

CaO/ KH₂PO₄ 除氟适宜剂量探讨和除氟效果观察

康丛霞, 杨霞, 郑兆余, 许衍磊

山东省莒县疾病预防控制中心 山东 莒县 276500

摘要: **目的**探讨生石灰/磷酸二氢钾 (CaO/ KH₂PO₄)处理氟化物超标水样的适宜用量。并与活性铝除氟法比较, 评价其除氟效果, 分析其应用前景。

方法 取用氟化物含量(1.69mg/L)超标的水样, 用不同剂量的 CaO、KH₂PO₄ 分别或联合处理, 在一定条件下反应一段时间, 检测水质 PH 值、总硬度、氟化物, 综合分析, 找出最佳 CaO/ KH₂PO₄ 使用量。与活性铝除氟法进行比较, 评价 CaO/ KH₂PO₄ 的除氟效果, 分析其应用前景。**结果** 对于氟化物含量为 1.69 mg/L 的 1000ml 原水, 投入 CaO 的量 1g 就可以使原水的氟化物含量 < 1.0 mg/L; KH₂PO₄ 加入量应控制在 3 g 以下; CaO/ KH₂PO₄ 使氟超标水样水质达到生产用水要求的最佳配比为 0.8 g/1.24 g。与活性氧化铝除氟法比较, CaO/ KH₂PO₄ 除氟法处理效果好, 处理成本低。

讨论 CaO/KH₂PO₄ 处理氟化物超标水样的适宜用量为: 1 吨原水加 0.8 Kg/1.24 Kg Cao/ KH₂PO₄。较 CaO/KH₂PO₄ 除氟法较传统活性铝除氟法除氟效果好, 成本低, 适于向基层水厂推广。

关键词: 氟化物超标; 水样; CaO/ KH₂PO₄; 除氟

Study on the proper dose and effect of CaO/ KH₂PO₄ to remove fluorine from water

KANG Cong-Xia, YANG-xia, ZHENG Zhao-Yu, XU Yan-lei

康丛霞 (1974-) 女, 山东莒县人, 汉族 本科 主管技师 主要研究方向为公共卫生检验
Juxian.yang@163.com

氟是人体必需的元素之一,人体缺少氟就会患龋齿病。但人体吸收过多的氟也会引起病变,如骨质疏松,骨膜增生其临床症状表现为身体、躯干、骨节疼痛四肢酸麻。还对人类的遗传、免疫、生殖、心脏、甲状腺、呼吸、认知功能、神经等系统产生影响。对植物而言,氟也不是有益的元素,而是重要的环境污染物之一,氟化物被植物吸收后,能在植物体内转移和积累,通过食物链进入人和动物体内,引起氟中毒。【1】由于现代工业的迅速发展,氟化物的污染越来越明显。为了减少氟化物污染的危害,现对我县某食品企业生产用水氟化物超标治理方法效果进行研究分析。

1 材料与方法

1.1 样品来源:水样来自我县某食品企业生产用水,水样氟化物含量 1.69mg/L, PH7.90,硫酸盐 69.2mg/L, 氯化物 150.6 mg/L, 总硬度 342 mg/L。

1.2 检测依据:水样按照生活饮用水检测标准 GB/T5750.4-2006 GB/T5750.5-2006 进行检测。

1.3 实验仪器:紫外可见分光光度计(TCL-新世纪)PH计(上海雷磁仪器厂)。

1.4 实验原理:利用钙离子和氟化物在溶液中的相互作用生成难溶于水的氟化钙沉淀【2】。处理后的水PH值和总硬度升高, KH_2PO_4 作为缓冲液,调节水的PH值和总硬度, KH_2PO_4 的氢离子能中和水样中的碱性离子,使水样的PH值降低、总硬度和氟化物降低, KH_2PO_4 中的 PO_4^{3-} 和 Ca^{2+} 作用生成微溶于水的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 又可以和F-作用生成溶解度更小的氟磷酸钙【3】。使水质达到生产用水要求。

1.5 实验方法:

1.5.1 加入生石灰 (CaO) 除氟

1.5.1.1 取 5 个 2000ml 的烧杯, 编号 A₁A₂A₃A₄A₅, 在 A₁- A₅ 编号的的烧杯中各加入 1000ml 水样。

1.5.1.2 在 A₁- A₅ 编号的烧杯中分别加入 1g、2g、4g、5g、10g 粉状 Cao, 用磁力搅拌器搅拌 25min, 静置 10min。搅拌静置的水样有白色的絮状沉淀物生成, 水样颜色浑浊, 加入的 CaO 量越多, 水样越浑浊。

1.5.1.3 分别取 A₁- A₅ 编号的水样上清液过滤, 收集滤液 8 00ml 备用。测定滤液 PH 值、用 EDTA 滴定法测定总硬度【4】、氟离子电极测定氟化物【5】。

1.5.2 加入 KH₂PO₄ 调节水样 PH 值

分别取 5 个 1000ml 烧杯, 编号 B₁- B₅, 依次加入原 A₁- A₅ 滤液 600ml, 各加入 3 g KH₂PO₄, 生成乳白色沉淀, 搅拌 10min, 静置 5min。静置后水样呈无色透明。取上清液过滤进行检测。

2 结果

2.1 生石灰的除氟结果

加入 CaO 处理水样, 充分搅拌反应后静置, 检测结果见表 1。随着 CaO 加入量的增大, 水样的氟化物含量逐渐降低, PH 值、总硬度却随之升高。CaO 加入量为 1g、2 g 时, 氟化物含量降至 1 mg/L 以下, PH 值分别为 11.82、12.62, 总硬度分别为 431、1382 mg/L. CaO 加入量为 3g、4 g 时氟化物含量、PH 值变化很小趋于稳定, 总硬度的含量却升至 2057 mg/L。根据以上检测指标的变化情况, 所以 CaO 加入量应控制在 2 g 以下。水样的总硬度、

[在此处键入]

PH 值需要加入 KH_2PO_4 进一步调节。

表 1 生石灰的除氟效果表

编号	试剂	试剂量 (g)	原水量 (ml)	搅拌时间 (min)	静置时间 (min)	PH	总硬度 (mg/L)	氟
A ₀	CaO	-	-	-	-	7.90	342	1.69
A ₁	CaO	1	1000	25	10	11.81	431	0.92
A ₂	CaO	2	1000	25	10	12.62	1382	0.90
A ₃	CaO	3	1000	25	10	12.59	2017	0.88
A ₄	CaO	4	1000	25	10	12.54	2057	0.84
A ₅	CaO	5	1000	25	10	12.57	2139	0.41

2.2 磷酸二氢钾的除氟结果

加入 KH_2PO_4 调节水样，充分搅拌反应后静置。调节后水样总硬度、PH 值、氟化物检测结果见表 2。对于氟化物含量为 1.69 mg/L 的 1000ml 原水， KH_2PO_4 加入 3g，B₁、B₂ 水样氟化物含量分别降至 0.55、0.20 mg/L。PH 值分别为 5.58、6.69，结果偏低。总硬度降至 322、54.9 mg/L。以上结果说明 KH_2PO_4 加入 3g 就超量了。所以 KH_2PO_4 加入量控制在 3 g 以下。

表 2 磷酸二氢钾的除氟效果表

编号	试剂	试剂量 (g)	上清液 (ml)	搅拌时间 (min)	静置时间 (min)	PH	总硬度 (mg/L)	氟
B ₁	KH_2PO_4	3	600	10	5	5.85	322	0.55
B ₂	KH_2PO_4	3	600	10	5	6.69	54.9	0.20
B ₃	KH_2PO_4	3	600	10	5	7.15	43.1	0.18
B ₄	KH_2PO_4	3	600	10	5	7.18	18.0	0.11
B ₅	KH_2PO_4	3	600	10	5	7.33	10.8	<0.1

2.3 CaO/ KH_2PO_4 的配比结果

为了减少 PO_4^{3-} 离子的引入，找到 CaO/ KH_2PO_4 的合适比例，分别配置了如下的加入量:0.8g/1g, 0.8g/1.2g, 1g/1.2g, 1.5 g/1.6g, 1.5 g/2.0g 进一步处
[在此处键入]

理原水样，检测结果见表 3。 根据表 3 的实验数据，经进一步实验得出：1000ml 的原水，加入 CaO/ KH₂PO₄ 量为 0.8 g/1.24 g，处理后的水样氟化物 0.81mg/L、PH 7.01、总硬度 135mg/L、硫酸盐 78.7mg/L、氯化物 44.0 mg/L。水质项目达到生产用水要求：氟化物≤1.0mg/L、PH 6.5-8.5、总硬度≤50mg/L、硫酸盐≤50mg/L、氯化物≤250mg/L【6】。任意降低或加大两种试剂的比例，都会引起 PH 值、总硬度、氟化物的变化，增加了其它离子的引入，所以确定 CaO/ KH₂PO₄ 的比例为 1:1.55。1 吨的原水加入 Cao/ KH₂PO₄ 的量是 0.8 Kg/1.24 Kg。

表 3 CaO/ KH₂PO₄ 的除氟效果表

编号	试剂	试剂量 (g)	原水量 (ml)	搅拌时间 (min)	静置时间 (min)	PH	氟
C ₁	CaO/ KH ₂ PO ₄	0.8/1.0	1000/800	10	5	6.64	0.69
C ₂	CaO/ KH ₂ PO ₄	0.8/1.2	1000/800	10	5	6.56	0.38
C ₃	CaO/ KH ₂ PO ₄	1.2/1.4	1000/800	10	5	7.20	0.18
C ₄	CaO/ KH ₂ PO ₄	1.5 /1.6	1000/800	10	5	7.64	0.24
C ₅	CaO/ KH ₂ PO ₄	1.5 /2.0	1000/800	10	5	7.81	0.15

2.4 与传统除氟方法比较结果

为了比较与传统除氟方法【7】的区别，另取 1000ml 原水样加入 20g 活性氧化铝搅拌 30min，静置 20min 取上清液测定，检测结果见表 4。水样经处理后，硫酸盐含量增加，PH 值显著升高，1 吨原水需要加入 20 Kg 活性铝。

表 4 活性铝除氟效果表

试剂	试剂量 (g)	原水量 (ml)	PH	氟 (mg/L)	总硬度 (mg/L)	氯化物 (mg/L)	硫酸盐
Al ₂ O ₃	20	1000	8.34	0.88	375	102	123.4

3 讨论

[在此处键入]

CaO/ KH_2PO_4 除氟、活性氧化铝除氟都有较好的除氟效果，两种方法都能将高氟水中氟降至小于 1.0 mg/L, 实际操作中采取哪种处理方法，还要综合下面因素考虑：

3.1 处理效果

CaO/ KH_2PO_4 除氟法处理后的水样氟化物 0.81mg/L、PH 7.01、总硬度 135mg/L、硫酸盐 78.7mg/L、氯化物 44.0 mg/L。水质项目达到生产用水要求。处理后产生的沉淀氟化钙可以回收，用于冶金、化工和建材，不产生二次污染。处理后的再生水可循环利用。可用于生产用水、景观用水、灌溉用水等。活性氧化铝除氟法使 Al^{3+} 残留量偏高，铝离子会使人的心脑血管过早硬化，引起中风、偏瘫、大脑痴呆等【8】。水样经处理后，硫酸盐、总硬度含量增加，PH 值显著升高，不能全面改善水质。所以 CaO/ KH_2PO_4 除氟法优于活性氧化铝除氟法。

3.2 处理成本

CaO/ KH_2PO_4 除氟法处理 1 吨的原水加入 CaO / KH_2PO_4 的量是 0.8 Kg/1.24 Kg。CaO 0.4 元/ Kg, KH_2PO_4 34 元/ Kg, 药品成本是 42.48 元。处理过程只需要原水池、搅拌器、沉淀池、过滤器、蓄水池，投资工艺简单，取材简单成本低。活性氧化铝除氟法氧化铝 32 元/ Kg, 1 吨原水需要加入 20 Kg 活性铝，药品成本是 640 元。氧化铝活化预处理，需要在 600℃ 高温灼烧 0.5h【9】，处理过程需要马弗炉、原水池、搅拌器、沉淀池、过滤器、蓄水池。氧化铝使用后需要再生处理，过程复杂，操作困难，处理后除氟能力降低。投入成本比 CaO/ KH_2PO_4 除氟法要高。

传统的活性氧化铝除氟法操作较为复杂，治理成本高。CaO/

KH_2PO_4 除氟法加入试剂量少、治理成本低、取材容易、除氟效果明显。操作简便，适于向基层水厂推广。

参考文献

- [1] 宋红广, 李学斌, 2011 年临沂市河东区地方病氟中毒防治状况[J]. 实用预防医学, 2012, (19) 5: 712-713
- [2] 王明华, 徐瑞钧, 周永秋, 等. 普通化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002, 131-132.
- [3] 苏庆珍, 王丽萍. 饮用水除氟技术及机理[J]. 电力环境保护, 2008, 24 (3) : 39-41
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB/T5750-2006. 4 生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB/T5750-2006. 5 生活饮用水标准检验方法无机非金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [7] 毕根福, 刘焕芳, 吴心蓉, 等阿克苏地区含氟地下水治理方法的分析[J] 环境科学与管理. 2009, 34 (5) : 70-73
- [8] 王红华. 饮用水中铝的来源、危害与防治[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(1): 60-63.
- [9] 时海平, 王东田, 田美玲. 活性氧化铝的制备及除氟性能研究[J]. 苏州科技学院学报. 2010. 23(3) 24

[在此处键入]