



北京科技大学  
University of Science and Technology Beijing

# 沧水之“氟” ——北京科技大学澧泉行动实践论文

作者：王俊 张颖  
指导老师：黄凯



## 目录

摘要.....	3
关键词.....	3
引言.....	3
1. 饮水型氟中毒背景介绍.....	3
2. 沧州市水体氟污染现状.....	4
3. 高氟水的危害.....	4
4. 2016年沧州市东光县饮水型氟中毒概况及分析.....	5
5. 2018年沧州市部分地区饮用水氟含量概况及分析.....	6
5.1. 海兴县.....	7
5.2. 黄骅县.....	8
5.3. 东光县.....	9
5.4. 总结.....	10
6. 解决方案及实施办法.....	11
6.1. 对引黄入冀工程进行进一步推广与完善.....	11
6.2. 对村落附近化工厂的污染物排放进行限制与规范.....	12
①加强控制化工厂污染物总量的排放, 做好现场调查工作 .....	12
②提高工业废水监测人员的业务水平, 做好仪器设备的更新工作 .....	12
③进一步完善废水排放的质量控制体系.....	12
6.3. 利用北京科技大学黄凯教授的专利做成相关除氟产品并进行推广.....	12
7. 引用文献.....	13
8. 附录.....	13
8.1. 饮用水氟含量的检测步骤.....	13
8.2. 专利净水操作过程.....	14
8.3. 北京科技大学黄凯教授专利说明书.....	15
8.4. 北京科技大学除氟吸附剂专利申请书.....	17

**摘要：** 本文对河北省沧州市部分地区的饮用水氟含量以及氟中毒做出了一系列介绍。造成饮用水中氟含量过高的原因有多种，本文将根据走访地区的实地情况作出合理的分析。

**关键词：**

河北沧州，东光县，饮用水，氟含量，氟中毒，实验，净化，原因，解决方案

**引言：**

水是生命的起源，水的重量约占人体重量的三分之二，是人体健康成长所必需的无机化合物之一。然而，目前，全球仍有 7 亿人正饱受严重缺水的在折磨与困扰。这些人口所在地缺水的原因，有的是因为地处内陆气候干旱，有的是因为工业发展未达环境标准水污染。

现如今，随着工业水平的发展与提高，越来越多的重工业、高污染型的企业出现在人们的生活之中。一些未达到安全标准的工业废水排放到生活用水源中，导致生活用水中某些化学元素或者化学微粒严重超标，对人体健康造成了很大的威胁。同时，部分地区较为干旱，为了满足生活用水的基本需要，大多数居民靠开采深层地下水来解决，深机井水成为了这些地区的主要饮水来源。这二者成为一些地区饮用水中氟离子超标的主要原因。

长期使用含有过量氟离子的生活用水，会对人体造成极大的危害，诱发氟骨病、氟斑牙等多种疾病且常常不可完全治愈。此外，国家十三五计划中也明确指出，要推进生态文明建设，水资源的保护更是重中之重。

## 1. 饮水型氟中毒背景介绍

我国是世界上地方性饮用水氟中毒流行最广、危害最严重的国家之一。氟在自然界中多以氟化物形式存在于多种矿物中，且大部分氟化物易溶于水，造成我国部分地区的地下水中氟化物含量超标。目前，全国农村约有 7000 多万人饮用高氟水（氟含量 $>1\text{mg/L}$ ）。氟中毒是一种慢性全身性疾病，过量氟进入人体后，主要沉积在牙齿和骨骼上，形成氟斑牙和引发氟骨症。

据调查，全国氟斑牙的患者 1 亿多人氟骨症患者有三四千万，长年饮用高氟水所带来的种种疾病严重危害着人们的身体健康、困扰着人们的生活。饮水型氟中毒是中国氟中毒的最主要类型，患病人数也最多，高氟饮水的现象主要分布在山西、内蒙古、山东、河北、河南、天津、新疆、陕西、宁夏、江苏、安徽、吉林等 12 个省份。

在一些农村，氟斑牙、氟骨病十分常见，而这正是长期饮用氟离子含量超标的水体导致的。

氟对人体而言是一种极敏感的元素，过量的氟是一种全身性毒物。长期摄入会引起以牙齿和骨骼为主的病变，前者称为氟斑牙，后者称为氟骨病，严重会导致骨折，乃至全身瘫痪。

据统计，2013 年我国饮水型地方性氟中毒病区涉及 1136 个县（市、区），受威胁人口约 8851.7 万人，氟斑牙患者 2033.1 万人，氟骨病患者 133.7 万人。因此，国家及各级政府对地方性氟中毒的防治研究非常重视。

## 2. 沧州市水体氟污染现状

沧州市地处河北东部，东临渤海，北靠天津，与山东半岛和辽东半岛隔海相望。特殊的地理位置与自然环境，造成了该地浅层水苦咸、深层水含氟量高、农村饮水安全问题非常严重的现状。深层水西部氟含量一般在 1.1~ 3.5mg/L 之间，中部在 3~ 4.5mg/L 之间，东部氟含量大于 4mg/L，个别超标达 6mg/L。近些年来，由于连年干旱、地下水位不断下降等种种原因，农村饮用水问题主要靠开采深层地下水解决。然而每打一眼深机井，就新增一个氟病区。特殊的地理位置和种种自然条件的影响，再加上部分污染型企业未达标工业污水的排放，造成了农村饮用高氟水、苦咸水等问题仍很突出。



河北省水流现状

目前沧州市共有 560.40 万农村人口，其中 326.02 万人的饮用水并不安全。其中饮用水水质不达标的高达 256.47 万人，氟超标的达 208.23 万人、饮用苦咸水的达 32.66 万人、饮用严重污染水的达 10.27 万人、其他水质超标的达 5.31 万人；水量不达标的达 50.83 万人；用水方便程度不达标的达 8.80 万人；水源保证率不达标达 9.93 万人。

## 3. 高氟水的危害

地方性氟中毒是由于一定地区的环境中氟元素过多，而致生活在该环境中的居民经饮水、食物和空气等途径长期摄入过量氟所引起的以氟骨症和氟斑牙为主要特征的一种慢性全身性疾病，又称为地方性氟病。

氟中毒是一种慢性全身性疾病，早期表现为疲乏无力、食欲不振、头晕、头痛、记忆力减退等症状。过量氟进入人体后，主要沉积在牙齿和骨骼上，形成氟斑牙和氟骨症。

氟中毒病人常见的症状有头痛、头昏、困倦无力、萎靡不振、记忆力减退、食欲

不振、四肢关节疼痛、晨起加重、活动后缓解、四肢麻木、蚁走感、失眠等。因饮用高氟水而引起的这些病症一般使用药物治疗无明显效果，往往给家庭带来沉重负担，致使家庭贫困。



农村出现氟斑牙及氟骨症

长期饮用高氟水，可引起地方性氟中毒，出现氟斑牙和氟骨症，重者造成骨质疏松、骨变形，甚至瘫痪，丧失劳动能力。在氟病区，由于氟斑牙、驼背病屡屡发生，直接影响青少年入学、参军、就业和婚嫁。在这些高氟地区，尽管水中氟的含量比国家标准高出几倍甚至十倍以上。由于肉眼无法识别，再加上高氟水引发的关节变形多在三四十岁以后才有明显表现，所以这一严重的地方病长期以来并没有引起当地百姓高度注意。

#### 4. 2016 年沧州市东光县饮水型氟中毒概况及分析

河北省沧州市东光县人口较少，县城规模较小，整个县城经济条件比较落后，县城的边缘地带分布着几家工厂，其中不少工厂紧挨着居民们长期定居的村子。东光县长期解决不了高氟水问题的原因，不仅仅与当地的地质环境和自然条件有关，与其落后的经济发展状况以及尚未拥有成熟的净水技术也有很大关联。东光县经济发展模式缺乏产业创新，当地依旧优先发展重工业，对其他产业的扶持力度甚微，由此造成行业发展不均衡，并引发了严重的环境污染问题。

2016 年，经检测，沧州市东光县张达村和西郭桥村当地饮用水氟离子浓度高达 1.8ppm；再加上当地工厂污染物较多，环境问题较严重，饮用水的质量存在严重的问题。经了解，目前村中人口基本上都是老人与留守儿童，大多数年轻人不是出去打工，就是去县里定居，只有中老年人留守着家里的田地，经济来源主要依靠靠着农业的各种收入。村长表示近些年来有村民患癌症的几率增加，还有一些不知名的怪病在村子里蔓延。村民们只知可能与水质有关，但并不知道具体原因。村子里也有人家买一些净水仪器，但也仅仅只是少数。部分村民的手已经因为氟骨病严重变形，不少村民存在着各种程度的氟斑牙症状。

当地的氟污染不仅对人身健康造成了严重的危害，同时也制约着当地经济发展。村子里的经济水平得不到提高，村民们富裕不起来，整个村子更缺乏相关的资金与技术去治理高氟水。如今的村民大多是留守老人和留守儿童，文化程度并不高，很多人不太了解高氟水带来的危害。但是氟超标已经严重影响到了当地居民的生活，一些村民由于患病，为了治病将家里花得一贫如洗。高氟水带来的问题并不仅仅是表面上的对人们的身体健康造成影响，如果上升一个层面讲，它阻碍的是小康社会的全面建设，阻碍的是我们正在追求的“共同富裕”，阻碍的是中国基层人民生活水平与生活质量的提高。治理高氟水，不仅该被提上日程，更是迫在眉睫。

东光县先后采用过药物除氟、浅井与深井水混合饮用、活性炭吸附、反渗透等各

种方法来净水除氟。土的、洋的、半土半洋的改水降氟办法均有尝试，但因为处理水量小、处理水质不稳定且成本高昂等种种原因除氟效果并不理想。譬如使用除氟净化器，一年更换内芯成本就要 2000 多元，普通村民根本承担不起，并且除氟效果不是特别理想。由于工业污染严重，地下水氟超标严重，东光县政府在 2010 年确定了“改地下水源为地上水源，改单村供水为集中供 2 决农村饮水安全为推进城乡一体化供水”的思路。按照这一思路，东光县自来水公司、县环保局、卫生局拿出了具体实施方案：抓住“引黄济冀”、南水北调和实施农村饮水安全工程等有利时机，将饮水水源地工程与联村集中供水工程相结合并确定了观州湖水源地建设、供水厂布设、引水线路方案。水库前期利用“引黄济冀”水源，年引水一次可满足城区居民生活用水，虽然“引黄济冀”能暂时解决缺水问题，缓解当地高氟饮用水的窘境，但是长久下来，问题也就暴露了。黄河输水率低，水中含沙量高，水源输送到东光县，整个城区用水加上农村地区灌溉用水的量极大，“引黄济冀”就显得捉襟见肘了，这也是现在东光县还存在着高氟水的原因。

经了解，沧州市目前正处于治理环境污染的实验阶段，由于缺乏相关可借鉴的经验，虽然出台了不少政策，但却也是治丝益棼，没有达到好的效果。

## 5. 2018 年沧州市部分地区饮用水氟含量概况及分析

根据对沧州市部分地区当地居民的调查，部分氟离子超标的地区预估概况如下表：

沧州氟离子偏高的地区					
县	县综合描述	镇、村	地点描述	水质可行性	人口调查可行性
东光县	东侧工厂影响严重，氟斑牙受众人口十分多。	大单镇仇于村	氟斑牙人口众多	1、09 年水资源局检测：东光县张彦恒乡（氟含量>2.0mg/L）	高
盐山县	高氟地区，贫困县，海退陆地。然而盐山净水在近年来政府推动下，改善很大。	常庄乡吴家阁		1、盐山县 2016 年疾控中心顺利通过国家氟尿氟考核（氟中毒检测） 2、09 年水资源局检测：常庄乡氟含量>2.0mg/L)	自我感觉近年来，较为少见，水质改善
海兴县	高氟地区，贫困县，海退陆地。	付庄子以及周边村落	氟斑牙人口众多	海退陆地的地下水普遍氟偏高	
黄骅代管县级市	沿海，有港口，高氟	官庄	基本购买使用纯净水，不适用地下水。	沿海普遍偏高	
沧县		兴济镇	氟斑牙较多	由于沧州南水北调，水质改善	

影响因素：1、近年来，沧州南水北调，水质改善明显。  
 2、沿海、工厂、饮用地下水的地区，氟含量普遍偏高。  
 3、调查信息主要参考青少年氟斑牙状况，无法预测在南水北调后水质状况。  
 4、农村虽然采用集体供水的方式，但仍然部分采用地下水方式，地下水含氟量较高，便于研究并检测净化。

下面将对沧州市海兴县、黄骅县以及东光县的饮用水氟含量情况进行具体分析（实验检测具体步骤详见附录）：

### 5.1. 海兴县

海兴县位于沧州市东部，而此次经过调查的小山乡位于海兴县东部，共辖 19 个村，总人口 2.4 万人，耕地面积 2367 公顷，水产养殖业发达。

根据小山乡当地政府的情况说明，小山乡 19 个村的供水均来自第二水厂。第二水厂的水引自黄河之水，而 19 个村的饮用水、生活用水以及灌溉用水均来自第二水厂提供的自来水。

经检测，经过自来水厂处理过后的水样氟离子浓度达标。由此可见，国家的引黄入冀工程在海兴县开展得非常成功，至少在一定时间内解决了百姓吃水难的问题，经过处理的黄河水安全卫生，当地百姓可以放心饮用。下表为海兴县水样的检测数据：

所在县	序号	检测日期	采样地点	PH 值	电压值（单位：毫伏）	氟离子浓度（单位：ppm）	备注	净化后氟含量（单位：ppm）	备注	除氟率
	1	7月28日	尤东村村长家	6.99	333.4	0.5280	正常			
	2	7月28日	尤东村乐民超市	7.38	332.0	0.5585	正常			
	3	7月28日	尤东村腾贺饭店	7.51	330.3	0.5977	正常			
	4	7月28日	第一水厂	7.78	331.5	0.5698	正常			
	5	7月28日	尤西村韦德不锈钢制品厂	7.74	329.7	0.6122	正常			
	6	7月28日	刘会来家	7.85	330.6	0.5906	正常			
	7	7月28日	王海明家	7.75	329.5	0.6171	正常			
	8	7月28日	小山乡张皮村第二水厂	7.97	330.7	0.5882	正常			
	9	7月28日	第二水厂外地下水	7.65	317.8	0.9850	正常			
	10	7月28日	付庄子海鲜养殖基地	未检测	未检测	未检测	未检测			

## 5.2. 黄骅县

黄骅县，位于河北省东南部，总人口 47.4 万人，温带季风气候，东南海域与山东省无棣县水域相连。

与海兴县相比，黄骅县经济较为富裕，但县城周边的农村却仍然不在少数。根据朝向三个不同的方向，分别前往大仁村、八里庄、西化寨、王吉庄村、故县村、刘常庄村、苗庄子村、官庄村、张常庄村等村子进行了水样采集并进行了氟含量数据检测及分析。

据了解，东光县八里庄村等村落的日常用水都是由村大队统一提供的井水，再经家中的净化器净化后饮用。村民家中的净水器相对简陋，而村里也受限于经济状况，无法给村民统一安装更高级的净水设备。与此同时，部分村民有微微的氟斑牙症状，猜测是由于净水器无法除去过量的氟。在王吉庄村，许多村民深知地下水存在问题，不敢直接饮用，所以他们基本依靠便利店销售的矿泉水维持生活，可见地下水问题对村民的正常生活造成极大不便。部分村民对于来访者常常采用闭门不出的态度，从言语中可以推测出之前也会有部分组织前来调查借机推销而不做实事。

经检测，在黄骅县取样的这几个村落情况不容乐观，饮用水中的氟含量在国标饮用水中的氟含量的两三倍左右，仅有西化寨饮用水氟含量正常，与采水过程中发现的氟斑牙情况基本吻合，这也证明了黄骅县饮用水氟含量的严峻性。当地饮用水质量亟待提高，而饮用水中的氟离子浓度，也亟需改善。下表为黄骅县几个村落氟含量的相关数据：

所在县	序号	采样地点	PH 值	电压值（单位：毫伏）	氟离子浓度（单位：ppm）	备注	净化后氟含量（单位：ppm）	备注	除氟率
黄骅县	11	统一供井水	8.31	297.7	2.1951	超标			
	12	大仁村 1	6.91	296.3	2.3212	超标	0.26	正常	88.80%
	13	大仁村 2	8.22	300.0	2.0026	超标			
	14	八里庄机井 380 米	8.21	291.9	2.7667	超标	0.31	正常	88.80%
	15	西华寨出水冰冷	7.67	334.3	0.5095	正常			
	16	王吉庄村 1	7.78	293.0	2.6479	超标	0.25	正常	90.56%
	17	王吉庄村 2	8.72	292.9	2.6585	超标			
	18	王吉庄村 3	8.09	287.7	3.2715	超标			
	19	故县村 1	8.18	298.2	2.1517	超标			
	20	故县村 2	8.05	298.7	2.1092	超标			
	21	故县村 3	8.21	298.5	2.1261	超标			



22	刘常庄村 1	8.34	290.9	2.8793	超标	0.35	正常	87.84%
23	刘常庄村 2	8.10	290.8	2.8909	超标			
24	苗庄子村 缸里水	8.42	290.0	2.9846	超标			
25	苗庄子村 自来水1	7.89	290.0	2.9846	超标			
26	苗庄子村 自来水2	7.70	289.2	3.0815	超标			
27	苗庄子村 自来水3	7.71	288.5	3.1687	超标			
28	官庄村1	8.30	302.2	1.8343	超标			
29	官庄村2	8.02	303.7	1.7277	超标			
30	官庄村3	8.20	302.5	1.8124	超标			
31	西华1	7.79	334.1	0.5136	正常			
32	西华2	7.67	336.5	0.4667	正常			
33	西华3	7.69	336.5	0.4667	正常			
34	张常庄村 1	8.10	296.9	2.2663	超标			
35	张常庄村 2	7.76	297.7	2.1951	超标			
36	张常庄村 3	8.48	297.3	2.2304	超标			

### 5.3. 东光县

东光县地处华北平原冀东南部，黑龙港流域下游，沧州市南部，全境横距 36.5 公里，纵距 32.5 公里，总人口 35 万人。根据 2016 年的检测，这里可能存在着一些较为严重的问题。

据当地居民表示，近年来，东光县大力发展高能耗、高污染的重工业，空气污染、水污染都十分严重但无人治理，居民本人也可以大致讲述出几个存在问题的村子。

东光县主要靠机械等重工业发展经济，此处留守的大多是老人，他们的孩子都大多去外地谋生。在走访调研的几个村子内，只有两个村子在去年冬天完成了黄河水引进工程。但其余村庄，都使用村里大队统一供给的深井水。据了解，已经有四个组织在东光县进行过水样采取，但令人遗憾的是，并没有哪一个组织真正做到切实解决这个问题。

村中老人反映，大家都知道由于化工厂的开设，村里地下水有问题。但化工厂是维持村庄对外出口的经济命脉，化工厂不能停。同时大家还对引进的黄河水，水质问题存疑。

经检测，东光县大部分村庄与预估相同，除却两个饮用黄河水的村子，其他村子的氟含量严重超标。部分村民确实实地存在氟斑牙这一症状，同时班庄村的村民也表示“我们的水肯定有问题，但是无人治理”，而当地出租车司机也透露大单镇化工污染严重，饮用水存在问题的可能性很大。

下表为东光县部分村子饮用水氟含量的检测结果：

所在县	序号	采样地点	PH值	电压值（单位：毫伏）	氟离子浓度（单位：ppm）	备注	净化后氟含量（单位：ppm）	备注	除氟率
东光县	37	班庄村	8.01	284.0	3.7920	超标	0.31	正常	91.82%
	38	西郭桥1	7.26	352.3	0.2484	正常			
	39	西郭桥2	7.19	356.3	0.2118	正常			
	40	于达村1	8.09	285.3	3.6003	超标	0.32	正常	91.11%
	41	于达村2	8.10	285.7	3.5433	超标			
	42	于达村3	8.11	284.0	3.7920	超标			
	43	大单村1	8.05	293.0	2.6479	超标			
	44	大单村2	7.92	296.5	2.3027	超标			
	45	张达村1	7.74	352.0	0.2514	正常			
	46	张达村2	7.66	354.4	0.2285	正常			

## 5.4. 总结

### ①概况

总体上看，河北省沧州市近几年来水质有所改善，已经有一些地区的饮用水氟含量由原来的超标变为正常。但由于种种原因的存在，即便是相隔最近的几个村子，依旧存在饮用水氟含量差距很大的情况，并且现在依然存在不少村子存在饮用水氟含量过高的问题，随之而来的，是这些地区高病率的氟骨病与氟斑牙现象。

### ②分析

造成饮用水中氟含量过高的原因是多样的，主要以深井水的开采和化工厂污染为主。在黄骅县周边的几个村落，饮用水氟含量过高的现象并不少见，其中大多数是由于深井水的过度开采。同时，在东光县，16年曾经存在问题的张达村和西郭桥村的饮用水氟含量却由超标变成了正常。究其原因，是因为这两个村子于近期将饮用水的来源从深井水变为了黄河水，国家推行的引黄入冀工程在此时切切实实地发挥了作用，造福了广大百姓。也许引黄如冀工程目前尚未成熟，涉及范围也并非那么广，这也就造成了同县村里水质不一的情况。此外，在东光县，深井水的污染主要来源于周边的化工厂以及各种重工业。不加限制地排放污染物使得当地的水污染与空气污染都已十分严重，当地居民也已经感受到了事情的严峻性。

## 6. 解决方案及实施办法

### 6.1. 对引黄入冀工程进行进一步推广与完善

引黄入冀工程虽缓解了河北省地区的紧张用水问题,但仍存在一点的弊漏,造成输水效率低下,不能普及到大面积的缺水地区,所以需要进一步的完善。纵观来看,引黄入冀工程需要在以下五方面进行调整:

#### ①工程不配套,影响引黄工程效益的发挥

河北省引黄总干渠基本上是利用现有的排水河道,支渠大多是利用现有的排水渠道。因引黄需要将排水河道改为引水渠道,故引水时易形成倒坡,加上现有渠道淤积严重,造成支渠引水困难。今后应抓紧做好引黄灌区总体规划,结合我省大搞农田基本建设提出的“节,打,蓄,引”工程,抓紧搞好引黄灌区各项配套工程建设,在明确灌区受益范围的基础上,进一步完善乡、村级引水支、斗渠配套工程尽快使乡、村用水单位能够引、蓄、用工程配套,做到引黄水能引得进,蓄得住,用得上。

#### ②蓄水能力不足,影响引黄调度

引黄入冀是利用山东省引黄灌区非灌溉季节引水,引水期和农业用水季节不完全相符,引来的水量必须利用塘库河渠存蓄,以备使用。目前由于河渠淤积,容量减少,坑塘与河渠之间缺少连接引渠,不能灵活调度,同时各河普遍缺少必须的节制工程,因而使河渠坑塘不能全部用来蓄水。今后要按照引、蓄、用并重,河、渠、塘、库统一调节蓄水的原则,在引黄配套工程中突出抓好增加蓄水能力工程项目的建设,尽快搞好河渠清淤扩挖,沿河建闸分段拦蓄,新建和扩挖塘库等蓄水工程,提高蓄水能力,为充分利用引黄水资源创造条件。

积极推广直灌,减少水量损失,提高引黄水的利用率引黄期间的11月至12月初正值河北省东南部小麦冬灌季节,引黄水量应当先期进行冬灌,后期水量再利用河渠塘库存蓄。

#### ③防止污染,保证引黄水质为高氟饮水区城乡提供可用的生活用水。

黄河位山引水闸水质较好,进入河北省境,途径180km总干渠输送过程中,为保证水质不被污染,目前尚需解决好以下几个问题:一是清河县向清凉江排放工业生活污水问题,该县排污口在清凉江张二庄闸上5km处。目前日排污水在4万t左右,必需采取措施加以解决;二是引黄前期衡水地区利用清凉江拦蓄和平闸引卫运河基流污水问题,1944年引黄开始后清凉江衡水段槽蓄卫运河污水800万立方米;三是江江河下游和沧州市引黄干渠相连,该河如引蓄卫运河污水过多则有可能使下游周通闸漫溢而污染引黄水质。今后为解决沧州市部分市、县饮用高氟水问题,首先要解决各种污染源问题,加强水质保护,使引黄水质能达到生活用水标准。

#### ④进一步加强引黄管理工作,保证工程正常运用

按照两省引黄协认,规定引水期黄河孙口水文站流量不小于200立方米/s,引水口黄河含沙量不大于20kg/立方米的情况下位山闸开始引水。送入入卫涵闸河水含沙量应低于2kg/立方米。今后在引水中要尽量提高沉沙池沉沙效果严格控制出池入渠含沙量。减少渠道淤积,为正常输水提供保证。

同时要重视研究解决因引黄河水带来的泥沙淤积对渠道和环境造成的不利影响。1944年首次引黄,位山闸含沙量为13kg/立方米,经沉沙池处理入渠含沙量为2kg/立方米入卫口含沙量为0.9kg/立方米,入卫口输沙总量为35.6t。实地检查发现总干渠上解个别渠段淤积已较严重,临西小屯段右岸边坡淤积厚度在0.5~1m左右,清河沈庄段渠底淤积多在0.5m以上。今后随着沉沙池内的淤积,进入总干渠的泥沙将有可能增加。河北省引黄总干渠多是利用排水河道输水,其中清凉江是河北省东南部黑龙港

地区主要排沥河道。今后要加强泥沙观测工作,及时掌握河道冲淤变化情况,如果淤积严重则应及时采取措施,以保证河道排水和输水的双重功能。

同时,要安排好引黄总干渠其它各项水文监测工作,输水期间要设置必要的水文监测断面,对总干渠和各支渠进水闸的水位、流量、泥沙、水质等项目全面进行观测。为今后科学配水,合理征收水费以及其它需要提供可靠根据。

引黄输水干渠途经河北省三市、地 22 个县在引黄中各方面遇到的和矛盾较多,为了保证顺利供水,必须加强管理,在整个输水期间要切实做好统一安排,统一调度,加强水政监察,保证引黄工作的顺利进行。

## 6.2. 对村落附近化工厂的污染物排放进行限制与规范

### ①加强控制化工厂污染物总量的排放,做好现场调查工作

首先要结合各行各业实际用水的情况,制定出带有强制性的滚动式年污水处理效率和工业废水排放达标率。现场取样调查是制定污水处理具体方案的基本前提之一。在具体的调查工作中,应该做到化工单位的生产工艺的过程、原料、染料的消耗种类,分析污水具体的成分以及企业相关废水处理设施的运转情况。从而确定出合理的废水采样点位、时间和采样的频率,制定出合理的方案。

### ②提高工业废水监测人员的业务水平,做好仪器设备的更新工作

化工厂工业废水的监测是一项技术性的工作专业性比较强,所以提高专业人员的素质来说是一项十分关键的工作。所以笔者建议采取多项措施进行环境监测技术人员的培训工作。另外对于环境监测部门,应该对工业废水的监测设备进行不断的更新,提高其先进程度,更好的为环境管理服务。笔者认为应该首先强化混凝设备,研制经济适用的强化混凝强化设备。其次,不断研发效率较高的光催化设备,最近几年随着太阳能技术的广泛应用,光催化处理方法正在受到人们的广泛关注,并取得了相当不错的成绩。最后,工业废水的处理设备还应该朝着一体化的方向发展。

### ③进一步完善废水排放的质量控制体系

化工厂应该严格按照《环境监测质量保证管理规定》的规定,根据废水监测的各个环节,环境监测部门应该制定一套完整的规章制度,落实岗位的目标责任制,从而能够有效的使得监控人员进行废水监测工程的全过程控制,强化质量控制措施,进一步完善控制手段。

## 6.3. 利用北京科技大学黄凯教授的专利做成相关除氟产品并进行推广

后期团队将把实践中所取得的成果进行转化,将所研发的净水产品推广,寻求公益慈善组织和当地政府政策支持,公益性地无偿地向农村居民提供氟离子吸附剂配套服务。

目前团队已将实践的资料进行整理,计划发送给沧州市环保部门以及中国扶贫基金会等慈善机构,希望其能够与本团队一同合作,大规模生产我们的净水产品,无偿捐赠给当地受氟危害的村民,做到在一定时间内解决村民的饮水安全问题。

同时,团队凭借此社会实践项目,已经成功完成互联网+创业竞赛的申报,撰写了完整的商业计划书(具体见附件),未来还将参加摇篮杯、ICAN 等著名创业竞赛,相信凭借我们优秀的产品和成熟的模式,一定能在大赛中取得较好成绩。届时,团队将有机会与一些著名的商业组织相识,经过我们的争取,与这些商业组织达成合作之后,我们就可以在大面积范围内,以低价格销售给有需要的人们。以下为灃泉团队简略版的商业计划:

在发展初期,将利用自身优势,寻求各相关慈善机构和政府的帮助与指导,在农村开展产品试点调研活动,以改善公司产品及营销模式,提升管理能力,更好的符合目标用户的需求。建立三个示范区,利用自身独特的公益性,积极寻求外界公司的支

持与合作，扩大号召力与影响力。同时，本项目响应国家号召，符合政策要求，本公司将与当地政府洽谈协商，寻求政策支持，开展推广活动。

在树立一定品牌形象之后，扩大产品市场，在河北省内所有受氟污染影响的农村及周边地区展开营销。同时，由于受污染地区农作物销售困难，我公司计划，先利用水净化技术，保障其农作物安全性达标，再统一收购农作物，销售给京东等第三方公司。通过其中差价，实现“自我造血”功能，所得收入全部用于本公司公益活动的正常运转。

在公司发展后期，随着技术的成熟和公司运营的稳定，继续扩大产品市场，将在全国范围内氟污染严重的农村展开销售。同时，令部分产品投入城市市场正常销售。所得全部盈利均将用于公益项目。

经计算，本团队一套产品成本价格不足百元，如若大量投资，可保证相当大一部分地区内的村民得到好处，而且我们的吸附剂无污染无副作用，这就是我们与现有技术优势所在，相信会有许多组织愿意与我们一同合作，与氟超标问题抗争到底。

## 7. 引用文献

【1】张雪岭. 引黄入冀工程管理运用中存在问题及对策[J]. 河北水利水电技术, 1996(01):24-26.

【2】吕海涛. 化工厂工业废水排放与监管体系完善方式分析[J]. 资源节约与环保, 2014(01):92.

## 8. 附录

### 8.1. 饮用水氟含量的检测步骤

#### 1. 氟试剂盒

使用试剂盒检测水，将溶液颜色与标准比色卡得出一个氟含量的范围，可测出明显超标或合格的水样。但一旦结果不是很明显，则采取方法 2

实验目的和要求：检测饮用水中氟离子浓度的大致含量

实验原理：水中氟离子与镧、氟试剂（茜素氨羧络合物）在适宜 PH 下生成蓝色三元络合物，颜色随氟离子浓度的增加而加深。

实验设备：试管，量筒，容量瓶，胶头滴管，玻璃棒，检测试剂，氟比色卡

实验步骤：

- ① 为了避免水样酸碱性对实验测定的干扰，首先我们利用 pH 试纸测定待测水的大致 pH 值，保证待测水的 pH 值在 4~7 范围内
- ② 接下来，准备干净的烧杯、锥形瓶、试管等仪器。为了使实验结果更加准确可靠，再用刚刚从和平井里打来的井水润洗一遍仪器。
- ③ 取 10ml 待测井水，将 10ml 井水转移到锥形瓶中。
- ④ 撕开一包氟（一）试剂，我们可以看到水的颜色发生了明显变化
- ⑤ 接下来，用注射器取 1ml 氟（二）试剂加入锥形瓶中，摇晃锥形瓶，水样再次出现明显变色
- ⑥ 最后，将水样转移至比色瓶中，静置 5 分钟与比色卡进行比色

⑦. 接着，再取 10ml 矿泉水测试，与井水进行对比实验

⑧将试管和氟比色卡置于光线明亮的白版上，从上往下观察，对比颜色，得出结论。

## 2. “氟离子选择电极法”

使用专业实验室仪器，通过测水样电压值，再用实验数据拟合所得的公式计算得出氟含量，准确测量水中氟含量。

实验目的和要求：检测饮用水中氟离子浓度的大致含量

实验原理：通过测水样电压值，再用实验数据拟合所得的公式计算得出氟含量。

实验设备：试管，量筒，容量瓶，胶头滴管，玻璃棒，磁力搅拌器，电极仪器表。

实验步骤

①取 10ml 水样于 50ml 的容量瓶中，加入 10ml 缓冲液，定容至 50ml，摇匀；

②将定容好的溶液倒入小烧杯中，再放入一颗磁性搅拌子；

③用清水清洗电极至仪器表显示的数值达到或超过 320mV；

④将电极放入盛有溶液的烧杯中，开启磁力搅拌器，观察仪器表的数值；

⑤待数值稳定后读数，所得数值记录下来，为电压值；

⑥计算：根据拟合曲线公式  $y = -57.703x + 277.07$  和  $x$  与氟离子含量的关系  $c(\text{mg/L}) = 5 * x$ ，可计算得出氟含量。

## 实验干扰及准确性分析

样液中若存在 0.2 倍的  $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Co}^{2+}$ ，或者 1 倍浓度的  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ ，将干扰测定，大量的氯化物，硫酸盐等离子也将引起干扰，使实验数据偏高。根据对实验环境和样液来源的分析，实验者认为，实验环境不会给实验结果带来干扰，自来水样液也不存在干扰因素，唯独地下水样可能会由于土壤中存在的一些离子对实验结果造成影响。由于实验装置简陋，实践团队未准备充足实验方法和技术以排除可能存在的实验干扰，造成实验结果的准确性下降。

## 8.2. 专利净水操作过程

净水过程包括净化和再检测

### 1、净化

使用磁力搅拌器配合适量的除氟吸附剂使用，搅拌大约一小时达到最佳净化效果。最后用滤纸进行过滤即可得到氟含量正常的水。

### 2、再检测

重复之前检测的实验过程。

观察水中含氟量是否减少。

具体步骤如下：

①取 1L 自来水，加入 3g 吸附剂（按照实验原料中的固液比）

②充分搅拌，反应 15 分钟（若加热，温度控制在 35 度以下，建议不加热）

③通过分层过滤过滤掉吸附剂，剩余溶液为已净化的氟离子、砷离子、重金属离子达标的水溶液（家庭推广采用细空铁丝网过滤）

④采用电极法再次检验水中氟含量。



## 8.3. 北京科技大学黄凯教授专利说明书

### 一种利用大蒜废弃物吸附清除废水中重金属及染料的方法

#### [0001] 技术领域

本发明涉及一种大蒜废弃物吸附剂材料的制备方法,用于水中重金属离子及染料分子的深度净化。

#### [0002] 背景技术

近年来,重金属及染料废水引起的环境污染问题日益威胁着人们的生命健康和生活安全。传统的净化处理办法,如沉淀、絮凝等虽然操作简单,但是往往需要消耗大量化学试剂,净化后又会产生含有毒重金属或染料成分的二次废渣以及对于 ppm 级极稀浓度的废水净化效果欠佳等缺点;活性炭吸附或离子交换树脂净化,则存在成本高、容易失效的缺点;膜分离、电渗析等方法净化效果虽然好,但是操作复杂、设备投资大等缺点。而利用生物质废弃物为原料,制备合成出吸附剂材料,用于废水中重金属或染料分子的净化,具有成本低廉、净化效果好、环境友好的特点。本发明拟采用大蒜废弃物来做原料,制备可以实现以上净化功能的吸附剂材料。

[0003] 我国是大蒜生产大国,年产量上 1100 万吨,约占全球总产量 75% 以上(丁雄. 对我国大蒜产销的调查与思考. 长江蔬菜, 2007, 10:1-3. ),同时每年产生大量的废弃物,包括大蒜茎、大蒜皮、大蒜叶以及提取精油后的大蒜渣等。大量的大蒜废弃物至今未能得到很好的开发利用,目前有将其用于提取大蒜多糖的(陈雄. 从制备大蒜精油的废弃物中提取大蒜多糖的研究. 食品工业科技, 2007, 28 (1):117-119. ),或综合提取其中多种有益成分的(魏金凤, 曾小兰, 王予东, 陈永飞. 大蒜精油提取后废弃物综合利用的研究. 信阳师范学院学报, 2002, 15 (1):95-97. ),但是提取后还是产生大量的固体废弃物得不到恰当的利用,往往堆弃了事,既占地方,又浪费了资源,腐烂散发出的臭味还污染空气。因此,如何合理有效地实现大蒜废弃物的高值化开发利用迫在眉睫。

[0004] 本发明的目的就是提供一种有效的改性方法,将大蒜废弃物用来制作成吸附剂材料,用于废水中重金属离子及染料分子的吸附净化,既可从治理环境污染问题,又可拓展大蒜废弃物的应用范围,使其变废为宝,给大蒜产业带来新的价值增长点。

#### [0005]

#### 发明内容

[0006] 本发明是将大蒜废弃物,包括大蒜茎、大蒜皮、大蒜叶以及提取精油后的大蒜渣等,经过水洗、碱浸(或盐浸)、洗涤、真空低温干燥、破碎、分级等若干道工序后制备而成吸附剂材料。该方法制备而成的吸附剂材料,按照一定比率与重金属水溶液或染料水溶液接触,即可发生吸附作用,过滤之后即可实现水溶液中有毒重金属或染料分子的清除。该方法操作简单,处理周期短,无二次污染且处理成本低。

[0007] 以上所述利用大蒜废弃物清除水溶液中重金属离子或染料分子的方法,具体包括工艺步骤:

- 1) 取一定量蒜茎、大蒜皮、大蒜叶以及提取精油后的大蒜废弃物,进行水洗,备用;
- 2) 将水洗后的大蒜废弃物与碱、水按照 1:0.05-0.2:0.5-2 的质量比例进行搅拌混合

## 一种利用大蒜废弃物吸附清除废水中重金属及染料的方法

### [0001] 技术领域

本发明涉及一种大蒜废弃物吸附剂材料的制备方法,用于水中重金属离子及染料分子的深度净化。

### [0002] 背景技术

近年来,重金属及染料废水引起的环境污染问题日益威胁着人们的生命健康和生活安全。传统的净化处理办法,如沉淀、絮凝等虽然操作简单,但是往往需要消耗大量化学试剂,净化后又会产生含有毒重金属或染料成分的二次废渣以及对于 ppm 级极稀浓度的废水净化效果欠佳等缺点;活性炭吸附或离子交换树脂净化,则存在成本高、容易失效的缺点;膜分离、电渗析等方法净化效果虽然好,但是操作复杂、设备投资大等缺点。而利用生物质废弃物为原料,制备合成出吸附剂材料,用于废水中重金属或染料分子的净化,具有成本低廉、净化效果好、环境友好的特点。本发明拟采用大蒜废弃物来做原料,制备可以实现以上净化功能的吸附剂材料。

[0003] 我国是大蒜生产大国,年产量上 1100 万吨,约占全球总产量 75% 以上(丁雄. 对我国大蒜产销的调查与思考. 长江蔬菜, 2007, 10: 1-3. ),同时每年产生大量的废弃物,包括大蒜茎、大蒜皮、大蒜叶以及提取精油后的大蒜渣等。大量的大蒜废弃物至今未能得到很好的开发利用,目前有将其用于提取大蒜多糖的(陈雄. 从制备大蒜精油的废弃物中提取大蒜多糖的研究. 食品工业科技, 2007, 28 (1): 117-119. ),或综合提取其中多种有益成分的(魏金凤, 曾小兰, 王予东, 陈永飞. 大蒜精油提取后废弃物综合利用的研究. 信阳师范学院学报, 2002, 15 (1): 95-97. ),但是提取后还是产生大量的固体废弃物得不到恰当的利用,往往堆弃了事,既占地方,又浪费了资源,腐烂散发出的臭味还污染空气。因此,如何合理有效地实现大蒜废弃物的高值化开发利用迫在眉睫。

[0004] 本发明的目的就是提供一种有效的改性方法,将大蒜废弃物用来制作成吸附剂材料,用于废水中重金属离子及染料分子的吸附净化,既可从治理环境污染问题,又可拓展大蒜废弃物的应用范围,使其变废为宝,给大蒜产业带来新的价值增长点。

### [0005]

### 发明内容

[0006] 本发明是将大蒜废弃物,包括大蒜茎、大蒜皮、大蒜叶以及提取精油后的大蒜渣等,经过水洗、碱浸(或盐浸)、洗涤、真空低温干燥、破碎、分级等若干道工序后制备而成吸附剂材料。该方法制备而成的吸附剂材料,按照一定比率与重金属水溶液或染料水溶液接触,即可发生吸附作用,过滤之后即可实现水溶液中有毒重金属或染料分子的清除。该方法操作简单,处理周期短,无二次污染且处理成本低。

[0007] 以上所述利用大蒜废弃物清除水溶液中重金属离子或染料分子的方法,具体包括工艺步骤:

- 1) 取一定量蒜茎、大蒜皮、大蒜叶以及提取精油后的大蒜废弃物,进行水洗,备用;
- 2) 将水洗后的大蒜废弃物与碱、水按照 1 : 0.05-0.2 : 0.5-2 的质量比例进行搅拌混合



## 8.4. 北京科技大学除氟吸附剂专利申请书

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102557181 A

(43) 申请公布日 2012.07.11

(21) 申请号 201210019530.1

C02F 103/30(2006.01)

(22) 申请日 2012.01.20

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 黄凯 朱鸿民

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C02F 1/28(2006.01)

B01J 20/24(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种利用大蒜废弃物吸附清除废水中重金属及染料的方法

(57) 摘要

一种利用大蒜废弃物吸附清除废水中重金属及染料的方法,具体为:取一定量大蒜废弃物,进行水洗,水洗后的大蒜废弃物与碱、水按照 1:0.05-0.2:0.5-2 的质量比例进行搅拌混合反应,搅拌 12-24 小时,过滤,得到固体产物,将以上固体产物用水洗直至中性,送入真空烘箱在 60-120°C 干燥,打碎、筛分,40 目以下颗粒收集即为吸附剂,配制浓度 0.1-10mmol/l 的重金属离子或染料分子的水溶液,加入与水溶液的体积比为 0.5-10g/l 的吸附剂,室温下振荡 0.5-24 小时,吸附剂可充分吸附水溶液中的重金属离子或染料分子。本发明的有益效果是:设计合理,操作简单,效果显著,且处理成本大幅度降低,仅相当于传统处理方法成本的 10-15%,处理周期也大为缩短,且吸附处理后不会引起二次污染、操作简单,易于推广。

