

“原位驱氟”设想的提出

高宗军^{1,2}, 郑秋霞^{1,2*}, 朱喜^{1,2}, 付青^{1,2}, 王世臣^{1,2}

(1. 山东科技大学, 山东青岛 266510; 2. 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东青岛 266510)

摘要 在我国, 地氟病是一种广泛分布的地球化学疾病。研究表明, 发病人群与地下水中氟的分布紧密相关。该研究将以山东省高密市为典型研究区域, 对比现有的除氟降氟方法, 提出“原位驱氟”的设想, 进行室内模拟试验, 并且论证该设想的可行性。

关键词 除氟; 除氟方法; 原位驱氟; 模拟试验

中图分类号 S271 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)18-07750-04

Assumption of “Situ-defluoridation”

GAO Zong-jun et al (Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510)

Abstract In China, endemic fluorosis is a widespread geochemical disease. It was found that the onset of the crowd closely related to the distribution of fluoride in groundwater. Taking Gaomi City, Shandong Province as the typical study area, compared with the existing method of decreasing fluorine, the assumption of situ-defluoridation was put forward, indoor simulation experiments were conducted, and the feasibility of the assumption was proved.

Key words Removal of fluorine; Removal of fluorine method; Situ-defluoridation; Simulation experiment

氟是自然界中普遍存在的一种化学元素, 也是人体所需的微量元素。适量的氟摄入对人体健康是有益处的, 但是长期摄入过量的氟会出现氟中毒的现象。研究资料表明, 地氟病的人群分布与地下水中的氟含量密切相关, 当饮用水中氟浓度大于 1.2 mg/L 时就会出现氟中毒的现象。地氟病属于世界范围内分布较广泛的一种地球化学疾病。在我国, 除上海市外其他的省、市、自治区、直辖市均有分布, 对人们生产、生活有着很大的影响^[1]。

山东省高密市高氟地下水分布区是典型的饮水型高氟病区, 位于胶莱盆地腹地, 地势较平坦。地下水中高氟主要来源于当地白垩系中上部的火山熔岩、火山碎屑岩的风化。这些岩石的氟含量达 440~1 105 mg/kg。形成的动力学机制是地下水径流滞缓、埋藏较浅、常年以垂向蒸发排泄为主, 是浅层径流蒸发浓缩碱化型成因类型的高氟地下水^[2]。笔者将以高密为研究区域, 探索除氟方法, 提出“原位驱氟”设想, 通过试验模拟为其提供理论依据。

1 目前国内外的除氟方法

目前国内外降氟的方法多种多样, 但主要分为沉淀法、吸附法、离子交换法、电化学法、反渗透法和渗析法^[1-13] (表 1) 六大类。

2 除氟方法的探究

寻找和改饮含氟量适中的新水源是氟病防治过程中最为理想、最为经济的途径。寻找新水源有 3 种途径^[3]: ①打防氟深井; ②选择适于饮用的地表水作水源; ③利用雨雪作水源。由于我国高氟区分布范围广, 许多地区没有可供利用、开采的低氟含水层, 而引地表水工程费用巨大, 甚至无水可引。所以, 采用人工降氟是另一途径。

目前高密地区对地氟病采取的措施主要是改水, 除氟方法尚不完善。氟对人体影响的途径主要是通过饮食。改换自来水后地氟病虽然有所好转, 但是地下水中的氟含量尚未降低。农作物的灌溉依然使用当地水源, 使得农作物中氟含量富集且最终进入人的体内。改水固然重要, 除氟才是根本。

表 1 除氟、降氟方法对比

分类	类别	除氟介质	除氟机理	优缺点
沉淀法	化学沉淀法	钙盐	钙盐与水中的氟离子形成沉淀来除氟, 一般选用石灰, 将石灰投入含氟水中, 使其生成氟化物沉淀, 然后采用过滤或沉降等方法, 使沉淀物与水分离, 达到除氟目的	操作简单, 处理成本低廉; 除氟效果受氟化钙的溶解度限制, 且产生的污泥量大, 污泥中的氟由于含水率高而难以回收利用, 而且此法一次处理后水中残氟不能达到饮用水的标准, 因此只能作饮用水除氟的预处理, 一般主要用于含氟较高的工业水处理
	混凝沉淀法	主要为铝盐, 其次还有铝盐类, 其次还有石灰、氧化镁、磷灰石等	当混凝剂溶于水时, 会迅速水解, 在水中形成带正电的胶粒来吸附水中的氟离子, 使胶粒相互接近并聚集为较大的絮状物沉淀, 从而去除水中氟离子	铝盐法中硫酸铝法随着 pH、总碱度下降, SO_4^{2-} 、 Al^{3+} 超过饮用水标准; 三氧化铝法铝、氯残留量较高, 地下水中 Cl^- 含量较高的地区不适用; 碱式氧化铝法除氟效果稳定, 用量较少, Cl^- 残留少, 无需调整 pH, 使用范围广, 缺点是成本高, 费用高, 不适合大范围应用; 氧化铝法 Al^{3+} 残留量高, Cl^- 含量有额外增加, 其他成本变化不大, 优点是成本低, 操作简单, 宜于大范围推广应用。石灰石法用 CaCO_3 为混凝剂来沉淀 CaF_2 , 适用于高浓度氟含量的污水处理, 缺点是需要通入 CO_2 , 增加了操作的难度。氧化镁法缺点是只适用于 2.5~3.0 mg/L 的低氟水

接下表

基金项目 中国地质调查局资助项目。

作者简介 高宗军(1964-), 男, 山东泰安人, 教授, 博士, 博士生导师, 从事水工环地质方面的研究。* 通讯作者, 硕士研究生, 专业: 地质工程, E-mail: zqx1988920@126.com。

收稿日期 2013-05-07

续表 1

分类	类别	除氟介质	除氟机理	优缺点
吸附法	活性氧化铝法	活性氧化铝	吸附剂是一种多孔性物质。它使水中氟离子吸附在固体表面,以达到除氟的目的	脱氟效果好,容量稳定,高氟水中含氟量为 10 mg/L 以下时,可以处理至含氟量低于 1 mg/L。若氟浓度过高,则处理效果急剧下降
	沸石吸附法	含水的碱或碱土金属的铝硅酸盐矿物	活化后的沸石能更好地吸附铝盐及其水解产物,成为铝盐的良好载体,可用来有效地吸附与交换水中的氟离子,并可再生重复使用	其耐磨性大且再生方法简单,不需使用酸、碱类溶液,是一种新型的除氟材料;缺点是活化沸石粒径、投加量、水中氟离子浓度、pH 及吸附时间等对活化沸石的除氟容量均有一定影响
	骨炭法	羟基磷酸钙	水中硬度和 Cl ⁻ 的存在和温度的提高有利于增加骨炭的除氟效率	骨炭除氟法的严重缺陷在于:①吸附容量过低;②再生剂消耗量大;③再生时间过长;④再生工艺复杂或衰减较快
离子交换法	氨基磷酸树脂、聚酰胺树脂等	主要采用离子交换树脂、磺化烟煤、锯屑等,利用离子交换作用达到除氟的目的,吸附饱和后可用再生剂再生、反复使用	阴离子交换树脂对氟的选择吸附交换能力较低,一般交换容量在 1 g 氟/1 kg 树脂左右。由于阴离子交换树脂对氟缺乏很好的选择性,不易控制使用量,并且处理后再生费用较大。此外,在离子交换树脂去除氟的同时,除掉了水中的矿物质,引入了胶类物质	
电化学法	电渗析法	离子交换膜	在直流电场作用下,使带负电的氟离子和带正电的离子分别通过阴、阳离子交换膜向阳极和阴极方向迁移,通过选择透过性离子交换膜得到分离,使水中的一部分离子迁移到另一部分水中,水的含盐量降低,氟化物含量也相应降低	电渗析除氟效果良好,不用投加药剂,在除氟的同时可以降低高氟水的总盐含量。这是其他除氟方法难以做到的。电渗析除盐率一般可达到 90%,除氟率可达到 60%~80%。其优点是技术已比较成熟,具有工艺简单、除盐率高、成本低、操作方便、不污染环境等,但需要对水进行预处理。缺点是设备投资大,处理费用较高,因此对氟的去除应用要受到限制
	电凝聚法		电凝聚法除氟是一种电解方法,采用铝板作为电极,通直流电后铝板电解得到铝离子,在水解过程和缩聚过程中形成不同形态氢氧化物的中间产物,作为吸附介质,强烈吸附氟离子和氟络合物,从而达到除氟的目的	优点是铝剂用量少、泥渣量少、出水的剩余铝剂量少,减少了处理后水中含有溶解铝引起人们对健康的担心,并且设备简单、操作容易、运行稳定、可连续制水、易于实现自动控制
	电吸附法		电吸附是一种不涉及电子得失的非法拉第过程,所需电流仅用于给电吸附电极/溶液界面的双电层充电,因此电吸附本质是一个低电耗的过程	优点是减少化学再生或热再生可能产生的二次污染,彻底去除污染物能耗低、操作简单,缺点是在技术方面与电渗析法一样仍然存在提高除氟效率和阻止电极结垢等问题,处理费用较高
	膜技术处理含氟水	电渗析法	通过膜的选择控制各种 pH 下的氟浓度,同时使化学添加剂的浓度在人体健康接受范围内	氟去除效率高,为悬浮物、无机污染物、微生物等提供了有效屏障;确保持续水质量;不需要添加化学物质;可工作的 pH 范围广;膜的生命有效期长,再生或替代的频率不高
	Donnan 渗析法	Donnan 渗析技术是一个膜平衡过程,是利用离子交换膜的选择性而使 2 种反离子进行相互扩散而达到分离的目的	Donnan 渗析反应动力要慢,但是具有其优势,如经济性、节省能源、技术简单等	
	反渗透法	反渗透膜	原理是在高于溶液渗透的压力作用下,借助只允许水透过的而不通过其他物质的半透膜的选择截留作用将溶液中的物质分离	可有效地除去饮水中的盐、胶体、有机物、细菌、微生物等杂质,不存在二次污染,分离效率高,节能,易于自动控制,适宜于苦咸高氟水地区的饮用水除氟;缺点是预处理复杂,技术要求严格,耗资大,该方法的推广有一定限制

前人除氟的方法多种多样,但大多具有局限性。许多除氟方法费用高、工序复杂,除氟效果也不够理想。从“压盐”治理盐碱地的方法中得到的启示以及在高密地区野外调查取样时发现,降雨后地下水中的氟离子浓度明显降低。通过室内试验模拟,结合该区域内高氟地下水的成因及其富集模式提出了“原位驱氟”的设想。

3 “原位驱氟”试验模拟

3.1 试验目的 选用箱式淋滤槽做“原位驱氟”试验,求证土壤中的氟能否在流水作用下持续降低。

3.2 试验器材

3.2.1 长槽型淋滤蒸发装置。长 4.60 m,宽 0.30 m,高 1.20 m,正面用有机玻璃,背面设有取样管、水头观测装置,两侧底部可排水,如图 1。

3.2.2 雷磁 PHB-4 型便携式 pH 计,HACH HQd portable Meter(HQ 40d)。氟电极 1 支,氟化物量程为 0~100.0 mg/L。

3.3 试验原理 在槽内装入高氟区土壤,顶部持续加入无

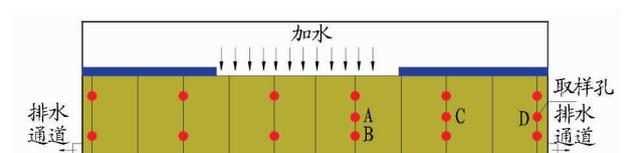


图 1 原位驱氟试验模拟图

氟水(自来水代替),在槽底部两侧开通 2 个排水通道使槽内的水持续流出,将槽内高氟区土壤中的氟元素逐渐随水流流出,最终降低土壤中的氟元素。

3.4 试验过程 在顶部持续加水,选取一系列取样孔,每天同一时间用氟电极检测取样孔所取水样中的氟元素含量,观测氟含量的变化情况。若氟元素逐渐降低,则说明原位驱氟试验是可以施行的。

3.5 试验结果 由表 2 可知,试验结果较理想。在开始阶段,3 个取样孔的水样氟含量一直处于较高的水平,并且上下波动比较明显。可能原因是,开始加水淋滤,动态不稳定,处

于一个缓冲的阶段;随着时间的延长,逐渐进入稳定阶段,可以观察到氟含量有下降的趋势,尤其以 A、C 观察点最为明显(图 2)。对所有取样孔中的水样进行 pH 测定,A、B、C、D 水样 pH 分别为 7.36、7.26、7.51、7.52 可以排除酸性环境对氟含量影响的可能性。

表 2 “原位驱氟”试验数据

日期	A	C	D
11-05	3.37	2.93	2.55
11-06	2.38	3.57	2.45
11-07	3.21	3.85	2.19
11-08	3.51	3.94	2.65
11-09	2.66	3.67	2.49
11-10	2.53	3.48	2.47
11-11	3.05	3.42	2.86
11-12	3.01	3.42	2.94
11-13	3.19	3.66	3.02
11-14	3.05	3.44	2.83
11-15	3.14	3.17	2.86
11-16	3.00	3.42	2.80
11-17	2.93	3.00	2.76
11-19	2.82	2.92	2.51
11-20	3.05	2.83	2.57
11-22	2.82	2.84	2.54
11-25	2.96	2.82	2.58
11-28	2.90	2.73	-
12-01	2.63	2.80	-
12-04	2.50	2.69	-
12-07	2.44	2.71	-

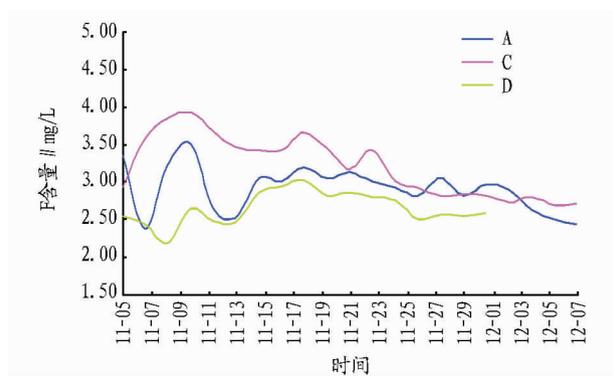


图 2 氟含量变化趋势

为了加快水的流通,在淋滤槽的底部又多加开了几个排水孔,使得水的排泄更加迅速,上部用自来水代替纯净水持续不断进行淋滤(自来水氟含量为 0.2 mg/L)。从淋滤的趋势来看,要想使得土中的氟含量明显降低,将需要相当长的一段时间。由于土中黏粒含量高,淋滤水不能够快速地经过 1 m 后的土层从底部流出。要想得到理想的数据,需要长时间的不断监测。由此可知,土壤中的氟可以在流水作用下持续降低,但是需要一定长的时间。

4 “原位驱氟”设想

试验表明,氟在持续淋滤作用下氟含量有所减小,假设时间足够长,淋滤水量足够多,土壤中的氟含量将会降到一个较低值,但由于氟可在水、土壤中相互转化存在,氟含量永

远不可能降低到 0。室内模拟试验为假设的提出提供了有力的理论依据。借鉴盐碱地去碱的办法,采用深沟排水来除去水中的氟,可能是未来高氟地下水区除氟降氟的有效方法。我们暂时称之为“原位驱氟”方法。这是因为不经过移除含水介质,又不需要把高氟地下水人工提取出来进行人工降氟。

设想的具体除氟方法为:挖一深 1.5 m 以上的深沟,降水进入地块中后,经淋滤作用将土中的氟溶入水中,最后流入地块间的深沟中(图 3)。

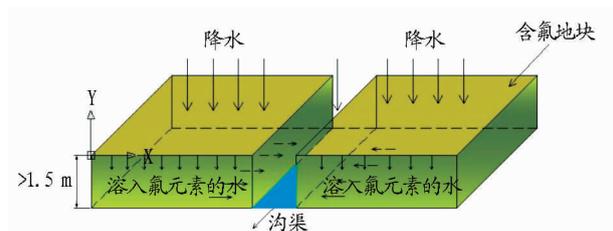


图 3 “原位驱氟”方法示意图

该方法要求保证沟渠内的水排泄迅速,因而只适于高氟地下水浅埋藏区域。只有高氟水不断地被排泄掉,才能使得地下水顺畅地得到低氟降水的再补给,然后土体中的水又被迅速地排泄,如此往复,高氟地下水中的氟才会越来越低,进而变成低氟地下水。同时,该方法会使得地下水位即使在降水过后也不会太高,就减小了地下水的蒸发浓缩作用。这也从另一方面削弱了聚氟的条件。

与以往的除氟方法相比,该方法无需除氟介质,除氟机理简单,除氟的环境条件要求简单,且野外操作简便,经济节能,有利于大范围的推广应用。

5 “原位驱氟”方法的野外踏勘

由图 4 可知,高密市高氟区的地下水氟含量大致呈现逐渐降低的趋势。

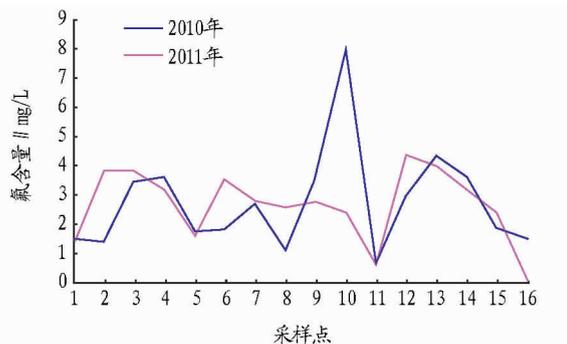


图 4 2010 年与 2011 年相同点氟含量对比

据实地调查,当地田间有许多深挖的沟渠,降雨后可储存一定量的水。沟深一般都在 1 m 以上,较深的有 2 m 左右(图 5)。据现场观测,推断渠内水大部分是降水进入沟渠两侧地块中后逐渐流入渠内的,渠内的水在流通条件好的情况下最终可以汇入胶莱河等大型河流。地块中的氟离子也会在此过程中随水排入河中。这应该是近几年地下水中氟含量有所降低的原因之一。由此可见,“原位驱氟”法是可行的。调查中同时发现,当地村民有取沟渠内的水灌溉的现象。这无疑将排出的氟又加入到了地块之中,形成了一个局



图5 田间深沟

部“循环”。这对高氟区除氟十分不利。因此,必须杜绝就地取沟内水灌溉的做法,并将所有沟渠尽量连通到较大的河流如五龙河、胶莱河中。这种除氟方法才能有效地完成除氟。

6 结论

目前,国内外常用的除氟方法有沉淀法、吸附法、离子交换法、电化学法、反渗透法和渗析法 6 大类。它们各自有优缺点。多数高氟区通常采用“异地引水”的改水方法来解决高氟地下水引起的地方性氟中毒问题。室内模拟淋滤试验表明,土壤中的氟含量可以在水流的持续淋滤作用下逐渐降低,但不会降为 0,同时要求有足够的水量和足够长的淋滤时间。

“原位驱氟”指挖掘深沟排除水中的氟,不需要移除含水

介质,也不需要人工降低水中氟含量。该方法经济环保,简单可行,可能是未来高氟地下水区除氟、降氟的有效方法。该方法必须保证沟渠内的水排泄迅速,使得含氟水尽快排入河流中,如此不断进行,土中的氟含量将越来越低。这种方法使得地下水位即使在降水过后也不会太高,降低了地下水的蒸发浓缩作用。

参考文献

- [1] 王会鸽. 高氟地下水处理技术介绍[J]. 科技信息, 2009(3): 56.
- [2] 林年丰. 医学环境地球化学[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991.
- [3] 佟元清, 李金英, 王立新, 等. 高氟地下水降氟方法对比研究[J]. 技术交流与探讨, 2007(10): 116-118.
- [4] 朱济成. 高氟地下水的成因及降氟改水措施[J]. 地下水, 1989(2): 107-110.
- [5] 朱其顺, 许光泉. 中国地下水氟污染的县长及研究进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(1): 42-51.
- [6] 宋蔚. 浅谈饮用水处理技术[J]. 天津化工, 1997(2): 15-18.
- [7] 尚天尧. 反渗透技术在苦咸水淡化工程中的应用[J]. 工业水处理, 1998(2): 33-36.
- [8] ORTIZ J M, SOTOCA J A. Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 252: 65-75.
- [9] SHEN F, CHEN X M, GAO P, et al. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 987-993.
- [10] 吴倩, 李晓凯, 申亮. 高氟地下水处理技术现状[J]. 辽宁化工, 2011, 40(4): 359.
- [11] 高宗军, 庞绪贵, 王敏, 等. 山东省黄河下游部分县市地氟病与地质环境的关系[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 627-632.
- [12] 韩建勋, 贺爱国. 含氟废水处理方法[J]. 有机氟工业, 2004(3): 27-36.
- [13] 周钰明, 余春香. 吸附法处理含氟废水的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2001, 17(5): 369-376.

(上接第 7745 页)



图3 灯台莲(变种)

尖,基部楔形,具长 0.5~2.5 cm 的柄,侧裂片小于中裂片至近相等,具短柄或否,外侧裂片较小,不对称,内侧基部楔形,外侧圆形或耳状,无柄。总花梗略短于叶柄或几与叶柄等长。佛焰苞具淡紫色条纹,管部漏斗状,长 6~10 cm,喉部边缘近截形,无耳;檐部卵状披针形至长圆披针形,长 6~10 cm,宽 2.5~5.5 cm;肉穗花序单性;雄花序圆柱形,长 2~3 cm,直径 2 mm,花疏生;雌花序近圆锥形,长 2~3 cm,下部直径 1 cm,花密集,子房卵圆形,柱头小;各附属物棒状或长球形,直径 4~5 mm,具细柄。浆果黄色,长圆锥状,种子 1~3,卵圆形,光滑,具柄。花期 5 月,果 6~9 月^[1]。该种发现地在铜铃桥水库边的山坡上,海拔 70 m,生于林缘疏生的小竹林中。灯台莲(变种)图片见图 3。

2 意义

比对《浙江植物志》,这 3 种植物在杭州均为新分布种。荞麦叶大百合、六角莲、灯台莲 3 种植物在杭州的新发现地海拔只有 100 m 左右,比以前记录(均在 400 m 以上)有大幅下降。这为今后在低海拔地区的引种利用提供新的选择。

参考文献

- [1] 浙江植物志编辑委员会. 浙江植物志, 第 7 卷[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1993: 334, 426-427.
- [2] 浙江植物志编辑委员会. 浙江植物志, 第 2 卷[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1993: 319.