

# Study on Treatments of High Fluorine Groundwater by Changing the Temperature

Ling Wang<sup>1</sup>, Jingchun Huang<sup>1</sup>, Libo Ning<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Geo-Environmental Monitoring Institute of Henan Province, Zhengzhou Henan

<sup>2</sup>School of Environmental Studies, China University Geosciences, Wuhan Hubei

Email: [296115892@qq.com](mailto:296115892@qq.com)

Received: Sep. 20<sup>th</sup>, 2015; accepted: Oct. 9<sup>th</sup>, 2015; published: Oct. 13<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Fluorosis caused by drinking water happens in many countries around the world. China is one of countries with the highest fluorosis incidence, and fluorosis areas mainly distribute in north, north-east, and parts of northwest of China. Now the treatments for high-fluorine water are still looking for new water source and chemical treatment, these two methods can not solve the problem of high cost and secondary pollution. This paper takes Xinyang City, a fluorosis ward in Henan Province, as an example, samples high-fluoride groundwater, selects representative samples, changes the temperature and tests the fluorine content of the samples, and the results show that under the freezing and boiling conditions, the fluorine content of groundwater samples significantly decreases, can basically meet the drinking water standard. It proves that freezing and boiling groundwater are valuable ways to reduce fluorine, but it still needs further study about the mechanism and the impact of pathology of this method; this method can be widely used with clear conclusions.

## Keywords

High-Fluorine Groundwater, Changing the Temperature, Reducing Fluorine

---

# 温度变化条件下高氟水的降氟处理研究

王 玲<sup>1</sup>, 黄景春<sup>1</sup>, 宁立波<sup>2</sup>

<sup>1</sup>河南省地质环境监测院, 河南 郑州

<sup>2</sup>中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉

Email: [296115892@qq.com](mailto:296115892@qq.com)

收稿日期：2015年9月20日；录用日期：2015年10月9日；发布日期：2015年10月13日

## 摘要

饮水型氟中毒遍布世界多数国家。中国是发病率最高的国家之一，主要分布在华北、东北及西北地区的部分省、自治区。但目前对于高氟水的处理方法仍然是改水和化学处理，难以解决成本高和二次污染问题。本文以河南省的氟病区信阳市为例进行高氟地下水取样，选取具有代表性的样品，运用温度变化方法进行降氟实验，结果证明在冰冻和煮沸条件下，水中的氟离子含量明显下降，基本达到饮用水标准。说明这是一种具有推广价值的降氟方法。但是必须在对其降氟的机理及其病理学影响进行深入研究，有明确结论的情况下才可以推广使用。

## 关键词

高氟水，温度变化，降氟

## 1. 问题的提出

世界各国对高氟水的规定并不一致，中国规定水中氟含量大于或等于 1.0 mg/L 即为高氟水，而 WHO (世界卫生组织)的标准为 1.5 mg/L [1]，这与各国不同的饮食结构、经济水平和营养状况等相关，但得到一致认识的是当饮用水中氟含量过高将影响人体健康，甚至造成氟中毒。中国是地方性氟中毒规范分布很广的国家，目前中国饮用高氟水的人口有 5 千万左右，占饮用水不安全人口的 16%，占饮用水水质超标不安全人口的 22%。分布范围也比较广泛，主要分布在华北、东北及西北地区的部分省、自治区。饮用高氟水人数较多的几个省区为河南、河北、安徽和内蒙古，饮用高氟水人口分别为 1127 万、749 万、436 万和 365 万[2] [3]。地方性氟中毒业已成为影响我国新农村建设及提高生活水平的主要制约因素之一。但迄今国内外除了改水和化学处理方法，似乎还没有更环保、更节约成本的处理方法，虽然众多学者进行过大量的研究和实验[4]-[11]。因此，寻找新的降氟方法成为当务之急。

## 2. 温度变化条件下的降氟原理

许多的事实证明在高温下植物中的氟含量会发生变化，如烘烤的玉米氟含量高达 276.5 mg/kg，萝卜达 143.2 mg/kg，大白菜烘烤 24 小时达 210.4 mg/kg。也有研究证明冷冻分凝是溶液中溶质溶剂分离的一种有效方法，可以降低水中的氟离子含量[12]。这些给我们的启示就是水中氟离子含量在温度条件发生变化的情况下其含量也会发生变化，即所谓的变温降氟。

变温降氟的途径是指通过人工冰冻或煮沸来对所取水样进行降温或增温的方法以达到降低饮用水中的 F<sup>-</sup> 含量，其原理是降温或增温均破坏了水溶液中的原离子组态，使得温度变化后形成新的组态，其中氟含量降低的幅度与新的组态有密切关系，因为它是基于高氟水的发生率受到地下水各种离子组态影响的思想，改变水溶液中 pH 值及各离子的含量和百分比最直接、最实用的方法就是改变水溶液的温度，从而以改变溶液中原先的离子组态及氟的存在形式来达到降低氟阴离子含量的目的，对有效防治高氟水区地氟病提供了一种新思路。

本研究基于此思路采取野外采样、室内测试分析的方法进行研究，来验证此思路的可行性。

## 3. 野外取样及变温降氟实验数据处理

研究区选在地氟病高发的河南省信阳市，2012 年在所取 100 个水样中选取其中含氟较高的五个水样

进行试验,主要测试  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $NH_4^+$ 等阳离子成分和  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $OH^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $F^-$ 等阴离子成分。这五个水样在实验前测试结果见表 1。

为使得实验过程尽量简单,易于被普通人群甚至农民使用,本实验不使用专有仪器,冰箱采用家用的,煮沸在一般的电炉上进行;温度控制在结冰( $0^\circ C$ )和煮沸( $100^\circ C$ )即可。在时间要求上按照尽量短的原则进行,在结冰和煮沸的较短时间内(控制在 15 分钟)取样进行测试。以上制样过程目的是尽量简单化,以便以后推广。后文的测试结果证明,只要按照此过程操作,遵照时间要求,对样品测试的准确性是可以保证的。按以上过程和原则进行样品处理、测试,所得实验结果见表 2。

#### 4. 结果分析

从测验结果可以看出,水中的氟离子含量出现明显的下降,其它离子有的下降、有的出现上升,这与其在温度变化过程中的化学反应发生变化有关。我们通过做离子柱状图和折线图,研究水样各宏观离子变化率与降氟率关系(见图 1),其中蓝色代表人工冰冻,红色代表人工煮沸。

从上图中可得出变温降氟的一些规律:

① 通过改变五个水样的温度,水样各离子毫克当量的变化量与划分水型的离子相对应,  $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ 的降温和增温离子的变化规律基本一致,水溶液中各离子组态重新组合,形成新的组态;

② 受到温度影响最大是  $HCO_3^-$  和  $Ca^{2+}$ ,其的变化规律相似,主要原因可能是  $HCO_3^-$  受到温度影响生成  $CO_3^{2-}$  与  $Ca^{2+}$  发生  $CaCO_3$  沉淀作用,变化规律的差异与温度的高低、持续时间及  $HCO_3^-$  可能生成少量的  $CO_2$  气体溢出等有关;

③ 冰冻和煮沸方法中氟变化率最大时, XS1-5 和 XS1-7-2 中各组单一离子的变化并不是一致增加或减少的,因此只从单一离子的多寡是很难解释氟的变化规律的,可以从温度的改变也改变了 F-与其他离子组分之间的热力学关系,使其生成新的化合物(如 HF、 $CaF_2$ 、 $SiF_4$  和氟络合物等)方面进行研究。

通过对研究区内八个离子的宏观变化量与氟变化率的关系分析,可得出此次区内水样温度与降氟关系图 2。

对图 2 中的温度与降氟关系进行分析,得出:

① 通过对原水样、冰冻水样及煮沸水样的检测,冰冻和煮沸的水样中的氟阴离子含量都有所下降,氟阴离子降低幅度高达 45% 以上,最低也不小于 19%;

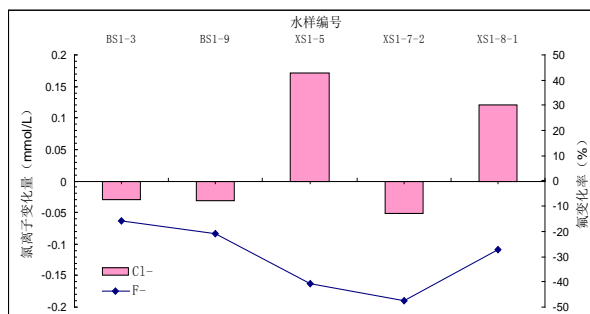
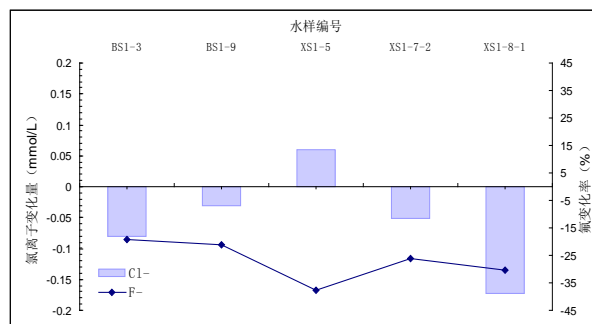
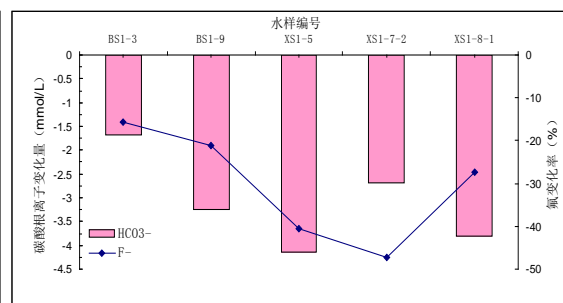
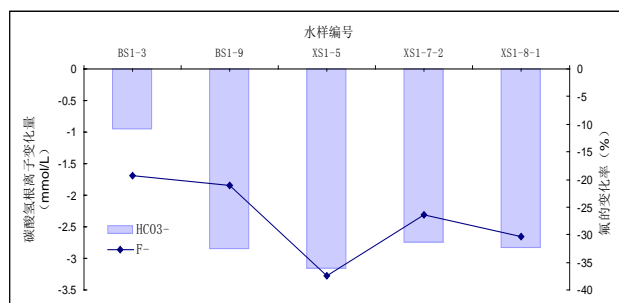
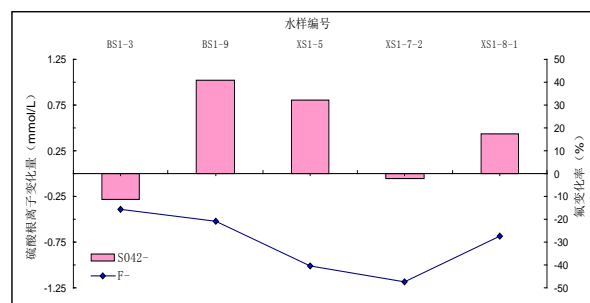
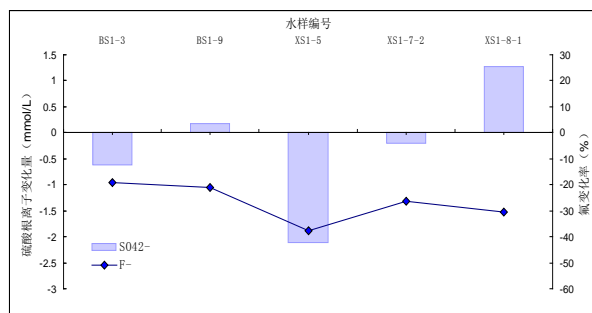
Table 1. The contents of ions in original water samples (Unit: mg/L)

表 1. 样品实验前各离子含量(单位: mg/L)

样品编号	BS1-3	BS1-9	XS1-5	XS1-7-2	XS1-8-1
$F^-$	1.14	0.76	1.92	0.38	2.7
$SO_4^{2-}$	169.07	202.69	1474.04	103.74	1696.42
$HCO_3^-$	435.07	376.49	403.95	308.15	457.04
$Cl^-$	37.22	27.3	310.19	24.11	181.15
$NO_3^-$	9.45	1.42	94	2.4	24.25
$Na^+$	63.84	33.05	295.11	19.98	556.88
$Ca^{2+}$	53.59	100.4	284.5	85.11	171.2
$Mg^{2+}$	78.15	58.05	237.1	34.97	192.7
$K^+$	0.82	1.23	0.78	1.46	0.93

**Table 2.** The results of freezing and boiling experiment (Unit: mg/L)  
**表 2.** 冰冻和实验结果表(单位: mg/L)

样品 编号	BS1-3		BS1-9		IS1-5		IS1-7-2		IS1-8-1	
	冰冻	煮沸	冰冻	煮沸	冰冻	煮沸	冰冻	煮沸	冰冻	煮沸
F <sup>-</sup>	0.92	0.96	0.6	0.6	1.2	1.14	0.28	0.2	1.88	1.96
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	139.77	155.62	210.85	251.68	1372.22	1512.46	93.66	101.34	1757.42	1717.07
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	378.32	334.39	205.64	181.84	214.18	155.6	144.01	146.45	287.4	228.82
Cl <sup>-</sup>	34.39	36.16	26.23	26.23	312.31	316.21	22.33	22.33	175.12	185.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.48	8.0	1.48	1.65	101.12	100	2.85	3.05	26.75	26
Na <sup>+</sup>	63.67	70.75	45.73	56.11	308.1	322.7	23.81	24	518.48	518.4
Ca <sup>2+</sup>	29.26	18.35	46.41	37.53	175.6	182.98	28.03	34.27	109.36	102
Mg <sup>2+</sup>	72.22	77.55	54.1	62.05	247.7	254.6	30.93	32.93	217.68	219.4
K <sup>+</sup>	0.76	0.95	1.49	1.71	1	0.92	0.88	0.91	0.8	1.6



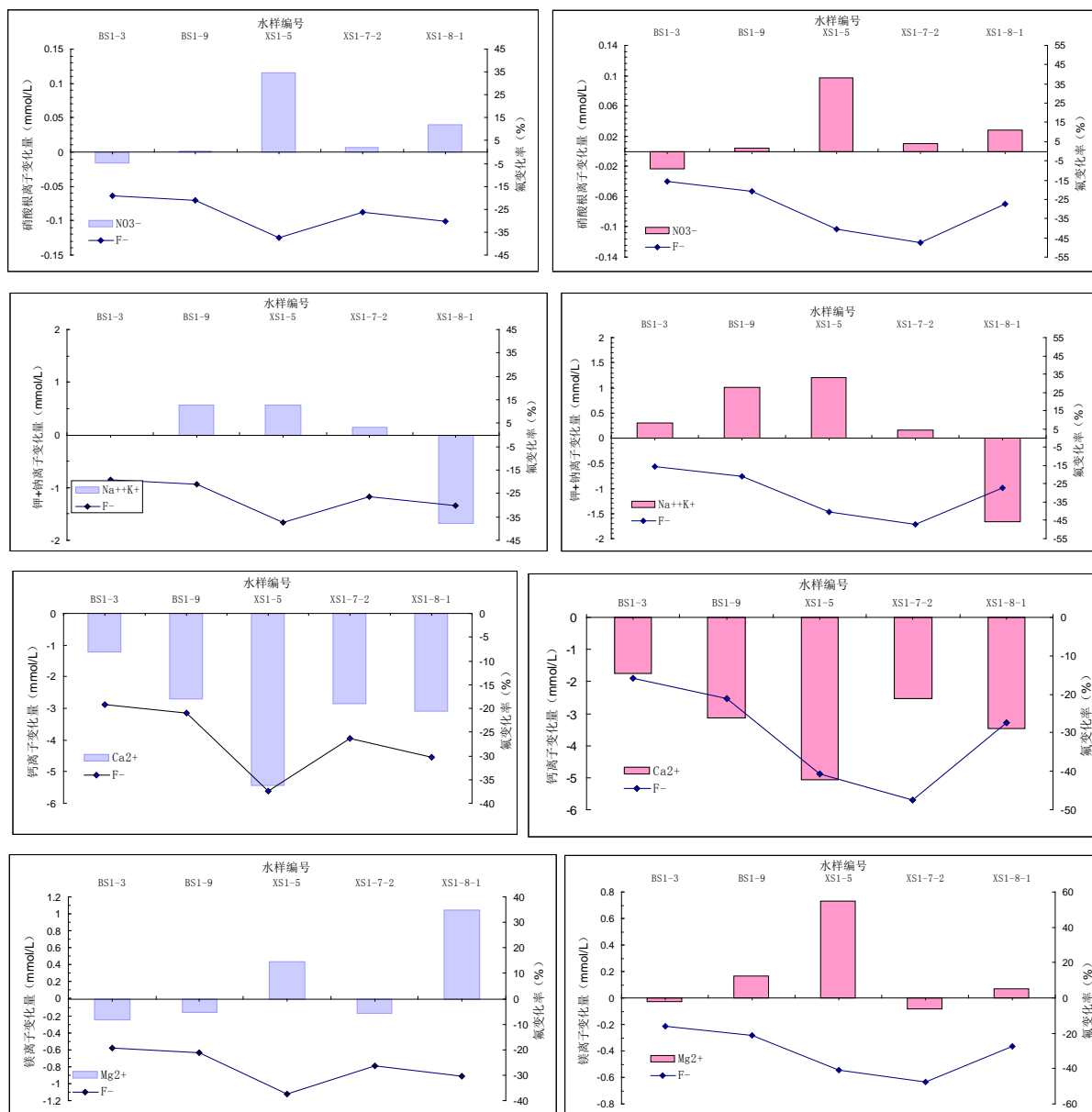


Figure 1. The relationship between other ions changing rate and fluorine declining rate in the study area

图 1. 研究区水样各宏观离子变化率与降氟率关系图

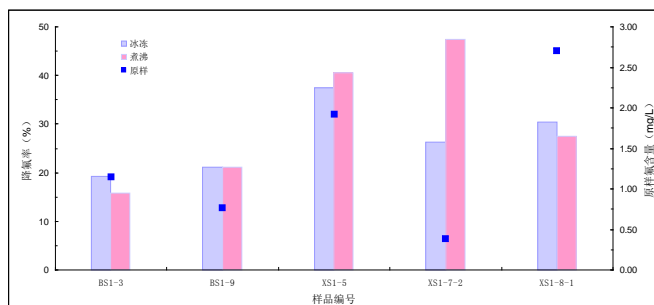


Figure 2. The relationship between the temperature of water samples and the rate of reducing fluorine

图 2. 研究区水样温度与降氟关系图

② 从图中看出升温降氟法和降温降氟法的效果较明显,但也略有差异,在不同温度情况下降氟效率各有不同,这与不同温度对水样组分的作用有关;

③ 从水样降氟的效果看,BS1-3 的效果与其他四个比相对较差;而降氟率较好的水样 XS1-5 和 XS1-7-2 的改变温度后,水的组合类型发生改变,由原水样组合分别为 S·C·H·N·Ca·Mg·Na 和 H·S·C·N·Ca·Mg·Na 分别变为 S·C·H·N·Mg·Na·Ca 和 H·S·C·N·Mg·Ca·Na,其温度改变后与原水样的阴离子组合相同、阳离子组合不同,组态发生了改变是导致降氟率升高的另一原因。

## 5. 结论与建议

1) 变温法对水样的降氟效果较明显,因此将变温降氟作为一种降低饮水中氟含量的新方法进行大量的实验是必要的;

2) 关于变温降氟后氟以何种形态何种途径从水中除去是下一步研究的重点,并且在应用过程中将变温降氟与热工业两者相结合,则既能在降氟的同时还可以达到节约能源的目的;

3) 变温过程中的化学动力过程以及变温持续多长时间能得到最理想的结果,需要进行深入的研究,其它离子含量的变化对人体的病理学研究也需要进行。

## 参考文献 (References)

- [1] 韦艳, 编译, 张华, 审校 (2001) 一些国家饮水加氟现状. *国外医学: 医学地理分册*, **1**, 46-49.
- [2] 朱其顺, 许光泉 (2009) 中国地下水氟污染的现状与研究进展. *环境科学与管理*, **1**, 42-44, 51.
- [3] 陈礼宽, 胡建平, 朱士鹏, 等 (2005) 快速高效去除淮北农村地下水中高氟研究. *江苏地质*, **3**, 152-156.
- [4] 佟元清, 李金英, 王立新, 王秀明, 范基姣 (2007) 地下水降氟方法对比研究. *中国水利*, **10**, 116-118.
- [5] 戴国钧, 主编 (1985) 地方氟中毒. 内蒙古人民出版社, 呼和浩特.
- [6] 孔令冬, 何积秀, 王爱英, 等 (2006) 含氟水治理研究进展. *科技情报开发与经济*, **8**, 143-145.
- [7] 李春旺, 张恩祥, 梁丹 (2003) 我国高氟水处理技术现状及进展. *现代制造工程*, **z1**, 78-80.
- [8] Smith, F.A. and Hodge, H.C. (2003) Airborne fluorides and man: Part 1. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, **8**, 293-371. <http://dx.doi.org/10.1080/10643387709381665>
- [9] Mameri, N., Yeddou, A.R., Owulei, H., et al. (2005) Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrode. *Water Research*, **32**, 10.
- [10] Tokunaga, S. and Harron, M.J. (2005) Removal of fluoride from aqueous solutions by multivalent metal compounds. *International Journal of Environmental Studies*, **48**, 17-28. <http://dx.doi.org/10.1080/00207239508710973>
- [11] 薛英文, 杨开, 靳文浩 (2010) 我国农村含氟饮用水现状与处理技术建议. *中国农村水利水电*, **7**, 52-55.
- [12] 郝亚超, 费学宁, 姜远光 (2009) 冷冻条件下高氟水氟离子迁移规律研究. *天津城市建设学院学报*, **4**, 276-279.