文章编号:1672-3031(2014)04-0376-04

河北省清河县高氟地下水处理的试验研究

邬晓梅[1,2], 胡 孟[1,2], 李晓琴[1,2], 宋卫坤[1,2]
(1. 中国水利水电科学研究院 水利研究所, 北京 100048; 2. 国家节水灌溉北京工程技术研究中心, 北京 100048)

摘要: 针对河北省清河县高氟地下水的高pH值(8.3)、高氟浓度(3.6 mg/L)的水质特点, 以新型高效Fe-Al-Ce除氟吸附剂为核心, 设计了含预处理、活性炭吸附和超滤单元的小型吸附装置用于家庭终端高氟水的处理。在清河高氟原水现场, 对不同空间流速(*SV*)和不同运行方式条件下的Fe-Al-Ce吸附剂除氟性能和装置出水安全性进行了研究评价。结果表明, 在 *SV*=1 h^{-1}条件下, 装置运行效果良好, Fe-Al-Ce吸附剂除氟穿透吸附容量为活性氧化铝的3倍以上, 装置出水的金属浓度符合标准要求, 超滤单元对微生物有截留作用, 但其微生物安全性还需进一步提高。

关键词: 小型装置; 高氟地下水; 吸附; 除氟
中图分类号: R123.6, TU991.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.13244/j.cnki.jiwhr.2014.04.007

1 研究背景

氟是人体必需的微量元素, 对人体的牙齿和骨骼形成, 钙、磷代谢以及体内酶系统具有重要的生理作用。但氟化物摄入过量时, 会对人体产生危害, 长期饮用高氟水, 可引起慢性中毒, 导致氟斑牙和氟骨症, 严重的会丧失劳动能力和失去生活自理能力[1]。《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定对于供水规模大于 1 000 m^3/d 的集中供水的氟浓度不得超过1.0 mg/L, 对于农村小型集中式供水和分散式供水的氟标准为 1.2 mg/L。

我国高氟水分布广泛, 影响人口众多。其中河北省的高氟水问题较为突出, 如邢台市清河县目前唯一可靠的生活饮用水水源是深层地下水, 而其全县范围内的深层地下水均为高氟水, 亟需采取适宜的处理措施。

吸附法以其投资运行成本低、装置简便、操作方便等优点, 被认为是适宜农村的除氟方法[2-3]。但传统的吸附材料活性氧化铝、活化沸石等由于吸附容量较低、适用pH偏酸性等问题[3-4], 在实际工程应用中还存在再生周期短、出水偏酸性等问题, 导致出水水质不合格, 不能充分发挥除氟工程效用。Wu等[5-6]研制的新型高效除氟吸附材料Fe-Al-Ce复合氧化物以其较宽的pH适用范围和较高的除氟吸附容量, 较活性氧化铝等传统吸附材料在实际高氟水处理中更有优势。

对于不能进行集中供水的偏远地区或分散住户, 实行分质供水, 仅处理农村家庭直接饮用和做饭用的饮水部分、减少不必要的大量生活杂用水的除氟处理, 开发简单易行、经济有效的小型家用吸附除氟装置更能满足实际需要, 在农村地区应具有更好的应用前景。

因此, 本文以新型高效除氟材料Fe-Al-Ce复合氧化物吸附剂(以下简称Fe-Al-Ce吸附剂)为核心, 设计了含预处理、活性炭吸附和超滤单元的小型家庭终端吸附装置用于清河高氟地下水的处理。

收稿日期: 2014-08-12
基金项目: "十二五"国家科技计划项目(2012BAJ25B08); 中国水利水电科学研究院重点科研专项(节集1347)
作者简介: 邬晓梅(1975-), 女, 新疆伊犁人, 博士, 高级工程师, 主要从事农村饮水安全技术研究。E-mail: wuxm@iwhr.com

2　材料与方法

2.1　材料　Fe-Al-Ce吸附剂由中国科学院生态环境研究中心制备完成[6]。活性氧化铝颗粒吸附剂来自山东氧化铝厂，吸附前经由3％硫酸铝活化处理。硫酸铝等所有使用的试剂均为分析纯。

2.2　清河高氟地下水水样采集与水质分析　选取清河县城某小区为取样点，采样时，水样充满1 000 mL的聚四氟乙烯瓶。在采样现场对水样的pH值、总溶解性固体含量、电导率和水温进行了测量。pH值和水温测量用的是HM-14P型pH计，总溶解性固体含量和电导率测定使用CO150型电导率计。其余指标均在实验室测定，其中氟离子由IM－40S型氟离子选择电极分析得到，Fe、Mn、Cu、Zn、K、Na、Al、Ca、Mg和P等由Model 9000型ICP-AES测定，SO_4^{2-}和Cl^-由ICS-200型离子色谱仪测定，TOC(总有机炭)由TOC-V CPH型总有机炭分析仪测定，菌落总数采用3M菌落总数测试片测定。

2.3　小型除氟装置研发　研发的小型除氟装置引入前处理单元，后置了活性炭吸附和超滤单元，适合农村及家用特点和需求，用于家庭终端处理。其中前处理单元采用PP棉过滤，用于悬浮颗粒物等的过滤去除，后置的活性炭过滤可去除水中异色异味和有机物等并可改善口感，最后的超滤单元用于水中微生物的去除。工艺流程如图1所示。



图1　小型家庭终端除氟装置工艺流程图

其中PP棉滤芯平均孔径为5 μm；颗粒活性炭滤芯，采用椰壳活性炭为原料；超滤膜为中空纤维超滤膜；装填的Fe-Al-Ce颗粒吸附剂为3L，堆密度为0.516 g/mL；活性氧化铝装填量为3 L，堆密度为0.757 g/mL。装置示意如图2所示。

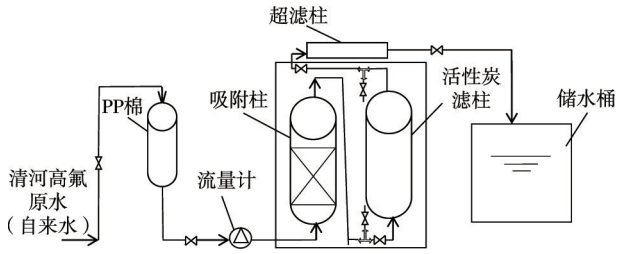


图2　小型家庭终端除氟装置示意图

2.4　除氟效果评价实验　为优化吸附除氟装置的工艺参数，在清河县高氟原水现场，进行了不同运行方式和不同空间流速(space velocity，SV)条件下的除氟性能和出水安全性的评价研究，并同时与经过硫酸铝活化的活性氧化铝除氟性能进行对比。

(1)不同*SV*：清河现场高氟原水为装置进水，设定*SV*分别为1 h^{-1}和0.5 h^{-1}。吸附运行过程中，一定时间间隔(即不同床体积(bed volume，BV))取样测定出水F^-、Al、Fe、Ce，在处理水量为60 BV时，分别取原水、超滤前出水和超滤后出水水样分析菌落总数。

(2)不同运行方式：分为连续运行和间歇运行。间歇运行是每天运行16 h，间歇8 h后继续运行。*SV*设定为1 h^{-1}，吸附运行过程中，一定时间间隔取样测定出水F^-。

3　结果与讨论

3.1　清河高氟原水水质特征　表1是清河县高氟原水现场水质特征。从表1可以看出，清河县的地下水中氟浓度为3.6 mg/L，严重超标，亟需采取必要的处理措施。

表1　清河高氟原水现场水质特征

水质指标	数值	水质指标	数值	水质指标	数值
F^-/(mg/L)	3.6	Cl^-/(mg/L)	85	Ca/(mg/L)	4.250
pH	8.3	PO_4^{3-}/(mg/L)	<0.2	Mg/(mg/L)	1.435
浊度(NTU)	0.95	K/(mg/L)	0.29	Cu/(mg/L)	0.005
TDS/(mg/L)	545	Fe/(mg/L)	0.12	Zn/(mg/L)	0.003
TOC/(mg/L)	0.34	Al/(mg/L)	0.043	Na/(mg/L)	229
SO_4^{2-}/(mg/L 1)	132	Mn/(mg/L)	0.002		

由表1可知，清河高氟原水的pH偏高，达到8.3。pH值越高，F^-所占总氟比例越高，从而有利于氟离子在地下水中的富集，同时给氟化物的去除带来了不利影响。传统的吸附剂如活性氧化铝、活化沸石等在偏酸性条件下(<6.5)对氟离子吸附性能较好，pH越高，氟的吸附性能越差[4,7]。同样，Fe-Al-Ce吸附剂也受pH的影响，但较活性氧化铝而言，其在较高pH时，仍能保持较好的吸附性能[5]。

3.2　除氟吸附性能评价及工艺运行参数的确定　清河高氟原水条件下，不同*SV*时，吸附装置的除氟运行效果见图3。可以看出，不同*SV*条件下的装置出水氟浓度相差不大，出水氟浓度达到1.0 mg/L时的床体积数(BV)均为440。说明在*SV*较小的情况下，再降低*SV*对Fe-Al-Ce吸附剂(图中标为FAC)的除氟吸附性能并不能提高。因此，确定装置运行的*SV*为1 h^{-1}。经计算，Fe-Al-Ce吸附剂在*SV*=1 h^{-1}条件下，现场运行穿透时(出水氟浓度高于1 mg/L)的吸附容量为3.5 mg/g，为活性氧化铝(图中标为AA)吸附容量0.9 mg/g的3倍以上。

考虑到小型家庭终端除氟装置在实际使用中更多是间歇运行方式，因此对比了连续运行和间歇运行方式的除氟性能。图4是*SV*=1 h^{-1}，不同运行方式下吸附装置的除氟运行效果。从图4可以看出，在220～440 BV区间，间歇运行时装置出水氟浓度明显低于连续运行时，但间歇运行装置出水达到1 mg/L的穿透浓度后，两种运行方式出水氟浓度无明显差异，甚至连续运行较间歇运行除氟效果略有优势。说明两种运行方式在实际应用过程中均适用。

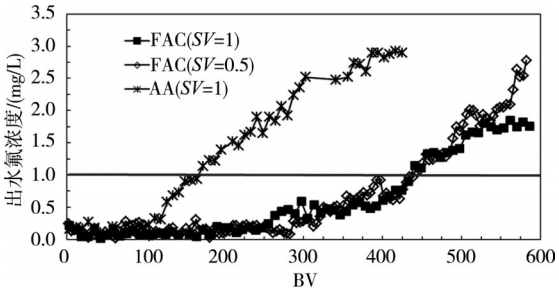


图3　不同SV条件下对装置出水氟浓度的影响

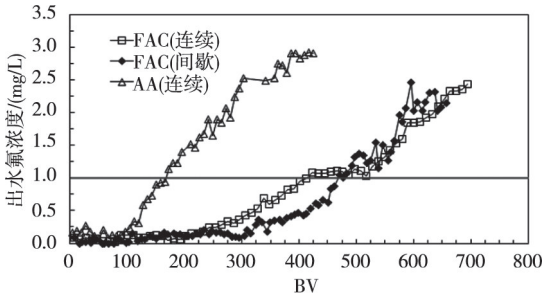


图4　不同运行方式下对装置出水氟浓度的影响

3.3　活性炭吸附对原水水质的改善　活性炭吸附可去除水中异色异味和有机物等并可改善口感。由于原水无异色异味，重点对装置进出水TOC进行了对比分析，结果如表2所示。从表2可以看出，在装置运行初始阶段，出水TOC与原水相差不大，这主要由于Fe-Al-Ce颗粒吸附剂成型时加入的有机黏结剂的微量溶出造成。随着运行时间增长，由吸附剂带来的有机物溶出减少，出水的TOC逐渐降低，处理水量为460 BV时，去除率达到了40 %以上，说明活性炭对水中有机物有较好的吸附效果，对原水水质有一定改善。

表2　除氟装置出水TOC浓度

BV	原水	出水				
		28	150	247	460	655
TOC/(mg/L)	0.34	0.32	0.25	0.25	0.20	0.18
去除率/%	/	6	26	26	41	47

3.4　超滤对微生物的截留去除情况　通过菌落总数指标评价了装置出水的微生物安全性。处理水量60BV时，高氟原水菌落总数为246 CFU/mL，除氟装置超滤单元前出水水样的菌落总数>1 000 CFU/mL，

超滤后出水水样的菌落总数为700 CFU/mL。结果表明，除氟装置组合的超滤单元能对微生物进行一定的截留，但不能完全保障微生物安全，这可能由于超滤膜孔径分布不均或在使用中有膜丝断裂致使过水短路所致[8]。因此在下一步研究中膜的优选是采用超滤保障出水微生物安全的重点，同时可考虑采用加装紫外灯管等方式以实现出水微生物安全。

3.5　装置出水中金属浓度　由于Fe-Al-Ce吸附剂成分为复合金属氧化物，考虑可能会由于吸附材料中金属溶出造成出水不安全，因此对装置出水的金属浓度进行了跟踪分析，结果见表3。从表3可以看出，可能由原材料带来的Fe、Al在装置出水中含量均符合《生活饮用水卫生标准》的规定；Ce的浓度在《生活饮用水卫生标准》中没有规定，除当处理水量150BV时装置出水中Ce的浓度为0.000 4 mg/L外，其他BV条件下均未检出Ce。因此，从装置出水的金属浓度看，其出水的安全性是有保障的。

表3　除氟装置出水金属浓度

BV	金属浓度/(mg/L)		
	Al	Ce	Fe
4.0	0.048	N.D.	0.030
28	0.035	N.D.	0.027
77	0.062	N.D.	0.038
150	0.0141	0.0004	0.117
247	0.0047	N.D.	0.0250
655	0.0266	N.D.	0.0061

4　结论

(1)小型家庭终端除氟装置以新型高效Fe-Al-Ce除氟吸附剂为核心，设计了含预处理和超滤单元，具备良好的运行效果。在清河高氟原水条件下，SV=1 h^{-1}时穿透BV值为440，穿透吸附量约为3.5 mg/g，是同样条件下经3 %硫酸铝活化的活性氧化铝吸附量的3倍以上。(2)装置出水的金属浓度符合《生活饮用水卫生标准》的规定；活性炭吸附对原水水质有一定改善，TOC去除率可达40 %以上；超滤单元对微生物有一定的截留作用，但微生物安全性的提高尚需采取进一步措施。(3)小型家庭终端除氟装置引入了分质供水的环保理念，只处理直接饮用水和做饭用水，避免了集中处理再生废液多、大量生活杂用水也处理的问题，有利于高氟水处理成本的降低，同时装置集成加入了膜过滤和活性炭吸附措施，进一步改善饮用水水质及其口感，经济实用，安装维护方便，具有较好的应用前景。

参　考　文　献：

[1] 刘运起，赵丽军，沈雁峰，等．1991—2005年全国地方性氟中毒监测结果分析[J]．中国地方病学杂志，2006，25：665-669．

[2] 孙瑞刚，李连香，宿立明．不同预处理条件对土壤可溶性氟测定结果的影响研究[J]．中国水利水电科学研究院学报，2013，11(1)：48-52．

[3] Bhatnagar A，Kumar E，Sillanpaa M．Fluoride removal from water by adsorption-A review[J]．Chemical Engineering Journal，2011，171：811-840．

[4] Mohapatra M，Anand S，Mishra B K，et al．Review of fluoride removal from drinking water[J]．J．Environ. Manage．2009，91：67-77．

[5] Lounici H，Addour L，Belhocine D，et al．Study of a new technique for fluoride removal from water[J]．Desalination．1997，114：241-251．

[6] Wu X M，Zhang Y，Dou X M，et al．Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent[J]．Chemosphere，2007，69：1758-1764．

[7] Zhao B，Zhang Y，Dou X M，et al．Granulation of Fe-Al-Ce trimetal hydroxide as a fluoride adsorbent using the extrusion method[J]．Chemical Engineering Journal，2012，185-186：211-218．

[8] Gomez-Hortiguela L，Perez-Pariente J，Garcia R，et al．Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water[J]．Separation and Purification Technology，2013，120：224-229．

（下转第409页）

（上接第 379 页）

Study on the treatment of high fluoride groundwater in Qinghe County, Hebei Province

WU Xiao-mei[1, 2], HU Meng[1, 2], LI Xiao-qin[1, 2], SONG Wei-kun[1, 2]

(1. *Department of Irrigation and drainage, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing* 100048, *China*;
2. *National Center of Efficient Irrigation Engineering and Technology Research-Beijing, Beijing* 100048, *China*)

Abstract: To remove excess fluoride from Qinghe groundwater of Hebei province which is characterized by a high fluoride concentration (3.6 mg/L) and a high pH (8.3), small scale equipment including the pre-treatment, active carbon adsorption and ultra filtration units was applied and the adsorbent was Fe-Al-Ce tri-metal complex oxide with high fluoride adsorption capacity. In the site of Qinghe with high fluoride water, the different space velocity (SV), and operation mode effects on the fluoride removal performances of Fe-Al-Ce adsorbent were studied and the safety of equipment effluent water were evaluated. The results show that the household adsorption equipment has good operation effects. At space velocity of $1h^{-1}$, the breakthrough adsorption amount of the Fe-Al-Ce adsorbent was more than three times the value of active alumina. The metal contents of equipment effluent water met the national drinking water standards. The influent water quality was improved by active carbon adsorption. And the ultra filtration unit was useful for the microorganism retention, but its microorganism safety should be further studied.

Key words: small scale equipment; high fluoride groundwater; adsorption; defluoridation

（责任编辑：王成丽）