

CaO + KH₂PO₄ 在高氟地下水水质处理中的应用

尹国勋¹, 郑明凯¹, 朱利霞²

(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000; 2. 焦作大学生化与环境工程系, 河南 焦作 454003)

摘要 采用 CaO + KH₂PO₄ 工艺对焦作市高氟区地下水进行降氟处理。通过实验研究, 分析了该工艺的除氟机理和最佳设计参数。实验结果表明, CaO + KH₂PO₄ 工艺应用于当地高氟水的水质处理中, CaO/KH₂PO₄ = 0.4/0.625 为最佳的药量配比, 即针对氟质量浓度为 1.75 mg/L 的地下水, 每吨水最佳投药量为: CaO/KH₂PO₄ = 0.8 kg/1.25 kg。

关键词 地下水; 水质处理; 高氟区; CaO; KH₂PO₄

中图分类号: P641.8; P342+.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)04-0082-03

Application of CaO + KH₂PO₄ in treatment of high fluorine groundwater

YIN Guo-xun¹, ZHENG Ming-kai¹, ZHU Li-xia²

(1. Institute of Resources & Environment, He'nan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Department of Biochemistry and Environmental Engineering, Jiaozuo 454003, China)

Abstract The CaO + KH₂PO₄ technique was applied to the removal of fluorine in the groundwater of high fluorine in Jiaozuo city. The mechanism and the optimal operation parameters were studied by experiments. Results indicate that the best ratio of CaO/KH₂PO₄ is 0.4/0.625 for the treatment of the high fluorine groundwater. When the concentration of fluoride in groundwater is 1.75 mg/L, the best amounts of CaO and KH₂PO₄ are 0.8 kg/t and 1.25 kg/t respectively.

Key words groundwater; water quality treatment; high fluorine district; CaO; KH₂PO₄

氟是人体必需的微量元素, 是参与人体正常代谢的化学物质, 可以促进牙齿和骨骼的钙化, 对于神经兴奋的传导和参与代谢的酶系统都有一定的作用。所以, 人体每日摄入一定量的氟是必需的。但人体摄入过量的氟, 会发生氟中毒, 引起牙齿和骨骼的病变, 导致氟斑牙和氟骨症, 严重者四肢变形、脊柱弯曲、肌肉萎缩和瘫痪, 还会引起贫血等疾病。另有研究表明^[1], 氟能影响中枢神经的正常活动, 降低应激性, 并可使记忆力减退, 精神不振, 易于疲劳, 引起失眠等。所以, GB5749—85《生活饮用水卫生标准》和 GB/T14848—93《地下水质量标准》^[2]中均规定, 饮用水中氟质量浓度不得超过 1.0 mg/L, 适宜质量浓度为 0.5 ~ 1.0 mg/L。目前, 我国氟病区人口已达 7200 多万, 遍及全国 27 个省、市、自治区。地氟病严重威胁着病区人民的身心健康。

1 概 况

焦作市环境监测站 2000 ~ 2002 年间的监测资料分析显示^[3], 该地区浅层地下水中氟超标现象严重, 在全市范围内已形成了总面积约为 1029 km² 的地下水高氟区, 约占全市总面积的 1/4, 尤其是温县地下水氟超标情况较严重, 势必影响到以浅层水作为饮用水源的农村群众的身体健康。目前, 高氟水水质处理方法多是利用氟与其他试剂形成沉淀去除, 或是利用吸附剂将氟吸附, 间或是两种方法的综合。沉淀法根据所用试剂的不同, 可分为钙盐沉淀法、钙盐-聚合氢氧化铝联合法和混凝沉淀法等; 吸附法根据所用吸附剂的原料不同, 可将吸附剂分为含铝吸附剂、天然高分子吸附剂、稀土吸附剂和其他类吸附剂。如唐维学等^[4]研制的高效 FW 络合助剂

基金项目: 河南省环保局重大科技计划项目(2001-10)

作者简介: 尹国勋(1953—)男, 河南卢氏人, 教授, 硕士, 主要从事环境工程和环境影响评价。E-mail: yingx@hpu.edu.cn

和用催化剂作为除氟剂的技术^[5]。针对焦作地区地下水氟化物超标的实际情况,综合考虑除氟效果、处理成本、可操作性以及取材的难易程度等,可选择CaO + KH₂PO₄、活性氧化铝、活性氧化镁3种方法除氟。但经活性氧化铝处理过的高氟水,不可避免地会混入铝离子,而长期饮用这种含铝离子高的水会使人患老年痴呆症,并且活性氧化铝除氟时,药剂的添加量偏大。镁离子虽对人体有益,而其介入必会引起水中总硬度的升高,故这种方法适用于原水氟化物超标倍数较大、总硬度和pH值偏低的水质处理。本文以焦作市温县徐吕村的高氟地下水为研究对象,探讨用CaO + KH₂PO₄工艺处理高氟水的应用。

2 试验及结果

2.1 样品来源

试验用水取自太行山冲洪平原第四系孔隙地下水分布区的温县徐吕村饮用水井,其几个主要水质参数:氟质量浓度为1.75 mg/L, pH值为7.92,总硬度为365 mg/L,氟化物质量浓度为158 mg/L,硫酸盐质量浓度为60.1 mg/L。

2.2 CaO + KH₂PO₄ 除氟机理

生石灰(CaO)是一种常用的除氟试剂,具有除氟效果好、取材广泛、价格便宜等特点,利用它除氟是目前比较常用的方法。它的除氟原理是利用Ca²⁺和F⁻在溶液中的相互作用,生成难溶的CaF₂沉淀。但这种方法最大缺点是,由于CaO溶于水后的强碱性和Ca²⁺的加入,会使处理后水的pH值和总硬度明显升高,需选择既能降低溶液的pH值又能降低总硬度、使处理后的水质符合饮用水源条件,故选择KH₂PO₄作为调节试剂。

2.3 生石灰除氟试验

实验过程:

- 取6个1000 mL的烧杯,编号分别为0—1, 1—1, 1—2, 1—3, 1—4, 1—5。
- 在6个烧杯中分别倒入500 mL的试验用原水。
- 除0—1外,在其余5个烧杯中依次加入0.5 g, 1 g, 2 g, 2.5 g, 5 g的生石灰,放入搅拌子,在磁性搅拌器上搅拌30 min,然后静置20 min。
- 分别取上述5个烧杯中的上清液,用去掉离子选择电极法测定氟离子含量,用pH计测定处理后水溶液的pH值,用EDTA滴定法测溶液的总硬度。具体的试验结果和试验现象如表1所示。

溶液中氟离子、总硬度和pH值随CaO加入量的变化曲线分别如图1、图2、图3所示。

从表1和图1、图2、图3可看出,随着生石灰加入量的增大,溶液中氟离子含量降低,而总硬度和

pH值上升。

表1 生石灰的除氟效果

编号	试剂	加入量/g	高氟水量/mL	搅拌时间/min	静置时间/min	氟质量浓度/(mg·L ⁻¹)	总硬度/(mg·L ⁻¹)	pH值
0—1	无	—	500	—	—	1.75	365	7.92
1—1	CaO	0.5	500	30	20	0.94	461	11.83
1—2	CaO	1	500	30	20	0.92	1478	12.63
1—3	CaO	2	500	30	20	0.90	2160	12.60
1—4	CaO	2.5	500	30	20	0.86	2208	12.55
1—5	CaO	5	500	30	20	0.42	2304	12.59

注:搅拌、静置后,溶液中仍然漂浮着絮状沉淀物,溶液显得混浊,且加入的CaO量越大,溶液越混浊。

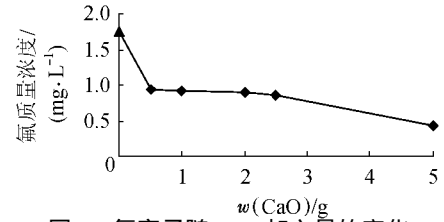


图1 氟离子随CaO加入量的变化

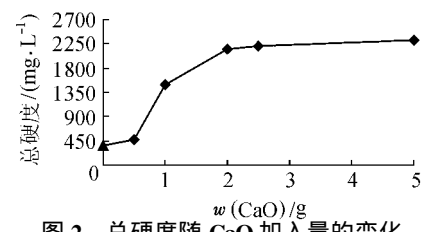


图2 总硬度随CaO加入量的变化

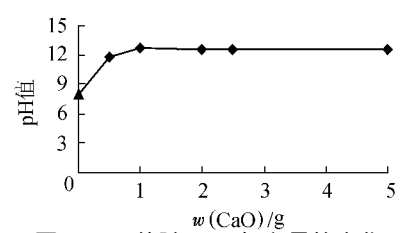


图3 pH值随CaO加入量的变化

为了降低溶液的总硬度和pH值,进行第2轮实验,即向静置后的上清液中加入KH₂PO₄,分析KH₂PO₄的作用结果。

2.4 CaO + KH₂PO₄ 除氟

为了找到CaO的合理投加量,首先向5个水样的上清液(取300 mL)中加入等量的KH₂PO₄,经估算,将其加入量定为1.5 g。具体的操作步骤如下:

- 分别取1—1, 1—2, 1—3, 1—4, 1—5 5个烧杯中已与CaO反应过的上清液300 mL,对应地置于编号为2—1, 2—2, 2—3, 2—4, 2—5的5个烧杯中。
- 在2—1 ~ 2—5的5个烧杯中各加入1.5 g的KH₂PO₄,放入搅拌子,在磁性搅拌器上搅拌10 min,然后静置10 min。
- 分别取上面的上清液,用离子选择电极法测定氟离子含量,用pH值计测定处理后水溶液的pH

值,用 EDTA 滴定法测溶液的总硬度。具体的试验结果和试验现象如表 2 所示。

表 2 KH₂PO₄ 的除氟效果

编号	试剂	加入量/g	上清液/mL	搅拌时间/min	静置时间/min	氟质量浓度/(mg·L ⁻¹)	总硬度/(mg·L ⁻¹)	pH 值
2—1	KH ₂ PO ₄	1.5	300	10	10	0.57	344.0	5.85
2—2	KH ₂ PO ₄	1.5	300	10	10	0.21	58.6	6.70
2—3	KH ₂ PO ₄	1.5	300	10	10	0.19	46.0	7.16
2—4	KH ₂ PO ₄	1.5	300	10	10	0.12	19.2	7.20
2—5	KH ₂ PO ₄	1.5	300	10	10	<0.10	11.5	7.35

注 搅拌后溶液是混浊的,但静置 10 min 后,上清液无色透明。

从表 1 中可以看出,对于 500 mL 氟化物含量为 1.75 mg/L 的原水,CaO 的投加量控制在 0.5 g 为宜。从表 2 中的试验结果明显看出,KH₂PO₄ 不仅可以降低溶液的 pH 值和总硬度,而且还有一定的降氟效果。从氟化物含量的结果上看,KH₂PO₄ 的投加量应控制在 1 g 以下。

选择 CaO/KH₂PO₄ 的投加量分别为 0.75 g/0.8 g、0.6 g/0.7 g、0.4 g/0.6 g、0.4 g/0.5 g、0.3 g/0.4 g 进行第三轮实验,测定的项目有氟质量浓度、pH 值。实验现象和结果如表 3 所示。

表 3 CaO + KH₂PO₄ 的除氟效果

编号	水样体积/mL	试剂名称	投加量/g	搅拌时间/min	静置时间/min	氟质量浓度/(mg·L ⁻¹)	pH 值
3—1	500/400	CaO/KH ₂ PO ₄	0.75/0.8	30/10	20/10	0.19	7.65
3—2	500/400	CaO/KH ₂ PO ₄	0.6/0.7	30/10	20/10	0.36	7.21
3—3	500/400	CaO/KH ₂ PO ₄	0.4/0.6	30/10	20/10	0.96	7.15
3—4	500/400	CaO/KH ₂ PO ₄	0.4/0.5	30/10	20/10	0.98	6.65
3—5	500/400	CaO/KH ₂ PO ₄	0.3/0.4	30/10	20/10	1.02	6.58

注:由于加药量的减少,两种药品加入后,经搅拌和静置,溶液无色透明。

根据表 3,3—3 和 3—4 水样已较理想,进而确定 CaO/KH₂PO₄ 的最佳投药量为 0.4/0.625,水质分析结果:氟质量浓度为 0.86 mg/L,pH 值为 7.02,总硬度为 144 mg/L,硫酸盐质量浓度为 68.5 mg/L,氯质量浓度为 46.2 mg/L。

3 结论

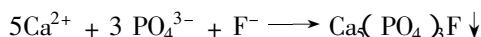
a. 生石灰(CaO)的除氟效果明显,对于 500 mL 氟质量浓度为 1.75 mg/L 的原水,投加 0.5 g 便可使其中的氟质量浓度降至 1.0 mg/L 以下。随着生石灰加入量的增加,溶液中氟含量明显减小,当生石灰的加入量为 5 g 时,氟质量浓度降至 0.5 mg/L 以下。

b. 随着生石灰(CaO)加入量的增加,溶液的总硬度上升。当生石灰的加入量为 0.5 g 时,溶液的总

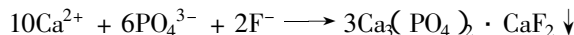
硬度略高于饮用水质量标准(450 mg/L)。随着生石灰加入量的增加,溶液的总硬度快速升高。总硬度升高是由于生石灰溶于水后溶液中 Ca²⁺ 浓度增加的缘故。

c. 随着生石灰加入量的增加,溶液的 pH 值继续升高,加入 0.5 g 生石灰就使溶液的 pH 值从 7.92 上升到 11.83,这是因为生石灰溶于水后使溶液呈强碱性的缘故。

d. KH₂PO₄ 具有降低 pH 值、总硬度以及进一步除氟的作用。KH₂PO₄ 在溶液中电离出的氢离子能中和溶液的强碱性,使溶液的 pH 值降低。是因为 KH₂PO₄ 中的 PO₄³⁻ 可以和 Ca²⁺ 作用生成微溶的磷酸钙 [Ca₃(PO₄)₂] 而微溶的磷酸钙又可以和溶液中游离的氟离子(F⁻)作用生成溶解度更小的氟磷酸钙,所以具有降低总硬度和进一步除氟的作用。氟与磷酸根和钙离子的反应式为



或



e. 联合采用 CaO + KH₂PO₄ 不仅有良好的除氟效果,而且可以有效控制总硬度和 pH 值的升高。对于 500 mL 氟质量浓度为 1.75 mg/L 的原水,当 CaO/KH₂PO₄ 的投加量为 0.4/0.625 时,处理后氟含量、pH 值、总硬度均在饮用水质量标准之内,降低或升高 2 种药剂的投加量,都将会引起氟含量、pH 值、总硬度等的变化。故针对该水质确定 CaO/KH₂PO₄ = 0.4/0.625 为最佳的药量配比。也就是说,针对氟质量浓度为 1.75 mg/L 的地下水,每吨水最佳投药量为:CaO/KH₂PO₄ = 0.8 kg/1.25 kg。

参考文献:

- [1] 王云,魏复盛.土壤环境元素化学[M].北京:中国环境科学出版社,1995:129-144.
- [2] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:187-199.
- [3] 朱利霞,尹国勋.焦作地区地下水高氟区土壤中的氟[J].河南理工大学学报:自然科学版,2005(5):366-368.
- [4] 唐维学,叶富华,杨改霞.铝型材厂含氟废水的除氟工艺[J].工业水处理,2000,20(10):19-20.
- [5] LEGVA-RAMOS R, OVAUE-FURRUBIARTES J, SANCHEZ-CASTELLO M M. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon[J]. Carbon, 1999, 37(4):609-617.

(收稿日期 2006-10-09 编辑:傅伟群)