

混凝/微滤工艺处理含氟地下水的工程设计与运行

曹井国¹, 顾平¹, 朱高雄², 于俊利²

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市兴源环境技术工程有限公司, 天津 300384)

摘要: 过量的氟摄入会危害人体健康,在饮用高含氟地下水的农村地区较为常见。介绍了采用混凝/微滤法处理含氟地下水的工程设计与运行情况,该工程处理能力为 150 m³/d。当向原水中投加适宜剂量的硫酸铝时,出水氟化物浓度可降至 1.0 mg/L 以下,其他主要指标满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。整个工艺流程简单可靠,运行费用约为 1.01 元/m³,可为模块化膜除氟工艺和装置的推广提供设计、运营等参考。

关键词: 地下水; 除氟; 混凝; 微滤

中图分类号: TU991.41 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2011)06-0079-04

Design and Operation of Fluoride-containing Groudwater Treatment Project by Coagulation/Microfiltration Process

CAO Jing-guo¹, GU Ping¹, ZHU Gao-xiong², YU Jun-li²

(1. School of Environmental Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Spring Environmental Technology and Engineering Co. Ltd., Tianjin 300384, China)

Abstract: Fluorosis is a familiar disease in rural area where people drink groundwater that contains excess fluorine. The design and operation of a project for treatment of fluorine-containing groundwater by coagulation coupled with microfiltration are introduced. The treatment capacity is 150 m³/d. When a proper dosage of aluminum sulfate is added, the concentration of fluorine can be reduced to less than 1.0 mg/L in the treated water, and the other main indexes meet the requirement of *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006). The process flow is simple and reliable, and the operation cost is about 1.01 yuan/m³, which provides a reference in design and operation for modularization of defluorination process and equipment.

Key words: groundwater; defluorination; coagulation; microfiltration

氟是人体不可缺少的微量元素之一,饮用水中含有适量氟对人体有益,但氟化物含量 > 1.5 mg/L 时,会导致氟斑牙、氟骨症,损害内分泌、甲状腺、肝脏及其他人体器官^[1],严重者会引起氟中毒^[2]。据报道^[3],已有 20 多个国家,包括发达国家和发展中国家面临含氟地下水的困扰。氟中毒病是我国普遍

存在的地方病之一,尤其在依赖地下水为饮用水的农村地区更为常见^[4]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定,饮用水中氟化物浓度限值为 1.0 mg/L。

在没有可替代水源的情况下,利用除氟技术解决饮用水的氟化物超标问题是唯一可行的方式。传

基金项目: 天津市科技发展计划项目(06YFGZSH02600)

统的除氟工艺有吸附法、混凝沉淀法、离子交换法、反渗透法和电渗析法等。这些除氟方法都有一定的局限性,例如吸附法所用吸附剂吸附能力低,需要酸化和预处理,其除氟能力随再生次数增加而降低;混凝沉淀法的处理效率较低;树脂再生及最终处置是离子交换法的最大限制因素;反渗透的能耗较高,矿物质被全部去除对人体健康的影响尚需研究;电渗析法的操作复杂,运行费用较高^[5~8]。因此,适宜除氟方法的选择需要根据实际情况确定。

传统的铝盐混凝/沉淀除氟法由于无法截留全部沉淀和絮体,可能导致氟化物及铝离子超标,不能保证出水水质。

采用铝盐混凝/微滤技术处理含氟地下水,经烧杯试验和小试^[6,9]确定相关工艺参数后,设计了处理水量为 150 m³/d 的除氟系统,并考察了该装置的处理效果。

1 原水水质及工艺流程

原水为地下水,取自天津市郊区某县,原水水质见表 1。

表 1 部分原水水质

Tab. 1 Characteristics of raw water

项目	数值
温度/℃	21~25
pH 值	8.21~8.54
氟化物/(mg·L ⁻¹)	2.03~2.52
硫酸盐/(mg·L ⁻¹)	6.39~8.45
浊度/NTU	0.54~2.29
铝、铁、锰/(mg·L ⁻¹)	<0.01
氯化物/(mg·L ⁻¹)	186~221
HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	470~500

设计处理能力为 150 m³/d 的除氟系统的工艺流程见图 1。

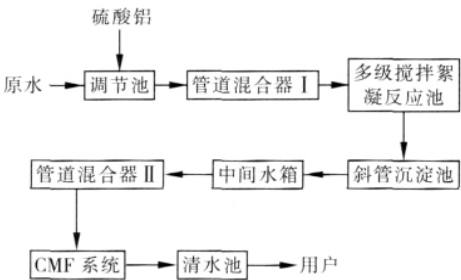


图 1 含氟地下水处理工艺流程

Fig. 1 Process flow of defluoridation for groundwater

整个运行过程由 PLC 自动控制。原水经管道混合器 I 与硫酸铝充分混合,经泵提升至多级搅拌

絮凝反应池,混合液以推流方式通过反应池,池内共设三级梯度搅拌,GT₁ = 26 647,GT₂ = 15 621,GT₃ = 6 748,总的 GT 值为 49 016,充分保证絮凝反应效果;之后混合液进入斜管沉淀池进行沉淀澄清,上清液溢流进入中间水箱,为使反应器结构紧凑,将絮凝反应池、斜管沉淀池和中间水箱合建;澄清液进入连续微滤(CMF)系统之前,在管道混合器 II 中与一定剂量的次氯酸钠充分混合,进行消毒处理,防止微生物在膜表面滋生;经 CMF 系统过滤处理后,产水进入清水池,由供水泵将处理水送入供水管网。

微滤膜孔径为 0.2 μm,被截留的固体物质附着在膜丝外表面,周期性的气水冲洗可将其大部分去除。为防止微滤膜的不可逆污染,定期化学清洗,清洗废液回收统一处置。

2 主要构筑物及设备

主要构筑物及设备见表 2。所有构筑物在施工时,根据现场实际情况进行布置,力求实用并减少占地。

表 2 主要构筑物及设备

Tab. 2 Major constructions and devices

项目	型号规格	数量	备注
调节池	长×宽×高:5 m×4 m×7 m	1 座	地下式,钢混结构
原水泵	流量:8 m ³ /h,扬程:100 kPa	2 台	一用一备;不锈钢材质
加药泵	流量:60 L/h,压力:0.4 MPa	1 台	
加氯泵	流量:12 L/h,压力:0.4 MPa	1 台	
管道混合器	直径×长度: φ90 mm×600 mm	2 个	
絮凝沉淀一体化装置	长×宽×高: 2.7 m×2 m×2.3 m	1 座	反应区 HRT = 27.3 min,表面负荷为 5 m ³ /(m ² ·h)
CMF 装置	分离孔径:0.2 μm, 膜通量:39 L/(m ² ·h)	1 套	聚偏氟乙烯材质
清水池	长×宽×高: 15 m×11 m×7 m	1 座	地下式,钢混结构
设备间	长×宽×高: 8 m×6 m×4.2 m	1 座	砖混结构

3 监测与分析方法

水质监测指标主要有氟化物、硫酸盐、浊度、pH 值、铝、铁和锰等。其中,氟化物、硫酸盐、浊度和 pH 值为常规检测指标,铝、铁和锰为阶段检测指标。氟化物浓度测定采用离子选择电极法^[8],电极为 Sartorius 公司的 PY-I01 型氟离子选择电极;浊度由 HACH-2100P 光电浊度仪测定;硫酸盐浓度测定采

用离子色谱法; 铝浓度测定采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP - AES) 法测定; pH 值由 PP - 25E 型 pH 计测定; 铁和锰测定采用原子火焰吸收法(日立 180 - 80 偏振塞曼原子吸收光谱仪) 。

4 运行情况与处理效果

由于原水中的 HCO_3^- 碱度较高, 若采用浸没式微滤膜, 则需要曝气缓解膜污染, 而吹脱作用会使原水 pH 值升高, 这对氟化物的去除不利。因此该工程膜分离单元采用外压式微滤膜组件, 并设置了单独的沉淀单元, 这与小试略有不同。硫酸铝的投加量需在已有的试验基础上进行适当调整, 以克服相对复杂的水力环境对氟化物去除效果的影响。

工程竣工后, 于 2007 年 9 月 5 日—2007 年 10 月 30 日进行了试运行。

4.1 对氟化物的去除和硫酸盐的变化情况

在确保出水氟化物达标的情况下, 逐渐降低硫酸铝的投加量。运行的第 1 ~ 42 天, 硫酸铝投加量为 180 ~ 215 mg/L, 第 42 ~ 56 天硫酸铝投加量为 148 ~ 160 mg/L, 结果如图 2 所示。

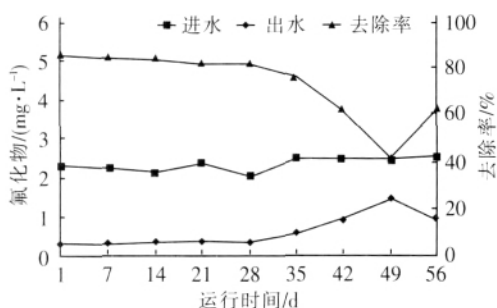


图2 对氟化物的去除情况

Fig. 2 Removal of fluoride

由图 2 可知, 当硫酸铝投加量为从 215 mg/L 降至 180 mg/L 时, 出水氟化物浓度由 0.33 mg/L 上升至 0.93 mg/L, 运行到第 49 天时, 硫酸铝投加量为 148 mg/L, 出水的氟化物浓度为 1.46 mg/L, 不能达标, 之后将硫酸铝投加量提高到 160 mg/L, 出水氟化物浓度可达标(为 0.95 mg/L) 。

试运行期间, 出水硫酸盐浓度为 116 ~ 191 mg/L, 对口感无显著影响。

根据上述结果, 在达标情况下, 去除 1 g 氟化物的硫酸铝最低剂量为 92 g, 这与文献 [4] 中所述 50 g 差异较大, 主要原因是原水 pH 值较高(8.27 ~ 8.53), 且碱度较高(HCO_3^- 含量为 470 ~ 500 mg/L), 具有较强的缓冲能力所致。

4.2 pH 值的变化情况

当硫酸铝投加量为 148 ~ 215 mg/L 时, 出水 pH 值为 7.25 ~ 6.72, 如图 3 所示。

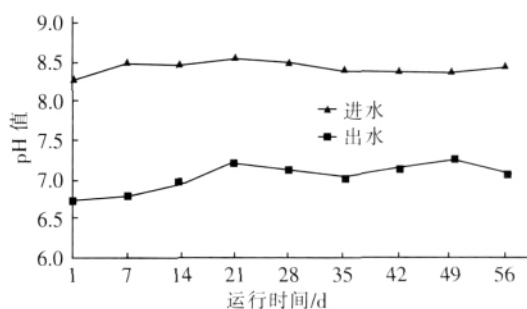


图3 进、出水 pH 值的变化情况

Fig. 3 pH value of treated water and raw water

4.3 浊度及 CMF 膜污染情况

MF 对浊度的去除效果较好, 能够有效截留水中 97% 以上的铝盐沉淀 [4], 使出水清澈透明(见图 4)。由图 4 可知, 出水浊度为 0.12 ~ 0.35 NTU。最高值(0.35 NTU) 出现在运行初期, 之后出水浊度稳定在 0.12 ~ 0.20 NTU 之间, 且随着运行时间的增加, 出水浊度呈下降趋势, 说明滤饼层的形成有助于降低出水浊度。

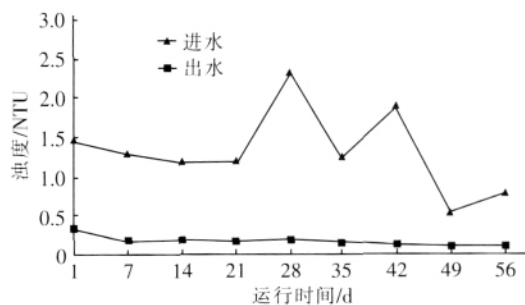


图4 浊度的变化情况

Fig. 4 Turbidity of treated water and raw water

由于自动控制系统采取了变频率恒流量产水设计, 试验期间系统产水量维持在 7.0 ~ 7.3 m³/h 之间。在产水量恒定的同时, 膜组件的过膜压差 TMP 随着运行时间延长逐渐升高, 从系统初期运行时的 14.2 kPa 升高至 56 d 时的 45.7 kPa, 但仍远小于膜厂家推荐的最大过膜压差(150 kPa) 。采用水反洗和气水联合反洗设计, 能够清除膜表面绝大部分滤饼层, 对于缓解膜污染较为有效。

混合液中的悬浮物主要为氢氧化铝胶体。张光辉等 [4] 研究了膜污染和氢氧化铝胶体粒径分布之间的关系, 虽然胶体中粒径在 0.2 ~ 0.4 μm 之间的颗粒仅占 3%, 但该部分颗粒接近膜孔径, 容易在膜

孔内部积累,导致膜污染;粒径 $> 1\ \mu\text{m}$ 的较大颗粒约占 94% 以上,能够被微滤膜截留,浓差极化作用较小时对膜通量没有显著影响。

4.4 对主要金属离子的去除

该工艺能否得到广泛应用,取决于处理水中铝离子及其他金属离子的达标情况。试运行期间,出水铝离子浓度 $\leq 0.12\ \text{mg/L}$,铁离子浓度 $\leq 0.2\ \text{mg/L}$,锰离子浓度 $\leq 0.05\ \text{mg/L}$,均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) (限值分别为 0.2、0.3 和 0.1 mg/L)。铁和锰由硫酸铝药剂中的杂质引入。

该工程自 2007 年 11 月 1 日验收以来,考虑到应用的实际情况,系统每天仅运行 4~5 h,日处理水量远小于设计处理水量,频繁的启停导致部分气动阀门损坏,更换后系统即正常运行,到目前为止,过膜压差仍低于 60 kPa,系统运转正常。

5 经济分析

该工程总投资约为 47.25 万元,其中土建投资约为 15 万元,设备投资约为 32.25 万元,折合吨水投资为 3 150 元,运行成本为 1.01 元/ m^3 (见表 3)。

表 3 运行费用

Tab.3 Estimation of operation cost 元· m^{-3}

项目	费用	备注
动力	0.33	设备总工作容量为 5.56 kW,功率因数为 0.75,电价为 0.5 元/(kW·h)
药剂	0.319	包括:硫酸铝、次氯酸钠和盐酸
福利	0.133	配备兼职人员 1 人,600 元/月
大修	0.10	
膜更换	0.128	膜折旧按照 4 年考虑,MOFVB 型外压式微滤膜组件共 4 支,单价为 7 000 元
合计	1.01	

6 结语

采用混凝/微滤膜法处理含氟地下水,当硫酸铝的投加量 $> 160\ \text{mg/L}$ 时,出水氟化物浓度 $< 1.0\ \text{mg/L}$,其他主要指标均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。该系统结构紧凑,设计合理,基建投资和运行费用较低,运行管理安全可靠、构(建)筑物布局紧凑、自动化程度高,易建成模块化

装置,适合大面积推广。

该工艺的处理效果及能力同时受原水水质、水量及温度的影响,需根据具体情况进行设计。混凝剂用量较大,废渣需要处置,再生利用有待解决,并且需考虑防止二次污染的产生。

参考文献:

[1] Tripathy S S, Bersillon J, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina [J]. Desalination, 2006, 50(3): 310 - 317.

[2] 王滨滨, 郑宝山, 王鸿颖, 等. 我国部分城市和地区居民龋齿与饮用水氟含量的关系研究 [J]. 地球与环境, 2004, 32(3/4): 72 - 76.

[3] Meenakshi R, Maheshwari C. Fluoride in drinking water and its removal [J]. J Hazard Mater, 2006, 137(1): 456 - 463.

[4] Zhang G, Gao Y, Zhang Y, et al. Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR) [J]. Desalination, 2005, 177(1/3): 143 - 155.

[5] Ghorai S, Pant K K. Equilibrium, kinetics and break-through studies for adsorption of fluoride on activated alumina [J]. Sep Purif Technol, 2005, 42(3): 265 - 271.

[6] Hu C Y, Lo S L, Kuan W H. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes [J]. Water Res, 2003, 37(18): 4513 - 4523.

[7] Arora M, Maheshwari R C, Jain S K, et al. Use of membrane technology for potable water production [J]. Desalination, 2004, 170(2): 105 - 112.

[8] 卢建杭, 刘维屏, 郑巍. 铝盐混凝去除氟离子的作用机理探讨 [J]. 环境科学学报, 2000, 20(6): 709 - 713.

[9] 张玲玲, 李晓波, 顾平. 混凝—微滤膜法处理含氟地下水的试验研究 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(17): 50 - 54.

电话:13752721342
E-mail:cjg@tju.edu.cn
收稿日期:2010-08-20