

Application of Reformed Lime Sedimental Method for Groundwater Treatment of High Fluoride Area

Chengjie LI¹, Wenwei PAN¹, Li YUAN², Jianshe ZHAO³, Guoxun YIN¹

¹Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

²Jiaozuo Environment Monitoring Station, Jiaozuo 454000, China

³Environmental Protection Bureau of Qinyang City, Qinyang 454550, China

Email:lcj@hpu.edu.cn, cankao2@163.com

Abstract: The CaO+KH₂PO₄ technique was applied to the removal of fluorine in the groundwater of high fluorine in Yongcheng city. The mechanism and the optimal operation parameters were studied by experiments Results indicate that the best ratio of CaO/KH₂PO₄ is 1.2/2.5 for the treatment of the high fluorine groundwater. When the concentration of fluoride in groundwater is 2.4mg/L, the best amounts of CaO and KH₂PO₄ are 2.4kg/T and 5.0kg/T respectively. The concentration of fluoride in the treated water is reduced to 0.4 mg/L, the concentration of SO₄²⁻ is 255.13mg/L、the concentration of Ca²⁺ is 12.83mg/L、the concentration of Cl⁻ is 156.2mg/L and pH value is 6.58.The treated water quality can meet the requirement of Standards for Drinking Water Quality (GB 5749-2006).

Keywords: groundwater; calcium oxide; fluorine treatment; monopotassium phosphate

改进型石灰沉淀法在高氟区地下水处理中的应用

李成杰¹, 潘文维¹, 苑丽², 赵建设³, 尹国勋¹

¹河南理工大学资源环境学院, 焦作, 中国, 邮编 454000

²焦作市环境监测站, 焦作, 中国, 邮编 454000

³沁阳市环境保护局, 沁阳, 中国, 邮编 454000

摘要:采用 CaO+KH₂PO₄ 工艺对永城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=1.2/2.5 为最佳的药量配比,即针对氟质量浓度为 2.4 mg/L 的地下水,每吨水最佳投药量为:CaO/KH₂PO₄=2.4 kg/5.0 kg。出水 F⁻浓度为 0.4mg/L、SO₄²⁻浓度为 255.13mg/L、Ca²⁺浓度为 12.83mg/L、Cl⁻浓度为 156.2mg/L、pH 值为 6.58,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

关键词:地下水; CaO; 氟处理; KH₂PO₄

1 引言

氟是人体必须的元素,饮用水中氟的适宜浓度为 0.4~1.0mg/l。但长期饮用高氟水或使用高氟水进行农业灌溉会引发氟斑牙、氟骨症等氟地方病。我国高氟病区遍布 27 个省、市、自治区,尤其是西北、华北、华中地区分布甚广^[1]。据卫生部调查,全国约有 7 700 万人饮用地下水含氟量超过 1.0mg/L,其中近 500 万人的饮用水中含氟量超过 5.0mg/L,河南豫东地区是我国高氟水主要分布区之一。传统的处理方法除氟效率较

低,实际应用率不高,因此寻找天然无毒、无二次污染、具有较高除氟效率的除氟材料,成为除氟技术领域的一个难题^[2~8]。本文以河南商丘地区永城地下水为标本,采用改进型石灰沉淀法进行处理,分析该复合法处理含氟水的效果,旨在为相关研究提供借鉴。

2 改进型石灰沉淀法实验方法

2.1 技术思路

生石灰原料易得,价格低廉,采用石灰沉淀法除氟主要是通过 CaO 与高氟水中的 F⁻ 结合生成 CaF₂ 沉淀,

教改项目: 河南理工大学教育教学改革研究项目 2009JG036

以达到降氟的目的。石灰沉淀法除氟效率高且经济，但此方法也有其弊端：①处理后的水一般 pH 值在 10~13,不符合饮用水标准。②处理后的水细小悬浮微粒较多，不易沉淀。(3) 处理后水的硬度增大。本文拟采用 $\text{CaO}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ 处理高氟水使其符合《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 1.0mg/L。

2.2 实验水样

实验水样取自河南省永城煤电集团城郊煤矿 2#井井水,氟离子浓度为 2.4mg/l,pH 值为 7.78, SO_4^{2+} 浓度为 437.8mg/l。

2.3 实验仪器和试剂

实验仪器：MP3002 电子天平、JB-3 型定时恒温磁力搅拌器、232 型参比电极、氟离子选择性电极、PHS-3B 精密 pH 电极、PXS-215 型离子活度计。

实验主要试剂：生石灰 (CaO)、 KH_2PO_4 (分析纯)。

2.3 实验步骤

量取水样 500ml 于 1000ml 烧杯中,加入生石灰粉末,以中速(120r/min)搅拌 30-40min,静置沉淀 20-30min,倒出上清液测 pH 值和氟离子的浓度。然后再取 400ml 上清液加入 KH_2PO_4 ,以中速搅拌 10-20min,静置沉淀 10-20min,倒出上清液测出 pH 值及 F 的浓度,并测出达标水样的 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的浓度。

3 实验过程与结果分析

第一轮实验先加入生石灰找出可行的投药量,具体实验结果见图 1、图 2。

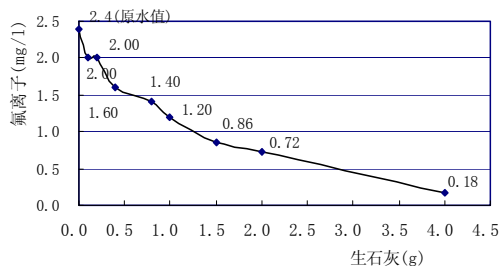


Fig.1 Changing curve of the F⁻ with invest of CaO

图 1 F⁻含量随 CaO 加入量的变化曲线

从图 1 中可以看出,加入生石灰后氟含量迅速下

降,但随着加入量的增多至 1.5g 后曲线斜率变缓氟离子浓度降低速率变慢。要控制 F⁻ 在 1.0mg/L 以下,加入生石灰的量应在 1g 以上,因此在第二轮实验中加入生石灰的量初步定在 1~2.5g 之间。

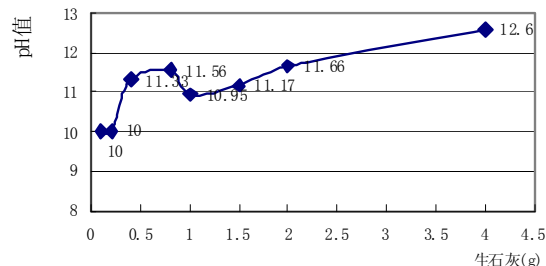


Fig.2 Changing curve of the pH with invest of CaO

图 2 pH 随 CaO 加入量的变化曲线

从图 2 中可以看出随着生石灰的加入量增加,水样的 pH 值增高。反应时间也影响 pH 值的变化,反应时间越长,pH 值升高的相对较慢。在此基础上,为降低 pH 值以及找到最佳的投药量,进行了第二轮实验。实验结果如表 1、图 3、图 4。

Table 1. The defluoridation effects of quicklime

表 1 生石灰除氟效果

编号	水样体积(ml)	投加药品	药品投加量(g)	搅拌时间(min)	静置时间(min)	F ⁻ (mg/l)	PH
0	500	-	-	-	-	2.4	7.78
9	500	粉末生石灰	1.2	30	20	1.20	12.86
10	500	粉末生石灰	1.5	30	20	0.92	12.96
11	500	粉末生石灰	2.0	30	20	0.74	12.97
12	500	粉末生石灰	2.5	30	20	0.92	13.17

(注: 0 水样是未经处理的原水样)

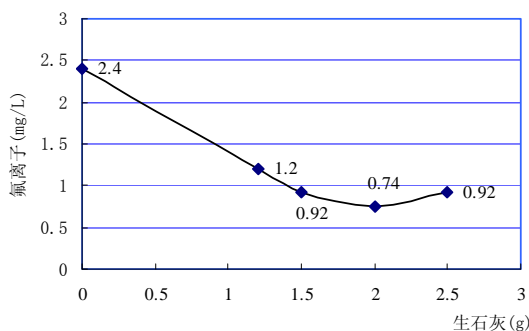


Fig.3 The influences of different CaO adding value on fluorine removal

图 3. 不同 CaO 加入量对除氟效果的影响

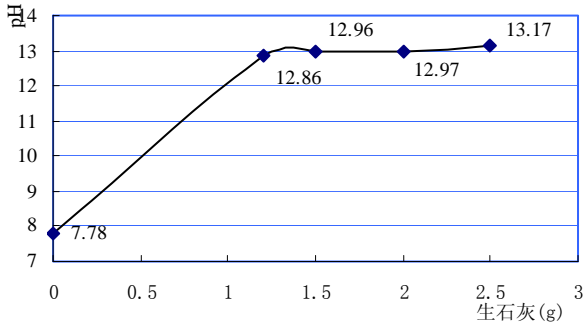
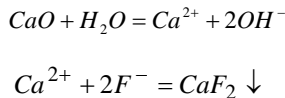


Fig.4 The influences of different CaO adding value on the pH
图4 不同 CaO 加入量对 pH 值的影响

从表 1、图 3、图 4 和具体的实验过程中发现：随着投加生石灰量的逐级增加时，氟离子的出现先降低后升高，处理后的水样呈碱性。此过程的反应机理如下：



造成投加量增加除氟量降低的原因主要是水样的强碱性影响氟离子的测量。在碱性较强的条件下氟化物会解离出 F⁻，使水样中的 F⁻ 测定值增大。因此要对水样的 pH 值进行调节，使其尽量处在中性左右，这样不仅可使处理后水的 pH 值达到饮用水的标准，还可以防止形成的氟化物重新电离出 F⁻，可以进一步提高除氟效率。

为了达到上述目的，选择继续 KH₂PO₄。将上述水样澄清 20min 后，加入适量 KH₂PO₄，重新搅拌、静置、测定，结果见表 2。

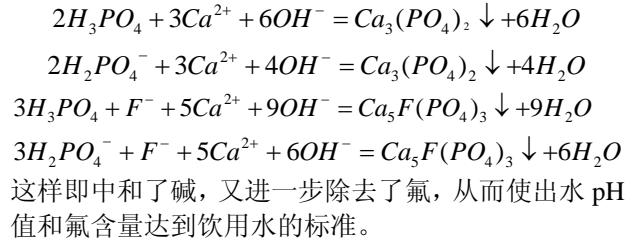
Table 2. The defluoridation effects of CaO+ KH₂PO₄
表 2 CaO+ KH₂PO₄ 除氟效果

编号	水样体积 (ml)	投加药品	投加量 (g)	搅拌时间 (min)	静置时间 (min)	F ⁻ (mg/l)	pH	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
0	500	-	-	-	-	2.4	7.78	141.8	437.8	32.06
9	500	KH ₂ PO ₄	2.5	10	10	0.40	6.58	156.2	255.13	12.83
10	500	KH ₂ PO ₄	2.5	10	10	0.18	6.70	149.1	273.24	14.40
11	500	KH ₂ PO ₄	2.5	10	10	0.08	7.26	152.4	290.52	24.04
12	500	KH ₂ PO ₄	2.5	10	10	<0.01	7.22	141.8	244.43	24.04

(注：0 水样是未经处理的原水样)

从表 2 中可以看出 Cl⁻ 的浓度基本没变化，F⁻ 在原有的基础上又减少了一部分。主要原因是加入 KH₂PO₄ 后，其中游离的 H₃PO₄ 和水溶性的 KH₂PO₄ 中和过量的碱，

形成 Ca₃(PO₄)₂ 沉淀。在有 F⁻ 存在的条件下，可形成相对于 CaF₂ 溶解度更小的氟磷酸钙 (Ca₅F(PO₄)₃) 沉淀：



这样即中和了碱，又进一步除去了氟，从而使出水 pH 值和氟含量达到饮用水的标准。同时水中的 SO₄²⁻ 与 Ca²⁺ 也明显减少 (见图 5、图 6)。SO₄²⁻ 的减少主要是与加入的生石灰反应生成 CaSO₄ 沉淀物：

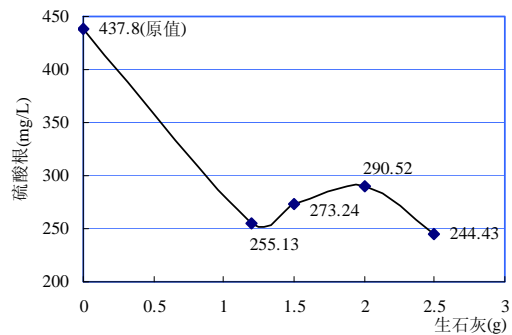
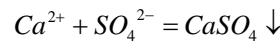
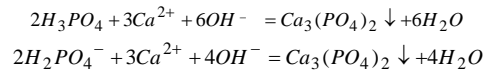


Fig.5 Effect of CaO dose on SO₄²⁻ concentration in treated water
图5 不同 CaO 加入量对 SO₄²⁻ 的影响

Ca²⁺ 的减少主要是后续加入的 KH₂PO₄ 与其反应生成磷酸钙沉淀而得以降低：



在实验的过程中需要采取搅拌措施，因为药剂与水样的接触时间是保证除氟效果的基本因素。在常温条件下，水中氟离子与生石灰反应生成的 CaF₂ 反应缓慢，并随着 F⁻ 浓度不断降低，反应速度递减。必须采取措施加强反应(即搅拌)，才能使氟离子的去除效率达到较为理想的效果。

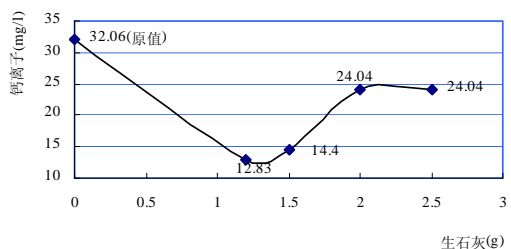


Fig.6 The Ca²⁺ effects for adding KH₂PO₄ of 2.5g

图 6 加入 2.5 克 KH₂PO₄ 对 Ca²⁺含量的影响

CaF₂ 沉淀过程是缓慢的,在经过 40min 的沉淀后,水样中仍大量存在悬浮的 CaF₂。当加入 KH₂PO₄ 后,加快了 CaF₂ 的沉淀速率,使悬浮的 CaF₂ 快速沉淀,原来浑浊的水样变澄清。其主要原因如下:生成 CaF₂ 的反应是缓慢的,大部分生成直径为 0.2μm 以下的胶体离子,不易生成粗粒晶体,对固液分离带来较大困难,致使水中残留的 Ca²⁺和 F 浓度升高。加入 KH₂PO₄ 后,由于它对 CaF₂ 胶体粒子的絮凝作用,加快了它的沉淀速率及其沉淀效果,从而加速了处理水的澄清。

从上述过程可以得出:KH₂PO₄ 在石灰法除氟中有着关键的作用——除氟、降钙、加速澄清、调节碱度。它与石灰相结合可达到良好的除氟效果。

4 结论

①生石灰(CaO)的除氟效果明显,对于 500mL 质量浓度为 2.4mg/L 的原水,投加 1.5g 便可使中的氟质量浓度降至 0.86 mg/L 低于《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 1.0mg/L。随着生石加入量的增加,溶液中氟含量明显减小,当生石灰加入量为 4g 时,氟质量浓度降至 0.18mg/L 以下。

②随着生石灰(CaO)加入量的增加,溶液的 pH 值也在增加,致使原来沉淀的 F⁻重新解析出来,F⁻去除率降低。

③KH₂PO₄ 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。KH₂PO₄ 中的 PO₄³⁻ 可以和 Ca²⁺ 作用生成微溶的 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。

④联合采用 CaO+KH₂PO₄ 不仅有良好的除氟效果,还可以有效控制 Ca²⁺、SO₄²⁻和 pH 值的升高,加快沉淀,减小沉淀时间。对于 500 mL 氟质量浓度为 2.4 mg/L 的原水,当 CaO/KH₂PO₄ 的投加量为 1.2g/2.5g 时,处理后氟含量、pH 值、SO₄²⁻、Ca²⁺均在饮用水质量标准之内,为最佳的药量配比。即针对氟质量浓度为 2.4 mg/L 的地下水,每吨水最佳投药量为:CaO/KH₂PO₄=2.4 kg/5.0 kg。

References (参考文献)

- [1] ZHOU Hong-xing et al. Study on the Processing of Rural Water with High Fluoride Content[J], *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009,37(23),11110-11111,11141 (Ch). 周红星, 赵金秀, 李军, 农村高氟水处理研究[J], *安徽农业科学*, 2009, 37(23), 11110-11111,11141.
- [2] Cheng Xiao-wei, Zhong Ying, Wang Jing, et al. Studies on modification and structural ultra-stabilization of natural STI zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 83:233-243.
- [3] Anil Kumar Misra, Ajai Mishra. Study of quaternary aquifers in Ganga Plain, India: focus on groundwater salinity, fluoride and fluorosis [J]. *J Hazard Mater*, 2006(10):1-11.
- [4] Dai S, Li W, Tang Y, et al. The sources, pathway, and preventive measures for fluorosis in Zhijin County, Guizhou, China [J]. *Applied Geochemistry* (2007), doi: 10.1016/j.apgeochem.2007-02-11.
- [5] Chauhan V S, Dwivedi P K, Iyengar L. Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units[J]. *J Hazard Mater*, 2007, B139: 103-107.
- [6] Ghorai Subhashini, Pant K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005,42: 265-271.
- [7] Maheshwari Meenakshi R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. *J Hazard Mater*, 2006, B137:456-463.
- [8] Kresten Egeblad, Marina Kust va, Soren Kegnae Klitgaard, et al. Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007,101:214-223.