PACl与粉状羟基磷灰石按照1:3混合,其投加量是影响装置除氟效果的重要因素,同时也是制约装置运行成本的关键部分。为此,在新型除氟装置絮凝区反应时间为20 min、沉淀区停留时间为30 min、未设置絮体回流的条件下,考察了混合粉料投加量对装置除氟和除浊效果的影响,结果见图2。由图2(a)可以看出,沉后水中氟化物浓度随着混合粉料投加量的增加而不断降低,但除氟效果改善程度并不与除氟药剂投加量呈比例关系。当混合粉料投加量超过80 mg/L时,水中氟化物含量便可降到1.0 mg/L,但当混合粉料投加量超过100 mg/L时,强化除氟效果不再显著。

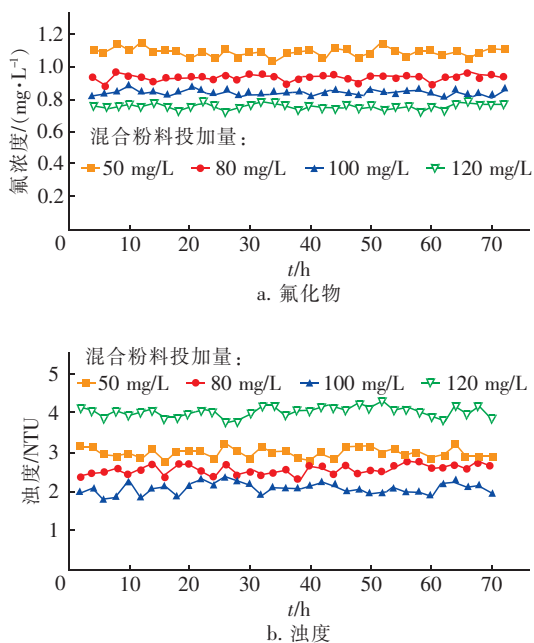


图2 混合粉料投加量对沉后水水质的影响

Fig. 2 Effect of dosage of mixed powder on sedimentation effluent quality

从图2(b)可以看出,浊度随着混合粉料投加量的增加呈先降低后升高的趋势。当混合粉料投加量低于100 mg/L时,可以利用PACl的絮凝作用形成大颗粒的絮体,增加粉体的相对密度,从而强化沉降效果;当混合粉料投加量超过100 mg/L时,浊度出现回升。考虑到出水浊度,最适宜的混合粉料投加量为100 mg/L。

### 2.1.2 絮凝区反应时间

在新型除氟装置的絮凝区混合粉料投加量为100 mg/L、沉淀区停留时间为30 min、未设置絮体回流的条件下,考察了絮凝区反应时间对装置除氟和除浊效果的影响,结果见图3。

从图3(a)可以看出,混合粉料与含氟水接触20~30 min后,出水中氟化物含量基本保持稳定,说明混合粉料的除氟过程在这段时间内已经基本完成,继续延长反应时间,对水中氟化物的去除作用几乎不变。

从图3(b)可以看出,沉后水浊度随着反应时间的延长而实现持续去除,但浊度的去除程度未与絮凝区反应时间呈比例关系。为确保发挥PACl的絮凝作用,将大量的粉状羟基磷灰石凝聚起来形成较大粒径的絮体颗粒,改善沉降效果,更好地控制出水浊度,建议反应时间在20 min左右。

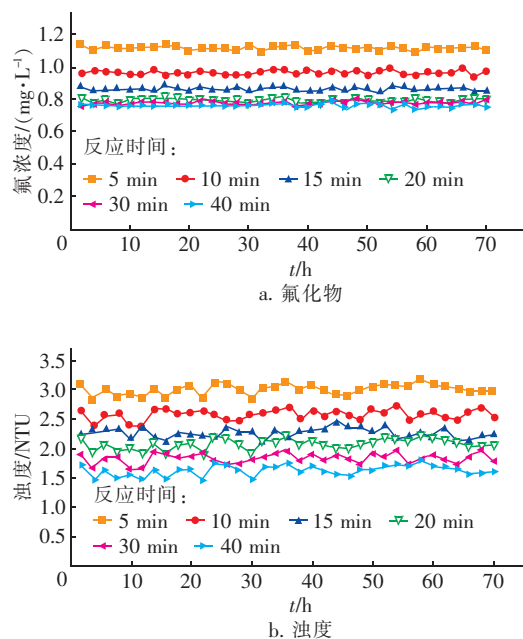
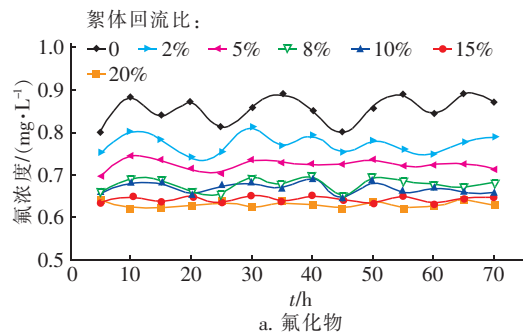


图3 絮凝区反应时间对沉后水水质的影响

Fig. 3 Effect of reaction time in flocculation unit on sedimentation effluent quality

### 2.1.3 絮体回流比

前期研究结果显示,初次投加后的混合粉料仍保持一定的除氟能力,适当地对使用后的絮体进行回流可在一定程度上降低混合粉料的用量,而且会在一定程度上降低原水的pH值,增加絮体浓度,同时进一步提高氟化物的去除效果。此外,絮体回流会有效促进混凝作用,改善絮体形态,但絮体回流会增加水厂运行的动力费用。因此,在新型除氟装置絮凝区混合粉料投加量为100 mg/L、絮凝区反应时间为20 min、沉淀区停留时间为30 min的条件下,考察了絮体回流比对除氟效果的影响,结果如图4所示。由图4(a)可以看出,絮体回流比的增大会在一定程度上改善对氟化物的去除效果,然而当回流比高于15%时,继续增大回流比对氟化物去除效果的影响减弱。



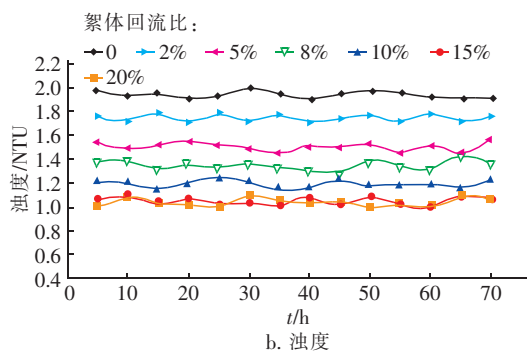


图4 絮体回流比对沉后水水质的影响

Fig. 4 Effect of floc reflux ratio on sedimentation effluent quality

从图4(b)可知,絮体回流比的增大会在一定程度上降低沉淀出水浊度,回流比为15%时,沉淀出水浊度可控制在1.0 NTU左右,继续增大回流比,沉淀出水浊度不会再明显降低。综合考虑,回流比为15%较合适。

## 2.2 优化运行条件下的处理效能

在优化运行条件下,利用生产性试验装置进行连续试验,进水量为 $20\text{ m}^3/\text{h}$ ,滤速为 $5\text{ m/h}$ 。装置连续运行1个月的处理效果见图5。由图5(a)可知,装置对原水中氟化物具有较好的去除效果,且沉淀、过滤均有一定的去除效果。沉淀出水中氟化物浓度可降至 $0.8\sim 0.9\text{ mg/L}$ ,已满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对氟化物的限值要求( $1.0\text{ mg/L}$ );复合过滤单元则进一步将氟化物浓度降至 $0.1\text{ mg/L}$ 左右。

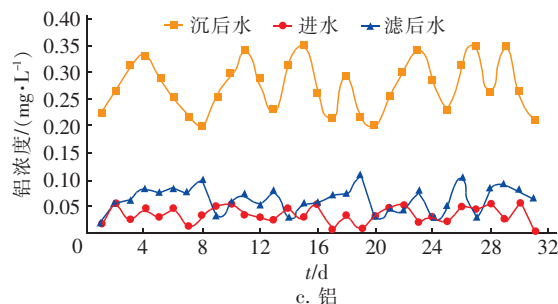
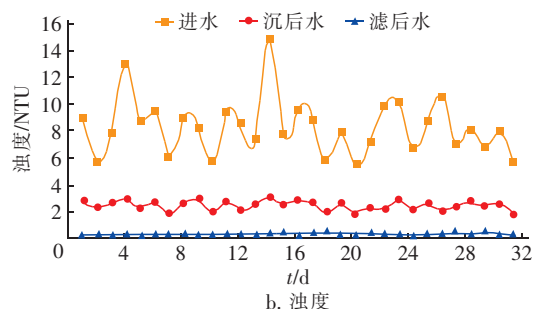
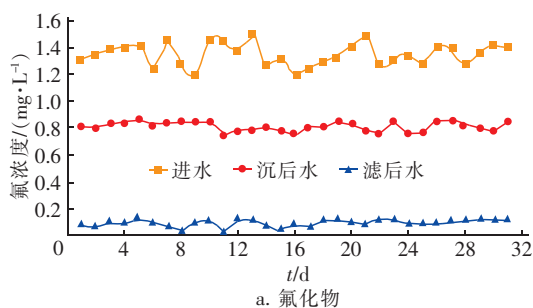


图5 优化运行条件下新型除氟装置各单元出水水质

Fig. 5 Effluent quality of each unit of novel fluoride removal device under optimized running condition

此外,沉淀之前的单元对氟化物的去除相对稳定,而过滤单元出水氟化物浓度则有逐步升高的趋势,这与球状羟基磷灰石除氟容量逐步被利用有关。当出水氟化物浓度与进水接近时,则需要进行相应的再生过程。

装置对浊度的控制十分稳定,沉淀出水浊度在 $2\sim 3\text{ NTU}$ 之间,而过滤出水浊度则可降至 $0.3\text{ NTU}$ 以内,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对浊度的限值要求( $1\text{ NTU}$ )。

由于PACl与粉状羟基磷灰石联合除氟后絮体并不能全部沉淀,且由于PACl水解,导致出水铝含量较高,经过后续过滤单元后,由石英砂和球料组成的滤料不仅可以大幅降低水中氟化物浓度,还可有效截留水中的铝,过滤出水铝含量较低,在 $0.1\text{ mg/L}$ 左右,保证了装置出水水质。

除了上述水质指标外,还对其他主要水质指标进行了测定,结果见表1。可以看出,其他主要水质指标也均满足现有水质标准的限值要求。

表1 装置主要进出水水质指标

Tab. 1 Main water quality indicators of influent and effluent

项 目	进水	出水	现行水质标准限值
$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3.89	2.95	3
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.067	0.052	—
硫酸盐/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	85.6	82.3	250
氯化物/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	76.5	75.2	250
总硬度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	158.6	156.2	450
pH 值	8.2	7.4	6.5~8.5

## 2.3 除氟装置的应用形式分析

组合工艺对原水中氟化物具有较好的控制效果,沉淀阶段可将氟化物浓度降至 $0.8\sim 0.9\text{ mg/L}$ ,已能满足要求,过滤阶段则进一步将氟化物含量降至 $0.1\text{ mg/L}$ 以内。考虑到处理成本,建议根据原水



与处理后水中氟化物浓度,采用将氟化物去除装置出水与水厂现有工艺出水按比例进行混合,或减少混合粉料投加量,降低絮体回流比等措施,以降低除氟成本,同时确保水厂出水水质的稳定性。

### 3 结论

针对规模为  $500 \text{ m}^3/\text{d}$  的新型除氟装置,当 PACI 与粉状羟基磷灰石的投加比例为 1:3 且总投加量为  $100 \text{ mg/L}$ 、絮凝区反应时间在 20 min 左右、絮体回流比为 15% 时,生产性试验装置对原水中氟化物具有较好的控制效果,工艺最终出水氟化物浓度可稳定在  $0.1 \text{ mg/L}$  左右、浊度可控制在 0.3 NTU 左右,其他主要水质指标也均满足现有水质标准的限值要求。

### 参考文献:

- [1] 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.  
Zheng Danyang, Geng Cunzhen. Research progress for removing fluorine from water[J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(11): 31-34 (in Chinese).
- [2] Dayananda D, Sarva V R, Prasad S V, et al. Synthesis of  $\text{MgO}$  nanoparticle loaded mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and its defluorination study [J]. Applied Surface Science, 2015, 329: 1-10.
- [3] He J S, Paul C J. A zirconium-based nanoparticle: Essential factors for sustainable application in treatment of fluoride containing water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 416: 227-234.
- [4] 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.  
Liu Haibo, Zuo Wenwu, Lin Wenzhou, et al. Treatment of low-concentration fluoride wastewater by chemical/coagulation and sedimentation process[J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(11): 76-79 (in Chinese).
- [5] Alkan E, Kir E, Oksuz L. Plasma modification of the anion-exchange membrane and its influence on fluoride removal from water[J]. Sep Purif Technol, 2008, 61: 455-460.
- [6] Shen J J, Schäfer A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review [J]. Chemosphere, 2014, 117: 679-691.
- [7] Sandoval M, Fuentes R, Nava J L, et al. Fluoride removal from drinking water by electrocoagulation in a continuous filter press reactor coupled to a flocculator and clarifier [J]. Sep Purif Technol, 2014, 134: 163-170.
- [8] 曾有文,由阳,宋兰合. 氟化物在我国饮用水水源和饮用水中的分布调查及健康影响[J]. 供水技术, 2012, 6(6): 1-4.  
Zeng Youwen, You Yang, Song Lanhe. Distribution investigation and human health influence of fluoride in source water and drinking water in China [J]. Water Technology, 2012, 6(6): 1-4 (in Chinese).
- [9] 钟格梅,唐振柱,黎勇,等. 2008—2012 年广西农村生活饮用水氟化物含量调查[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(4): 330-331.  
Zhong Gemei, Tang Zhenzhu, Li Yong, et al. Investigation of drinking water fluoride in rural areas of Guangxi Province during 2008-2012 [J]. Journal of Environment and Health, 2014, 31(4): 330-331 (in Chinese).
- [10] 于梦瑶,王飞,林旭,等. 针对高氟地表水源水的强化除氟方案研究[J]. 中国给水排水,2017,33(7):1-5.  
Yu Mengyao, Wang Fei, Lin Xu, et al. Enhanced defluorination technology for surface water treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(7): 1-5 (in Chinese).
- [11] 胡伟. PACI-HAP 新型地下水组合除氟工艺的效能研究和工艺应用[D]. 南京: 河海大学, 2015.  
Hu Wei. Efficiency Research and Application of the New Combined Defluorination Process PACI-HAP for Groundwater [D]. Nanjing: Hohai University, 2015 (in Chinese).



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

E-mail: 949183623@qq.com

收稿日期: 2018-10-09