天然沸石的利用（二）

离子交换吸附法降氟

张广隆、金彩云、王淑华、李俊英、宋全祥

山东省地质矿产局实验室

一九八三年十月

一、前　言

我国是一个盛产沸石的国家，矿产的开发利用，一直是地学工作者十分关注的研究课题。本法根据异性凝结的表面化学理论，以天然斜发沸石岩为离子交换吸附剂，用碱活化，明矾溶液再生处理，经不同手段的测试和鉴定，验证了体系的反应机理，详细描述了交换吸附的反应历程，试验了多种因素与反应的关系，设计了高氟水区简易测氟器，提出了再生溶液中高浓度氟的处理方法。为理化降氟技术提供了一种有效、价廉和易得的天然离子交换吸附剂。

根据本研究成果，设计了日产四十八吨低氟饮用水的小型降氟供水站，于一九八二年四月，在山东省高密县大牟家公社毛家大队和孙刘屋子大队投入预防实践，经一年多的生产运行证明：本法操作简单，运行可靠、效果良好，各项指标均已达到设计要求。说明：具有较易掌握的工艺流程及鉴定方法；在较高含氟量的饮用水中，能大幅度地降低氟含量至国家卫生标准范围内；降氟后的饮用水，其它成份无明显变化、而又有改善水质的作用；废水符合国家排放标准，并低于原水中的氟含量。

二、综　述

1、氟与地方性氟中毒

1、1、氟聚集的环境地球化学背景

环境地球化学的研究方法，对解决相邻学科的方向问题，有着广泛的前景。氟是自然界中分布较广的元素之一，它不仅是构成地壳的元素，也是一种生命元素，有机体的全部组织中都含有氟。高氟地下水的形成，与环境地球化学密切相关，国外已有大量报导。我国的地学、医学、水利和生物学等学科的专业人员，也做过大量工作，并取得重要成果。通过一系列的研究证明：所以形成高氟地下水，是存在着一个富氟的环境地质地理背景，一些古老的岩系，均含有数量可观的氟元素，如山东高密白垩系青山组火山熔岩、碎屑岩和王氏组碎屑岩，不仅含氟高，而且易溶系数大，被认为是主要的供氟源【1】。由于频繁的第四纪时期的火山活动，不仅影响着地下水和现代沉积物中的氟含量，也影响着盐类物质的来源和沉积成份。另外，氟的聚集，与氟的土壤地球学化（即土壤含氟和土壤的碱化过程）有密切关系【2】。

关于氟在环境中的分布、迁移、富集规律以及与其它元素之间的关系，研究方法不同，各有特点。克拉伊诺夫等人的研究，把含氟地下水分为两种基本类型：(1) 沉积岩构造的层间水，包括边绿拗陷、山间洼地和地台区的HCO_3^-—Na^+、HCO_3^-—Na^+—Ca^{2+}、HCO_3^-—Mg^{2+}—Ca^{2+}、SO_4^{2-}—Mg^{2+}、SO_4^{2-}—Na^+ 等水型；(2) 岩浆岩和变质岩地块内构造活化带的裂隙—脉状 HCO_3^-—Na^+ 型水和SO_4^{2-}—Na^+型水。认为在“沉积岩—水系”中，F／Cl比值小于1，在“结晶岩—水系”中，F／Cl比值大于1，

而且这两类含氟水中，$rHCO_3^- + rCO_3^{2-} / rCa^{2+} + rMg^{2+} \gg 1$，这两种水都属于碳酸盐水，它们当中的含氟量随$rHCO_3^- + rCO_3^{2-} / rCa^{2+} + rMg^{2+}$和$Na + K / Ca$比值的提高以及环境的PH的提高而增多。说明强碱性含钠无钙水，有利于氟在地下水中的聚集。[3]多数研究人员的报导，与上述观点相似。当然，高氟地下水的形成，还与生物化学、地理、水文、气象等学科有关。人们也在不断地进行探索。

1、2、地方性氟中毒及危害

地方性氟中毒是在富氟区的特定地质地理条件影响下，人在这个环境中生活，长期通过饮水摄入超过生理需要量的氟，而引起的一种慢性中毒疾患。临床上主要是氟斑牙和氟骨症，是一种严重危害人类健康的地方病。

地方性氟中毒在全世界分布甚广，五大洲三十多个国家已有报导（印度、波斯湾地区、摩洛哥、埃及、突尼斯、阿尔及利亚、沙特阿拉伯、南也门、肯尼亚、南非、南美、美国、加拿大、墨西哥、澳大利亚、日本、泰国、越南、锡兰、朝鲜、英国、德国、法国、苏联、意大利、丹麦、希腊、荷兰、匈牙利、以色列等）。我国氟中毒病区的分布也很广，已报导的地区有黑龙江、吉林、辽宁、河北、天津、北京、内蒙、宁夏、山东、河南、陕西、甘肃、新疆、西藏、山西、广西、广东、浙江、贵州、云南、四川、湖北和湖南。

山东是我国氟中毒比较重的省市之一，病区范围比较广，分布在九十七个县，七千三百九十个大队。病人比较多，受害人口达四百万。氟中毒对病区人民体质的摧残十分严重，对生产力的破坏也相当大，给病区人民的生活造成了沉重的负担。[4]高密县是山东地方性氟中毒的重点病区，地下水含氟量超标区有一千多平方公里（见图1），人口三十万。本课题的研究，即高密县大牟家公社进行试点。现将试点单位之一——毛家大队的情况介绍如下：

毛家大队位于高密县西北部，西靠北胶新河与昌邑县交界，东临五龙河，地势低平，海拔约四十米，有较明显的大陆性气候特征，年平均降水量约六百八十毫米，基本属于半干旱区。饮水井含氟范围8～18毫克／升，PH＝8.2～84，矿化度1.2～1.6克／升。全村共六十八户，三百一十二口人，家家都有氟中毒病人，八岁以上全部患氟斑牙，氟骨症患者六十七人，占总人口的百分之二十六点二。四十岁的人牙齿大部份脱落，大都肢体变型，全身骨关节疼痛，弯腰驼背，丧失劳动力。重的瘫痪卧床不起，生活不能自理（见图2）。氟害造成的惨状，使男的娶妻不易，全村三十岁左右的光棍就有十四个，女的争着往外嫁，有的婚后发现了氟骨症，女方狠心离开村，有的被病魔折磨死，也曾发生过因丧失生活信心而上吊自杀。

饮水含氟量多少可发生氟斑牙和氟骨症？国内外倘无统一看法，我国饮用水卫生标准规定，氟含量应小于1毫克／升，适易浓度为0.5～1毫克／升。氟在人体的蓄积约占10～25%，蓄积量可能与年令和其它生理条件有关，有人认为每日不超过4—6毫克时，不会有累积现象产生。大量氟的盐类可引起中毒死亡。据报到，氟化钠对人的致死量是6～12克，硅氟化钠为3～8克[5]。

1、3、给水降氟的必要性

地方性氟中毒及其危害，已被人们认识，国外的研究工作开展较早。在我国，研究

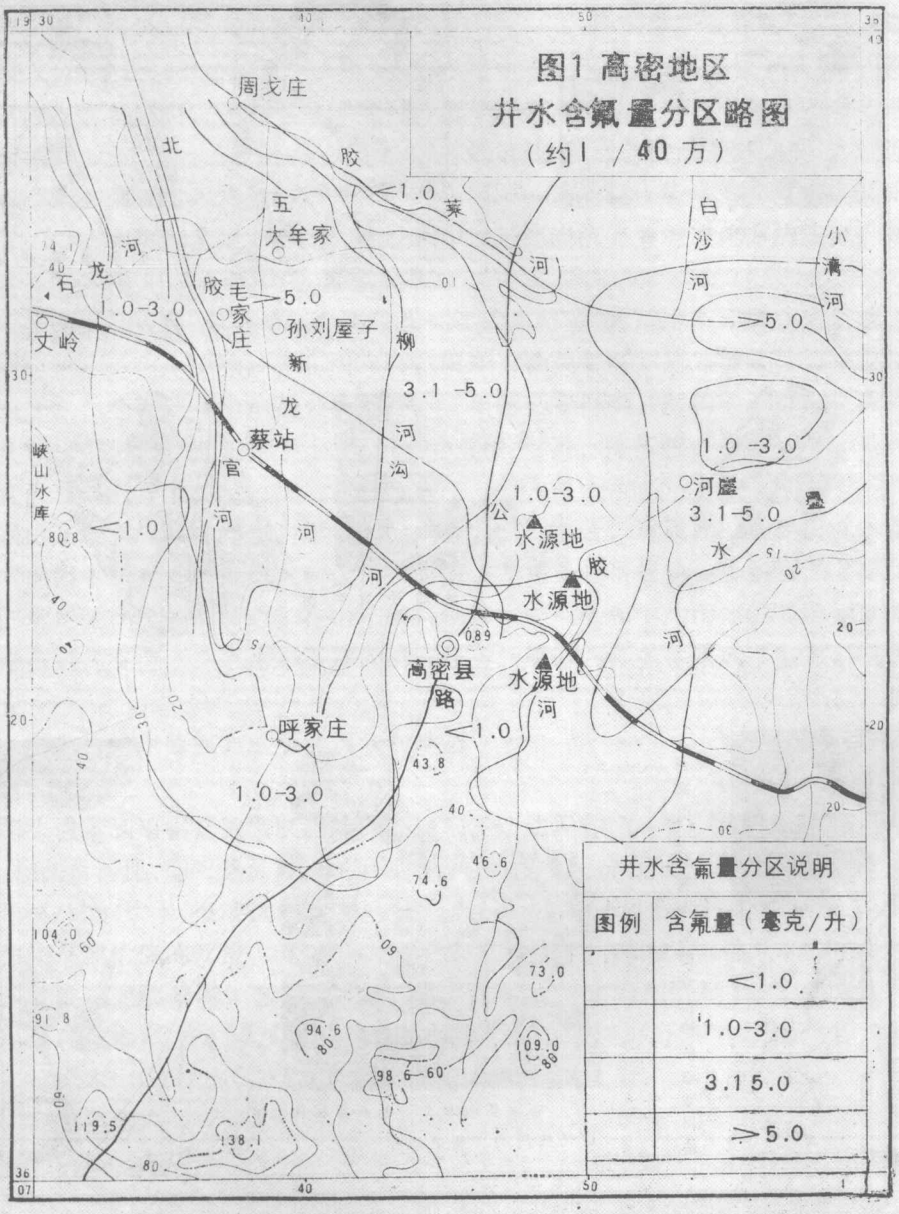


图1 高密地区
井水含氟量分区略图
（约1 / 40 万）
周戈庄
北
胶
莱
河
五
大牟家
白
沙
河
小
清
河
石
龙
胶
毛
家
庄
孙刘屋子
艾岭
新
龙
柳
河
沟
蔡站
官
河
峡山水库
公
河
水
胶
河
河屋
水源地
水源地
水源地
高密县
路
呼家庄
井水含氟量分区说明
图例
含氟量（毫克/升）
<1.0
1.0-3.0
3.15.0
>5.0

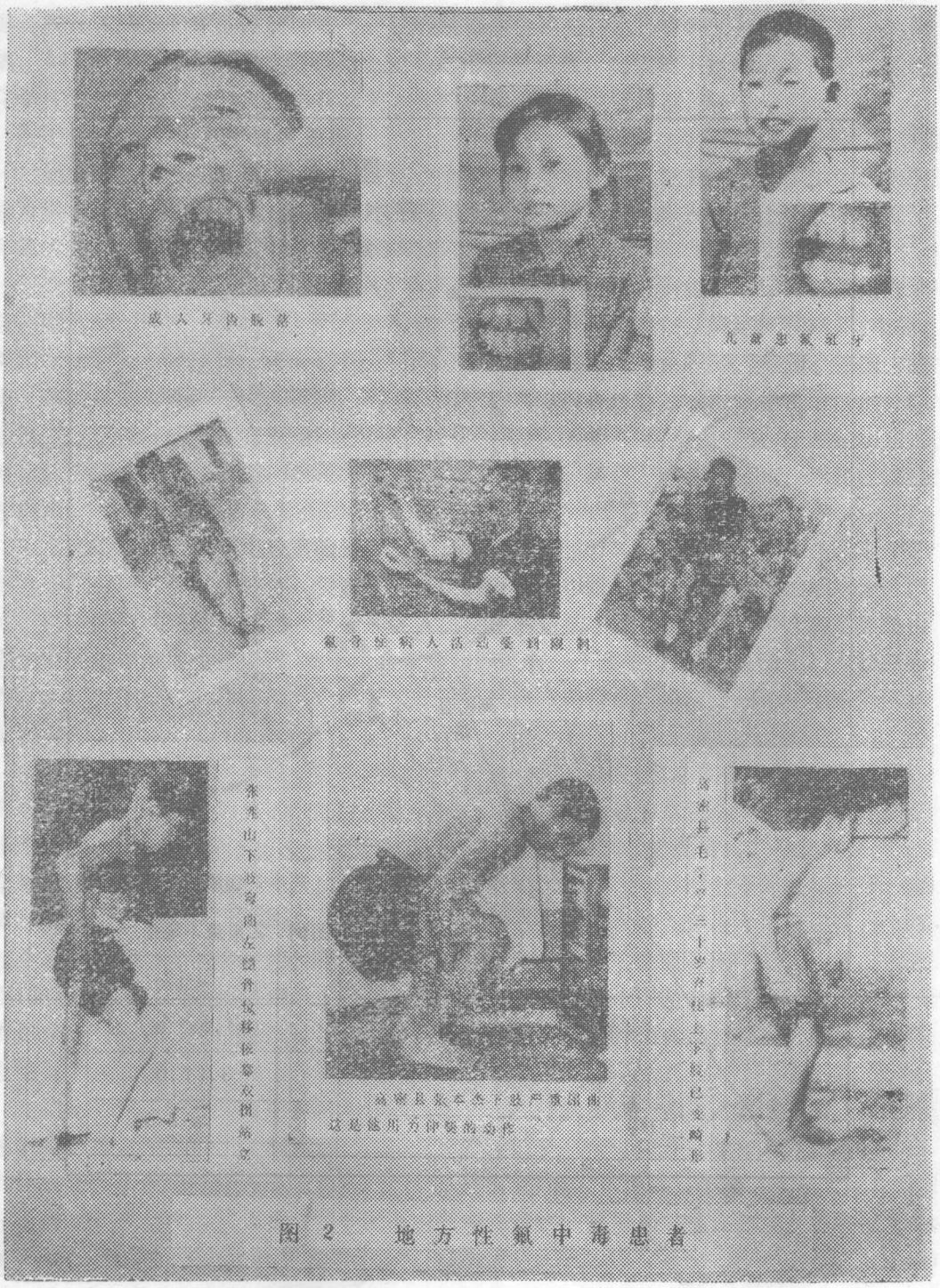


图 2　地方性氟中毒患者

工作虽然开展较晚，但经过许多专业人员的努力，也有了一定进展，对认识氟中毒的发病规律和开展防治工作，起了重要作用。但是，预防地方性氟中毒的根本措施，主要还是改水。改水包括三个方面：一是找低氟水源，包括开采深层地下水，收集低氟地表水和大气降水；二是引低氟水，包括引用江、河及水库水和就近引用外地低氟水源；三是采用理化方法降氟改水。

采用何种方法降氟改水，要根据氟中毒病区的自然条件和经济条件选择。找低氟水源和引低氟水源，是比较彻底的措施。但是，由于氟中毒病区分布较广，加上工程耗资过大，所以，低氟水源的利用，还有很多问题有待解决。文献【1】通过在山东高密蔡站地区的水文地质调查工作证实：在该区内，基本没有低氟地下水(包括深层)可利用。就近发现的低氟水源，必须通过水文地质工作，弄清水源地—确认是低氟水，并且可供开采的水量也足够大，才有可能利用。因此，在给水中，研究经济有效的理化方法降氟，是国内外十分关注的课题。

氟中毒病区的人民，对防治氟中毒工作的要求非常迫切，从干部到群众，从老人到儿童，家家盼改水，户户盼除氟。在山东高密康庄公社蔡家庄，地处高氟区，一位社员为了喝上碗好水，经常跑几里地到火车站弄水，自己舍不得喝，留给孩子。有位民办教师让爱人从城里带水回家，坚持了十几年【4】。由此可见，除氟改水势在必须，是一件顺民心、合民意的大好事。

根据山东地质局领导同志为早日解除病区人民的痛苦，地质部门也要研究一下新的降氟技术的指示，通过我们深入病区体察病情，严重的氟害使我们感到责任之重，也激发了我们对病区人民的同情心，在山东省科学技术委员会和中共山东省委防治地方病领导小组办公室的支持下，下达本课题的研究任务，历时两年多，完成了室内研究和现场工业试验。

2、国内外给水降氟方法研究现状和动态

2、1、投药法

投药法通常利用铝盐的絮凝沉降原理降氟。该法操作简单，容易掌握，根据原水含氟量不同，控制投药比，即可达到降氟的目的，是早期使用较普遍的方法。用该法处理含氟量大于5毫克/升的饮水，很难达到国家规定的卫生标准，由于计算与实际降氟效果的差别，投药量往往是理论值的几倍，大量药物离子引入水中，使水质变坏。当原水中Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}足够高时，选用投药法降氟，可能有一定副作用【6】，有些地区，群众拒绝饮用这种降氟水，我们认为，用投药法处理含氟3毫克／升以下的原水，比较适宜，而且要根据原水中Cl^-和SO_4^{2-}的含量，选择适当的药物。

2、1、1、国内

(1)硫酸铝法降氟

根据原水含氟量不同，一般控制硫酸铝的浓度在0.05～0.1%范围内，或根据F/Al比值，计算求得投药量。七十年代多用此法降氟。

(2)氯化铝或碱式氯化铝法降氟

原水含氟量在5毫克/升以下时，按含氟量十倍投入Al^{3+}，计算求得氯化铝或碱氯化铝的使用量，并控制降氟后的水PH在6.5～7.5之间，可取的较好的降氟效果【7】。

近几年来，多用此法降氟。

(3)碱—明矾法降氟

含氟原水先加碱，控制PH大于8，再加明矾絮凝沉降，达到降氟目的[5]。该法曾在吉林省农安县自家饮水降氟中使用。

(4)石灰石法降氟

河北大学化学系除氟科研小组，根据共沉淀理论，以$CaCO_3$做载体来共沉淀CaF_2，达到饮水降氟目的。方法是：含氟(6～10毫克／升)原水先加CaO1.5克／升，后通入CO_2气体使 PH从12降到5～6，再加入CaO1.0克／升，静止过滤后饮用[7]。该法曾在河北省青县蔡村试点。

2、1、2、国外

(1)硫酸铝法降氟

三十年代就开始使用此法，文献[8]认为几乎是唯一比较现实的方法。所用含水硫酸铝的浓度为335、430或513毫克／升时，一般可从水中除去4.0毫克＼升的氟化物。为了获得最大的降氟效果，PH值的控制特别重要。

也可以使用混合絮凝沉淀过滤的办法，氟化物的减少可分两步走(6.0到3.5毫克／升，3.5到1.0毫克／升)，每一步使用100毫克／升硫酸铝，100毫克／升粘土和大约2.5毫克／升的石灰。

(2)明矾法降氟

据报导，加入明矾量愈多，降氟效果越显著，欲使水中含氟降到1.0～1.2毫克／升时，水中加入明矾的浓度应在300～350毫克／升，并认为PH应在6.0～7.5之间最合适，加入时间应维持2—3分钟，这比迅速加入的效果好。[9]

东德的Wasser Wirtschaft Halle设计公司在Aussenstellde Dresden的实验证明，使用明矾絮凝，加入石灰后，可使处理后的水成本降低。

(3)氧化镁法降氟

MgO投入水中，在MgO表面会形成一层$Mg(OH)_2$的胶状膜，该$Mg(OH)_2$与水中F^-发生下列反应：

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$$

$$Mg(OH)_2 + 2NaF \rightarrow MgF_2 + 2NaOH$$

形成的MgF_2在碱性比较大的水中，形成不溶于水的氢氧化镁或钠镁氟氧化物，从而使F^-从水中除去[10]。后来有人认为该法只适用于原水含F^-量为2.5～3.0毫克／升之间，对含氟量高的水，用此法不能达到予期效果[11]。

美国专利U.S.337～453(Cl 210～46)1667报导：发明了一种特殊的溶解性小的Mg盐与水中F^-相对连续作用，降氟后泥浆连续沉降[12]。也有人认为此法仅适用于软化水的同时，作除F^-之用[8]。

(4)碱式氯化铝法降氟

碱式氯化铝AlOCl的制备反应如下：

$$Al(OH)_3 + HCl \rightarrow AlOCl + 2H_2O$$

制备AlOCl所用酸的当量数，仅是制$Al_2(SO_4)_3$的三分之一，不但可节省酸，投药量

也比$Al_2(SO_4)_3$少，同样可获得类似效果【13】。继硫酸铝法降氟以后，在投药法中，这是一个比较有前途的方法。

(5)澎润土法降氟

天然澎润土用盐酸控制PH，并在200～400℃进行予处理，用此料作为吸着剂，可从原水中含氟量4.1毫克／升，降到含氟量小于1.0毫克／升【14】。

水中氟含量从10000毫克／升，降到2—3毫克／升，处理时向水中加入$Ca(OH)_2$ 30克／升与澎润土30～60克／升【15】。

(6)磷酸钙法降氟

英国专利Brit.786.647.(1957)报导：在50℃用磷酸钙从水中除氟，将$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$或$MgCO_3$加于煮沸的碱性水中，并加入$NH_4Cl$【16】。

2、2、离子交换吸附法

选择不同的滤料，根据滤料与F^-发生的离子交换吸附特性，采用塔(或柱)式操作，组成两个过滤床，交换与再生交替使用的离子交换吸附法降氟，是当前饮水降氟技术比较受重视的方法。该法的设备简单，与硬水软化相似，操作简便。与投药法相比，它具有可降高氟的特点，而且降氟后对水质的影响小，交换吸附容量一般都较高。

该法主要问题是滤料和再生剂的选择，一是滤料价格。目前使用的滤料价格在1000～6000元／吨之间，在大面积氟中毒地区供水，这种价格是昂贵的，建厂(或站)的一次投资较大；二是滤料和再生剂对F^-的交换吸附容量大小。目前使用的滤料和再生剂，对F^-的交换吸附容量一般都大于500克F^-／吨，能获得高的交换吸附容量，就可降低水处理的成本；三是滤料的物理特性，应当具有较好的机械强度，使用周期长，性能稳定。从国内外应用动态来看，使用无机化合物滤料，是目前带有倾向性的方法。

2、2、1、国内

(1)活性氧化铝法降氟

是目前国内较广泛采用的方法。将氧化铝的水化物加工成型，经400～600℃灼烧，即制成活性氧化铝。它比一般氧化铝的表面积大，有较好的吸附作用，在溶液中具有离子交换性。如用硫酸铝为再生剂，活性氧化铝将供出SO_4^{2-}与水中的F^-、HCO_3^-等阴离子发生交换【5】：

$$(R)\ SO_4^{2-} + 2F^- \rightleftharpoons (R)\ F_2^- + SO_4^{2-}$$

$$(R)\ SO_4^{2-} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons (R)\ (HCO_3)_2^- + SO_4^{2-}$$

$$(R)\ F_2^- + SO_4^{2-} \rightleftharpoons (R)\ SO_4^{2-} + 2F^-$$

(2)羟基磷钙法降氟

正磷酸钙及过磷酸钙与水或碱作用生成羟基磷酸钙：

$$4Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2CaHPO_4$$

$$10Ca_3(PO_4)_2 + 6OH^- \rightarrow 3Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2PO_4^{3-}$$

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$有较大的表面积，而且实际不溶于水，可用来作为降氟滤料，用碱再生，可使F^-与OH^-进行交换：

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^- \underset{\text{再生}}{\overset{\text{降氟}}{\rightleftharpoons}} Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2OH^-$$

河北大学化学系等单位、从原料的制备、活化工艺、降氟与再生等方面进行过系统研究，并在天津郊区列台大队和港务局进行了试点[7]。

(3)离子交换树脂法降氟

用阴离子树脂处理溶液中阴离子是人们熟悉的方法，用该法降氟，一般在综合处理阴离子和纯水制备技术中同时除氟使用，用离子交换树脂单独处理 F^-，方法受到很大限制。

(4)胶泥滤井法降氟

河北省孟村县卫生防疫站，利用土壤改水降氟，进行了室内研究和实用试点[7]。认为胶泥滤井法降氟的机制是胶泥的机械截留作用和胶体成份的吸附作用。经实用试点观察，可使原水含氟6.0毫克／升，降到0.82毫克／升。

类似该法，黄骅县采用“坑边渗透井法降氟”，也产生了积极的效果。这些方法的选择，只能根据试点地区的土壤特性决定，而不是所有的土壤都具有这种作用。

此外，还有些地区使用各种砂石料作为泸床，用铝盐浸泡，含氟原水通过滤床后降氟。此法也有一定的降氟作用，但是，这种方法不属于离子交换吸附法，因为砂石料没有与 F^- 发生化学上的离子交换，仅是铝盐溶液(或胶体)在砂石料表面沉积的结果，实际上是投药法的另一种形式。

2、2、2、国外

(1)活性氧化铝法降氟

三十年代，美国已经开始研究以活性氧化铝作为除氟剂 (Defluorite) 处理天然水中的 F^-[17]。用活性氧化铝为滤床，是目前国外被广泛采用的方法之一。

活性氧化铝的再生，通常使用两种方法：一是用1%左右的NaOH溶液再生，然后再用0.05 NH_2SO_4 中和游离碱[18]。二是使用1～2%的 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液再生。据说交换容量可达到2.25公斤 F^-／吨滤料[19]。

国外对使用活性氧化铝法降氟的评价不一，有人认为活性氧化铝交换容量也不算小，而且比较稳定，是比较适用的方法。也有人认为活性氧化铝经反复使用后，除氟容量迅速下降，必须用 $Al_2(SO_4)_3$ 再生，并指出，在生产上使用时，Al_2O_3 的磨损率也较大[19]，因而不主张使用活性氧化铝。

(2)磷酸盐及碱式磷酸盐法降氟

用磷酸盐及碱式磷酸盐降氟的方法早有报导[8][20]，该法降氟的机制，被认为是 F^- 与碱式磷酸钙接触时，OH^- 与 F^- 进行交换的结果，该法使用的原料包括磷酸三钙、过磷酸钙、羟基磷酸钙、过磷酸石灰及与其它滤料的混合物。

通常采用1—2%的 NaOH 溶液再生处理，为了清洗过剩的NaOH、使用碳酸水 (CO_2) 中和，使 PH降到 6.5～7.5[21]。据报导，当用盐酸中和时，再生25～30次以后，由于孔隙率减低，使交换吸附能力也下降[20]。

据报导，该法的交换吸附容量为4—6公斤 F^-／吨滤料[22]，也有人认为，磷酸盐法比活性氧化铝法降氟，具有更好的清除能力和更低的再生价格，并指出，当磷酸盐和离子交换树脂共用时，可能对氟化物的交换能力最高降[8]。

美国 Climax地区第一次试用合成磷酸三钙除 F^- 工厂，一九四八年在Britton 地区

建厂后投产，但由于合成磷酸三钙磨损率太大（年磨损率达 42%），于一九五三年放弃[18]。美国南加州于一九六一年建立了两个磷酸盐除 F^- 工厂，据报导，开始时过磷酸盐有些磨损，工作二年后就不再有磨损现象了[23]。

(3)离子交换树脂法降氟

用阴阳离子交换树脂混合床获得纯水，是人们熟悉的，从理论上看，阴离子树脂除F^-应当是十分有效的，但是，由于 F^-的交换顺序及其它因素的影响，交换容量并不令人满意[18]，早期发表过由各种二氨基苯或石碳酸与甲醛制得的有机阴离子交换树脂，据说这种树脂对 F^-稍有选择性，另外还能很好地除掉铁、铜及其它生成不溶性氢氧化物的金属。用 4 %的碱溶液处理，然后用酸（500PPMHCl）中和，再用 4 %硫酸铝溶液浸渍，可使滤料再生[8]。

据报导，用树脂除F^-，在Cl^-和SO_4^{2-}浓度较高时，除氟能力下降，予先通过 H型阳树脂，可以提高F^-的吸附。F^-也可被Al型阳树脂吸附，但Fe型阳树脂吸附能力较小[24]。

用离子交换树脂除F^-的报导较多，由于实际效果不够理想，而且树脂的价格昂贵，所以在使用上受到一定限制。

(4)磺化煤法降氟

磺化煤经$Al_2(SO_4)_3$或 $FeCl_3$处理，使它转化为Al型磺化煤或 Fe型磺化煤后，可用于饮水中降氟。改型的反应是：

$$Al^{3+} + R-SO_3H \rightarrow R(-SO_3)_3Al + 3H^+$$

$$Fe^{3+} + R-SO_3H \rightarrow R(-SO_3)_3Fe + 3H^+$$

除氟的反应是：

$$NaF + R(-SO_3)_3Al \rightleftharpoons R(-SO_3)_2AlF + R-SO_3Na$$

$$NaF + R(-SO_3)_3Fe \rightleftharpoons R(-SO_3)_2FeF + R-SO_3Na$$

再生的反应是：

$$R(-SO_3)_2AlF + R-SO_3Na + Al^{3+} \rightleftharpoons R(-SO_3)_3Al + AlF^{2+} + Na^+$$

$$R(-SO_3)_2FeF + R-SO_3Na + Fe^{3+} \rightleftharpoons R(-SO_3)_3Fe + FeF^{2+} + Na$$

一九七一年，印度专利局公布，褐煤磺化后，用 6 %HCl处理，然后用 2—5 %明矾处理，在 PH 4 ～4.5时除氟[25]。

(5)磺化(或炭化)木屑法降氟

用磺化(或炭化)后的木屑降氟，这种滤料的成份与磺化煤是相似的。据报导，锯木屑经炭化后用于除氟，交换吸附容量可达350～450毫克 F^-／公斤滤料[26]。

一九七〇年，美国 Fluoride QuarterlyReport 报导，磺化后的木屑与硫酸混合后过夜，洗涤残留的酸，然后干燥，用 2 %$Al_2(SO_4)_3$ 处理过夜，交换容量为1600～2000毫克F^-／公斤滤料[27]。

此外，炭化后立即磺化的有机废料(如可可果壳等)，制成粒状炭，先用Na_2CO_3处理，然后用明矾处理，同样具有这种交换能力[28]。

(6)骨粉(bonemeal)法降氟

骨粉的化学成份与磷酸盐相近，可看作是磷酸盐法的另一种滤料，仅在物理性质(比重、表面积、机械强度等方面)有区别。

美国一工厂用加压过滤器，直径2.75米，用8.4立方米骨粉，组成一个高3米的滤床，水以800立升／分通过，将F^-从5毫克／升降到1.0毫克／升。再生时先用水反洗，然后用1％NaOH和H_2SO_4处理【19】【23】。

该法降氟，可能存在几个问题：除氟效果随骨粉使用的时间而下降；除氟容量小，一般开始使用时约为1000毫克F^-／公斤骨粉，但在正式使用时，容量仅有50～100毫克F^-／公斤骨粉；再生也有一定困难，并存在Fe、Mn的抑制作用【19】。

(7)其它无机离子交换吸附剂法降氟

这类方法报导甚多，如氯化钡(或氯化铁)——硅胶法；MercKⅡ法；铝酸钠法；三氧化铁法；硼酸铬法；沼铁矿法；硅藻土法；金红石法；沸石法；蚊纹石法；铝土矿法以及各种吸附粘土和泥土法等【8】【19】。以上各种降氟原料，多是室内研究的方法，未见实际应用的资料，在饮水除氟方法综述性报导中，往往对这些方法采取否定的看法。

2、3、电化学法

利用半透膜过程的电渗折和反渗透法净化水质，是近代被广泛采用的方法，国内有些地区已使用电渗折法降氟。这个方法对氟的处理十分有效，任何含高浓度氟的饮水，经过电渗析作用，都可降到规定的标准。该法存在的问题是：仪器的价格昂贵，在偏僻的氟中毒病区使用，在技术上还有一定困难；这种方法通常使用具有阴阳离子交换特性的半透膜，在电渗除氟过程中，其它离子也同时下降，使得饮水中必须的矿物成份减小或被清除，人体缺小了这些必须成份，可能会引起很多新的疾病，因此，这类方法目前已不受欢迎了。

该法在国外，主要用于纯水制备、分离、海水淡化和污水处理等技术中【29】。

日本专利商 I.kohel.Degnchi 曾公布一项发明【30】：欲处理的含氟饮水置于容器中，以金属铝为阳极，金属铜（或铁）为阴极，两极间加上5至10伏直流电压进行电解，在阴极上有氢气放出，在阳极上有Al^{3+}进入溶液。进入溶液中的铝离子与氟离子反应生成难溶性水含六氟化铝，此化合物被溶液中的氢氧化铝胶体所吸附，最后清除水中的氢氧化铝胶体沉淀，达到降氟的目的。

尽管我们收集了一定数量的国内外降氟方法资料，但必竟是有限的，可能有很多报告还未发表，有些专用降氟原料倘不清楚它的化学成份，有的仅有文摘，未见原文。以上所述各类降氟方法，都有它自己的特点，也有存在的问题。这些方法都是在特定的条件下试验确定的，并以它自己的实践为根据。因此对某种降氟方法和工艺路线，作出完全一致的评价，是不容易的。一般地说，在实际应用中有效（降高氟、水质好、成本低、操作简便、性能稳定）的方法，才会受到人们的重视。

三、室内研究与实验方法

1.理论探索及反应历程的描述

天然沸石岩的发现和应用，研究沸石结构已势在必须。近代x射线衍射、红外光谱、

电子能谱和核磁共振等技术的显著进展，使人们对沸石结构的认识不断深化。沸石是一种含水的格架状硅铝酸外，硅氧四面体通过公用顶点彼此连接成各种形式的格架，硅氧四面体中的硅可被铝置换而形成铝氧四面体。在沸石的硅—铝氧格架中有很多的通道和孔穴，通常这些通道和孔穴由水分子填充。由于硅被铝置换而产生的电荷不平衡，一般由碱金属和碱土金属来抵偿。因通道内的水分子、碱金属和碱土金属与四面体联接得相当松弛，又易被逐出或置换，使得沸石具有分子筛特性—吸附作用、离子交换作用和催化作用。

设沸石的化学组成通式为：

$$MpDq\,[\,Alp_{+2}q\ SirO_2p^{-}_{+4}q_{+2}r\,]\cdot SH_2O$$

式中：Mp·Dq分别代表一价和二价金属，通常指钾、钠、钙、镁等离子。

根据上式，若用沸石的离子交换特性降氟，从理论上分析，可能性不大。从沸石的应用文献来看【31】【32】，液体物质的分离与净化并未提出氟离子的问题。因沸石中可交换离子系阳离子、即 Mp·Dq 被其它阳离子或 Mp·Dq 之间相互交换，我们用常规方法，以铵、钠、钾、氢离子分别改型处理沸石，结果证明对氟离子无明显的置换作用。F·J.Maier在水中除氟方法的综合报导中【8】，提到美国专利（U·S.Patent 2.210.965.Ang.13.1940和U·S.patent 2.210.966.Ang13.1940)曾介绍使用天然沸石或合成沸石为滤料，处理水中氟的方法，但是，对沸石完全转为阴离子交换的可能性及用可溶性铝盐再生时，铝离子与沸石结构的关系，看来从机理上并未弄清，因此，F·J.Maier认为该法效率极低，予以否定。R·L.Morris 等在使用沸石为交换剂的民用硬水软化设备时，发现过氟化物在离子交换过程中的吸附和被吸附性能，被认为是沸石表面沉积物的作用，并指出软化水中含铁物质似乎是关健因素【33】。利用表面活性物质的沉积作用降氟，是絮凝沉降法的理论，仍然未涉及沸石结构上的关系。当然，我们尚未见到该研究报告的第二部分（活化工艺）的资料，也没见诸实际应用，但是，我们已验证了这个事实：氯化钠作为硬水软化的再生剂是十分经济有效的，在这个交换过程中，也确实对氟化物有一定的吸附作用，然而容量十分有限，而且氯化钠对沉积在沸石表面上的氟化物，并不存在有效地再生作用。因此，借硬水软化过程除氟的实际应用价值，是令人怀疑的。

若利用沸石的吸附特性降氟，这在理论上将依赖于沸石分子筛的高极性的吸附表面，能否选择吸附氟的可能性，同时还与氟化物的结构，极性和化学键有关。若把沸石中主成分之一氧化硅看成胶粒，则表面分子电离并水解后生成硅酸：

$$SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3 = SiO_3^{2-} + 2H^+$$

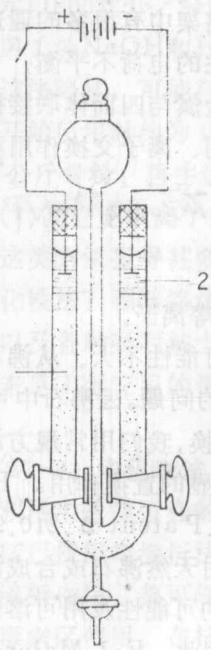
从电价力来看，因 SiO_3^{-2} 显负电荷，对氟离子吸附也是不可能的。另一主成份是氧化铝，J·A·Rabo对沸石中的铝水解问题，提出了与铝盐水解相似的方程【34】：

$$Al^{3+} + H_2O = [\,Al(OH)\,]^{2+} + H^+$$

$$Al^{3+} + 2H_2O = [\,Al(OH)\,]^{+} + 2H^+$$

上述反应从分子极性和化学健力的作用来看，铝的水解献出了正电荷。为了验证胶体的电性质，我们按照右图的装置进行了电泳试验：在U型管的底部中心接一个长颈斗，氢氧化铝胶体(右图—1)由长颈斗流入U型管内，氢氧化铝胶体上面注入硫酸钾稀电解质溶液(右图—2)，U 型管两端插入电极，当加上10伏的直流电压后，发现界面向阴极移动，

证实了氢氧化铝胶体是带正电的。铝盐水解和铝胶体带正电的性质，对吸附电负性极强的氟离子，提供了重要的理论依据。



电泳试检装置

为了促使上述反应在沸石中进行，并具有极好的可逆性，必须研究沸石活化工艺和选择再生剂的问题。

天然沸石并非理想的分子筛，一般沸石含量仅在50%左右，杂质(方英石、长石、黑白云母、蒙脱石等)的存在，使吸附作用受到一定影响，又由于双晶的存在，主孔道易发生堵塞，即使用铵离子疏通沸石主孔道[35]，也无能为力。为了提高天然沸石的吸附性能，按通常使用的活化沸石的方法：粉碎—酸浸—中和—水煮—干燥—焙烧，证明可以提高氟的吸附容量，但是这种工艺欲处理大量沸石，手续烦琐、成本较高，使沸石滤料的价格上升到1000元／吨以上。吉田秀夫在用沸石处理溶液中重金属离子时，用4～5N氢氧化钠溶液浸泡，并加热到95℃活化[32]，我们使用2—5%的氢氧化钠溶液直接浸泡沸石，无需加热，使沸石脱铝活化成功，达到了予期效果，而且沸石经此工艺处理一次后，即可连续使用。

活化处理对疏通沸石孔道和促进沸石中铝胶粒的形成，起了一定作用。但是，频繁地使氢氧化钠和单纯依赖沸石提铝供，将对沸石的结构产生严重影响。使用碱液再生的降氟方法，出现极性表面减小，孔道堵塞，磨损率增高，交换吸附容量下降等问题，主要基于这种原因。因此，再生剂的选择十分关键。

经过我们的实验研究证明，利用天然沸石岩作为降氟滤料，明矾是最理想的再生剂。明矾可看成硫酸钾和硫酸铝的混合物：$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$[36]，硫酸钾在溶液中电离：

$$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-}$$

硫酸铝在溶液中则分级水解：

$$Al^{3+} + H_2O = Al(OH)^{+2} + H^+$$

$$Al(OH)^{2+} + H_2O = Al(OH)^+_2 + H^+$$

$$Al(OH)_2 + H_2O = Al(OH)_3 + H^+$$

水解反应中放出质子H^+，溶液显酸性。各级水解均有相应的水解常数，一级水解远大于三级水解，而且进行程度较大，如果溶液中PH不断增高，水解反应可一直进行到最后三级。由于金属离子在水溶液中都是以水合状态存在，而水合离子本身可以看作是一种以H_2O分子为配位体的络离子，因此上述水解过程也就是络离子中的配位体逐步由H_2O转化为OH^-的过程，羟基络合物的一种可能，是借助羟基为中间体，把各单核络合物金属离子结合起来，成为多核络合物，于是铝离子在形成多核络合物时，可能发生如下水解平衡：

$$Al^{3+} + H_2O = Al(OH)^{2+} + H^+$$

$$2Al^{3+}+2H_2O=Al_2(OH)_2^{4+}+2H^+$$
$$6Al^{3+}+15H_2O=Al_6(OH)_{15}^{3+}+15H^+$$
$$7Al^{3+}+17H_2O=Al_7(OH)_{17}^{4+}+17H^+$$
$$8Al^{3+}+20H_2O=Al_8(OH)_{20}^{4+}+20H^+$$
$$13Al^{3+}+34H_2O=Al_{13}(OH)_{34}^{5+}+34H^+$$

通过羟基桥联而生成多核络合物的过程，放出水分子，使生成的配位水减少，同时生成的电荷却增加了。

沸石经明矾处理后，氟离子的交换吸附与再生过程是怎样进行的？这个反应历程的描述，须通过不同手段的测试工作进行验证。我们选用山东潍县的天然斜发沸石岩为标本，破碎至40～60目后，自然风干，称取三份（每份重四十克），制成三种不同状态的实验样品：

Z—01，原样用蒸馏水反复冲洗后自然风干。

Z—02，原样用蒸馏水冲洗干净后，再用5%明矾溶液反复交换处理，最后用蒸馏水冲洗干净，自然风干。

Z—03，原样用蒸馏水冲洗干净，用5%明矾溶液反复处理十次以上，用蒸馏水洗净残留在沸石上的明矾后，用含氟50毫克/升的原水进行交换，直至饱和，再用蒸馏水洗净残留的氟离子，自然风干。

上述三种不同状态的样品进行全分析，结果如表1。其中SiO_2，灼失量使用重量法分析；CaO、MgO、Fe_2O_3、FeO使用容量法分析；Al_2O_3、P_2O_5、TiO_2使用比色法分析；K_2O、Na_2O、MnO使用原子吸收法分析；F使用离子电极法分析。表1结果证明：经明矾处理后的沸石样（Z—02），比沸石原样（Z—01）中K、Al含量增加，而Ca、Mg、Na含量下降。它说明K^+有极好的阳离子交换特性，由于K^+的水合离子半径小，在沸石上，K^+还有较高的离子交换的选择性，当明矾溶液浸泡处理沸石时，K^+将有效地置换沸石中的Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+等离子，同时也起着疏通孔道的作用。在沸石中，靠正电荷来维系的碱金属和碱土金属，被K^+置换的同时，具有较强极性的铝的多核络合物，因富含正电荷，可能比较容易在沸石中聚集，此时硫酸根和氯离子则与铝的多核羟基络合物配位，以维持价电平衡。

表1 三种状态的沸石样品全分析结果

样品编号＼分析项目	% 结果													Σ%
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	FeO	P_2O_5	F	灼失	
Z-01	69.60	12.49	3.07	1.23	1.03	2.87	0.49	0.03	0.05	0.19	0.02	0.020	8.76	99.83
Z-02	69.24	12.81	2.00	1.03	1.01	5.17	0.26	0.02	0.05	0.19	0.02	0.022	8.28	100.08
Z-03	69.75	12.75	1.60	1.17	1.03	5.73	0.21	0.02	0.05	0.16	0.02	0.048	6.81	99.30

为了进一步验证上述反应，我们使用日本JEOL公司JC×A—733电子探针显微分

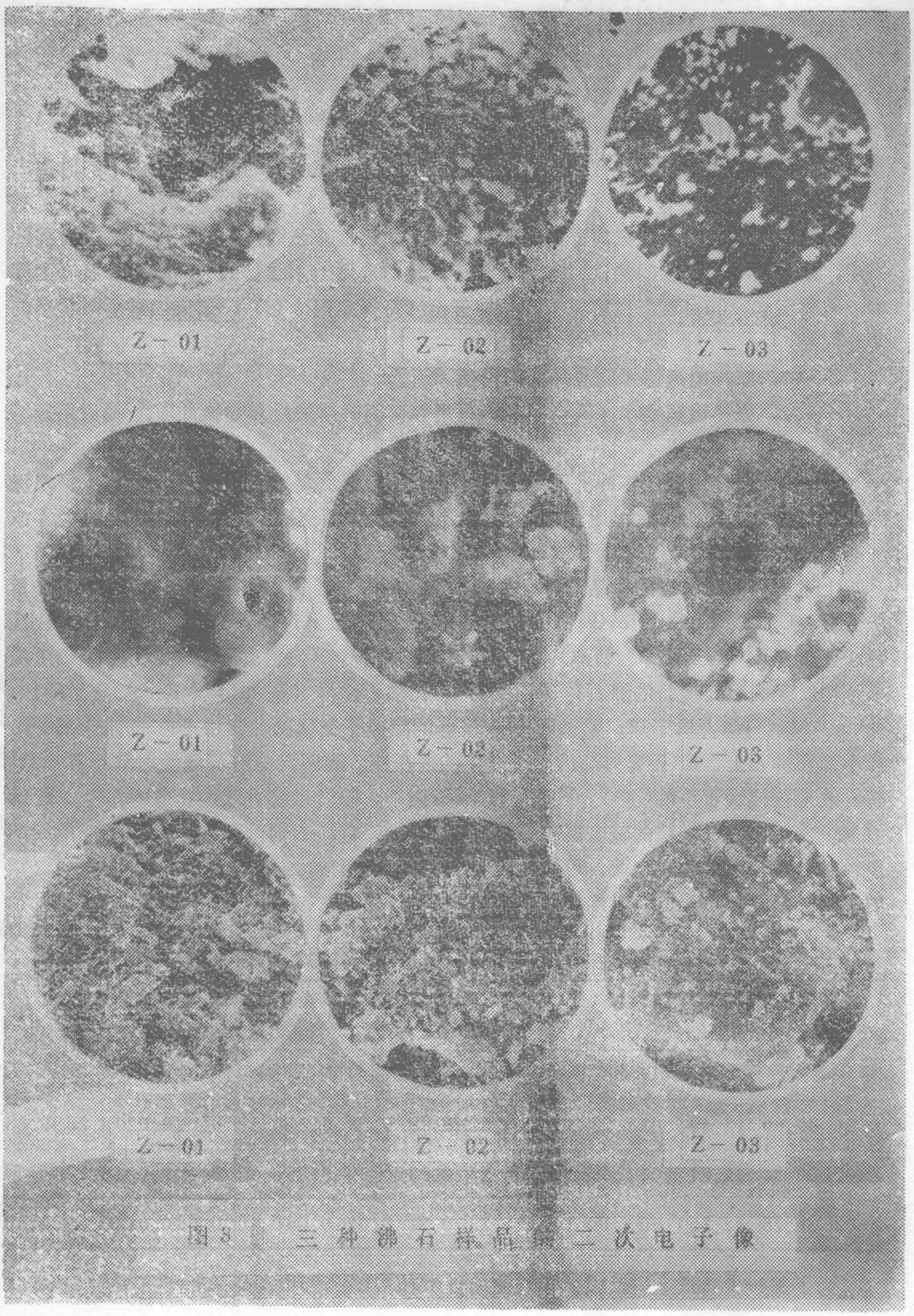


图8　三种沸石样品的二次电子像

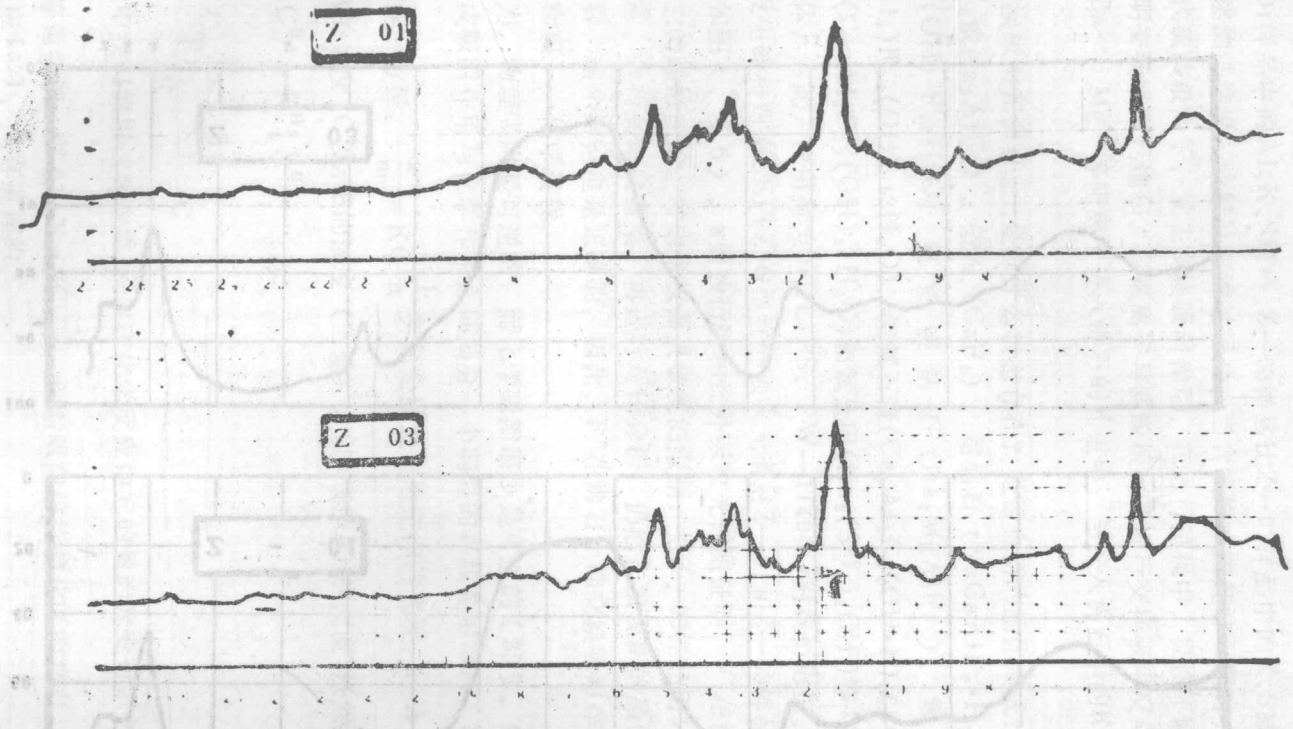


图 4　　沸石样品的 X　　射线衍射图

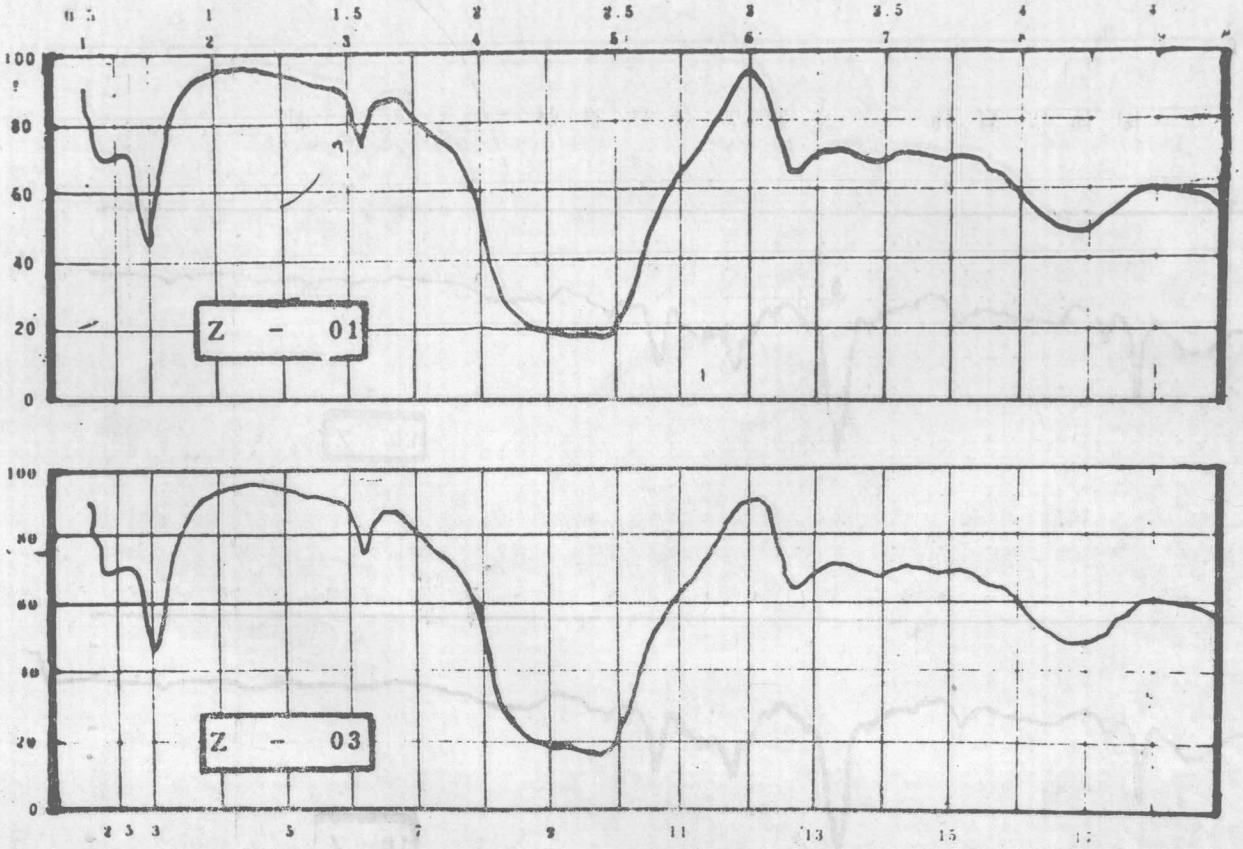


图 5 二种 [illegible] 石样品的红外吸收光谱图