



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202306054

中图分类号 X703

文献标识码 A

钱光磊, 谢陈鑫, 陆彩霞, 等. 基于电絮凝法处理矿区高浓度含氟地下水动力学分析[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3525-3533. [QIAN Guanglei, XIE Chenxin, LU Caixia, et al. Kinetic analysis of treating high fluorine groundwater in mining area by electrocoagulation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3525-3533.]

基于电絮凝法处理矿区高浓度含氟地下水动力学分析

钱光磊, 谢陈鑫[✉], 陆彩霞, 靳晓霞, 陈聪聪, 王锡民

中海油天津化工研究设计院有限公司国家工业水处理工程技术中心, 天津 300131

摘要 采用铝电极电絮凝体系对矿区高含氟地下水进行处理, 研究了高氟浓度下电絮凝除氟过程, 分别考察了电流密度、极板间距、进水氟质量浓度及 pH 对除氟效果和动力学常数的影响, 并建立了电絮凝除氟动力学方程模型。结果表明: 最佳除氟参数为电流密度为 $450 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 极间距为 5 mm, pH 为 6.0~7.0; 当进水氟质量浓度为 $12.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 经 60 min 电絮凝除氟后可使进水氟质量浓度由 $12.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 整个除氟过程遵循一级反应动力学模型且除氟动力学常数取决于电流密度、极板间距和进水氟质量浓度。絮体结构与成分分析表明, 在 pH=6.0~7.0 条件下, 电絮凝体系中主要形成的无定型羟基铝化合物使除氟效果达到最好, 较高的进水氟质量浓度有助于提高铝离子利用效率。

关键词 电絮凝; 除氟; 动力学模型; 矿区含氟地下水

氟是自然界广泛分布的元素之一, 亦是人体必须的微量元素之一, 但长期暴露于高氟环境中会对人体健康造成危害。自然界中高强度矿石开采尤其对含氟伴生矿石开采会形成高含氟排水或地下水, 对当地居民生活用水安全构成威胁^[1]。目前, 有关地下水除氟技术主要包括吸附法^[2]、化学沉淀法^[3]、电渗析法^[4]及电絮凝法^[5]等, 但上述方法均存在一定缺陷, 如吸附法需消耗一定量化学药剂再生且吸附容量受 pH 影响较大; 化学沉淀法药剂投加大, 产泥量大且难以深度除氟; 电渗析法处理成本较高且产生一定量浓水。电絮凝除氟因占地面积小、成本低、除氟效率高, 已成为国内外研究的热点, 多数研究^[5-6]集中于电极材料改性、参数调节控制、除氟机理及组合工艺等。有研究^[7]表明, 当氟离子质量浓度在 $3\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在施加同等电量条件下, 铝电极体系相比于铁电极体系具有更好的除氟效果; 而当进水氟离子质量浓度在 $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时, 相同除氟效率下铝复合电极比单纯铝电极体系拥有更好的有机物和悬浮物去除效果^[8]。另外, 在铝电极体系中, 当电流密度为 $4\sim 15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 氟离子进水质量浓度为 $4\sim 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氟离子去除率约在 80%~99%, 但当 pH<5 或 pH>10 时, 铝电极体系所形成的氢氧化铝会发生水解, 导致絮体吸附能力下降, 除氟效率显著降低^[9-10]。有研究在铝电极体系下通过引入钙、镁、氯离子来改变所形成絮体与氟离子的结合状态或提高离子强度以提高氟离子去除效率, 并探讨此种情况下的除氟机理^[11-12]。但上述研究多集中于低浓度含氟饮用水和地下水, 含氟量在 $1\sim 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而对于受外界环境污染的矿区高含氟地下水报道较少, 并且对于高含氟情况下除氟过程和动力学模型仍需进一步研究。

本研究基于矿区高浓度含氟地下水, 采用铝电极电絮凝进行除氟研究, 在高氟浓度条件下考察了电流密度、极板间距、进水氟质量浓度及 pH 对除氟效果及电絮凝除氟动力学饱和常数的影响, 建立了矿区高氟情况下地下水除氟动力学模型, 以期为地下水除氟动力学过程研究及工程化应用提供参考。

收稿日期: 2023-06-12; 录用日期: 2023-08-21

第一作者: 钱光磊 (1986—), 男, 硕士, 高级工程师, qiangle1987@163.com; 通信作者: 谢陈鑫 (1983—), 男, 硕士, 高级工程师, tonyl718@163.com

1 材料与方法

1.1 实验用水

本实验用水来自某矿区地下水,受煤矿和伴生矿开采影响,受污染地下水氟离子质量浓度在 8.1~19.4 mg·L⁻¹,其他指标检测结果如表 1 所示。

表 1 受污染矿区含氟地下水水质特点

Table 1 Characteristics of fluorine-containing groundwater in contaminated mining area

质量浓度/(mg·L ⁻¹)						pH	电导率/(mS·cm ⁻¹)
F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		
8.1~19.4	42~63	33~45	252~372	546~781	103~192	6.89~7.41	1.65~2.42

1.2 材料与仪器

实验材料:氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、氟化钠(NaF)均为分析纯;铝板(纯度为99.5%)由中海油天津化工研究设计院有限公司自行加工提供,尺寸为7.0 cm×4.5 cm×2.0 mm。

实验仪器:UTP-1305型直流电源;InPro3100型pH传感器;DF-101S型集热4磁力搅拌器;DR3900型哈希分光光度计;ME204E型电子天平;AUT83269型电化学工作站;JS94F型微电泳仪;D7advance型X射线衍射仪;S4TSTAR型X射线荧光光谱分析仪。

1.3 装置与方法

如图 1 所示,电絮凝反应器为有机玻璃材质,总有效容积为 3 L,采用单极式铝电极布置,阴、阳极板有效放电面积均为 0.03 m²,极板间距可根据需要调整,阴阳极间加载稳压直流电源,电流 0~3 A 连续可调,电压 0~24 V 自适应调节。电絮凝装置外部设有酸、碱池,分别配置有 1.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 1.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,反应器内部设有 pH 探头,通过控制加入酸碱量保证反应器内维持设定 pH,底部设置有磁力搅拌器和恒温控制器以维持反应器恒定温度和搅拌强度。

电絮凝反应器采用间歇批次处理矿区含氟地下水,分别考察电流密度 J (150、300、450、600

A·m⁻³)、极板间距 d (5、10、15、20 mm)、进水氟离子质量浓度 C_0 (8~20 mg·L⁻¹) 和 pH(5.0~6.0、6.0~7.0、7.0~8.0、8.0~9.0) 对电絮凝除氟过程影响,其中,进水氟离子质量浓度实验采用 NaF 配置至所需浓度。每次实验前对电极进行打磨处理并用 0.5% 稀盐酸和去离子水冲洗后烘干备用。每批次电解反应时间控制在 60 min,间隔 10 min 进行取样并用 0.22 μm 滤膜过滤后进行水样测定,滤膜表面含氟絮体烘干后可进行其它分析表征。

1.4 分析方法

本实验氟离子质量浓度采用哈希分光光度法检测;电絮凝过程中产生的絮体物结构采用 X 射线衍射仪分析检测(XRD);含氟絮体物元素分析采用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF);pH 由 pH 探头在线检测;电导率采用便携式电导仪检测。Tafel 测试:以铝板为工作电极和对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试面积为 1 cm×1 cm,测试溶液含 12 mg·L⁻¹ 氟化物,电导率 2.24 mS·cm⁻¹,pH=6.5。絮体颗粒 ζ 电位测定:含氟絮体颗粒的 ζ 电位测定取自不同 pH 下反应器内悬浮絮体,吸取少量液体在微电泳仪上测定;不含氟絮体颗粒 ζ 电位取自相同操作参数下处理非含氟水时反应器内悬浮絮体。

电絮凝反应器中溶出性 Al³⁺浓度与外加直流电之间的关系如式(1)所示^[5]。

$$C_{(\text{Al}^{3+})} = \frac{MI}{ZFV} = K \frac{I}{V} t \quad (1)$$

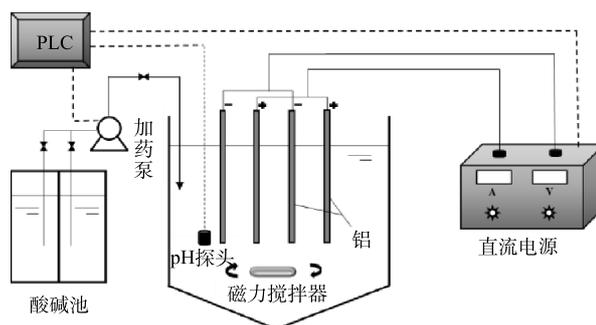


图 1 电絮凝除氟实验装置

Fig. 1 Experimental setup for defluorination by electrocoagulation

式中： $c_{(\text{Al}^{3+})}$ 为反应器内溶出 Al^{3+} 质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； M 为铝的相对摩尔质量， $27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； I 为阴、阳极间施加电流， A ； t 为电解时间， s ； Z 为溶出性铝的电荷数，取 3； F 为法拉第电解常数， $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； V 为反应器有效容积， m^3 ； $K=M/ZF=9.328\times 10^{-5}\text{ g}\cdot\text{C}^{-1}$ 为常数。由式 (1) 可知，反应器内铝离子质量浓度与单位体积加载电流和电解时间直接相关，为便于研究本实验将单位体积加载电流定义为电流密度 J ，即 $J=I/V$ ， $\text{A}\cdot\text{m}^{-3}$ 。因此，式 (1) 又可表示为式 (2)。去除单位质量氟离子所需电耗根据式 (3) 计算。

$$c_{(\text{Al}^{3+})} = KJt \quad (2)$$

$$w = \frac{JU t}{3.6 \times 10^6 (C_0 - C_t)} \quad (3)$$

式中： w 为单位质量氟所需电耗， $\text{kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ ； U 为极间电压， V ； C_0 为进水氟离子质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； C_t 为 t 时刻氟离子质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电絮凝除氟过程

在 $J=300\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $d=5\text{ mm}$ ， $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ ， $C_0=12.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，反应器内氟离子质量浓度与去除率随时间变化状况如图 2 所示。由图 2 可知，经电絮凝反应 60 min 后，氟离子质量浓度由 $12.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率约为 90.50%，且此时出水氟离子质量浓度不满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 有关氟化物的标准限值要求。另外，由式 (2) 可知，电絮凝时间的延长使溶出性铝离子质量浓度增加，能够形成更多的羟基铝化合物，可为氟离子结合提供更多的吸附活性位点并提高絮凝沉淀效果。此外，由图 2 可知，随着反应的进行，经核算单位时间去除氟离子质量浓度由 $0.43\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 降低为 $0.02\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ ，即去除氟离子速率随氟离子质量浓度降低而降低，采用 Origin9.1 软件对电絮凝除氟过程拟合发现，整个除氟过程不同时刻氟离子质量浓度符合公式 (4)，遵循一级反应动力学过程。

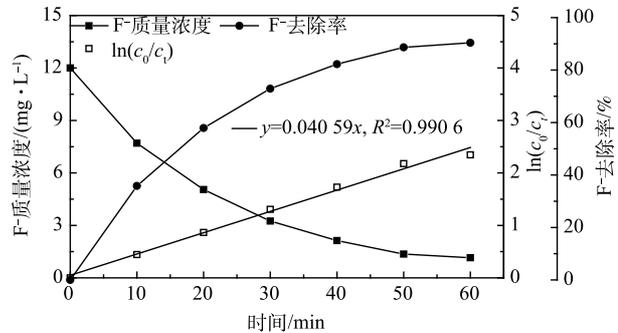


图 2 电絮凝除氟过程

Fig. 2 Defluoridation process by electrocoagulation/flotation

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (4)$$

式中： k 为反应动力学饱和常数， min^{-1} 。其中， $k=0.04059\text{ min}^{-1}$ ， $R^2=0.9906$ 。由式 (4) 可知，在其他条件不变的情况下，当出水 $C_t=1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，电絮凝理论反应时间 T 可由式 (5) 计算。

$$T = \frac{\ln C_0}{k} \quad (5)$$

式中： T 为理论反应时间， min 。因此，当进水氟离子质量浓度 $C_0=12.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，经电絮凝反应 61.42 min 后，出水氟离子质量浓度可小于 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，也即电絮凝理论反应时间 T 直接取决于进水氟离子质量浓度 C_0 和反应动力学饱和常数 k 。结果表明，电流密度、极板间距及进水氟离子质量浓度均会对动力学饱和常数 k 产生影响，进而影响除氟过程和效果。因此，有必要探讨上述影响因素对除氟过程的影响。

2.2 电絮凝除氟影响因素

1) 电流密度的影响。在 $C_0=12.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ ， $d=5\text{ mm}$ ，不同电流密度 ($150\sim 600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$) 下，电絮凝反应器内氟离子质量浓度随时间变化如图 3 所示。由图 3 可知，不同电流密度下氟离子质量浓度均随反应时间的延长而降低。当电流密度为 $150\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 时，反应 60 min 后，最终出水氟离子质量浓度为 $1.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率约为 87.27%；随着电流密度由 $300\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加至 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 时，相同反应时间下出水氟离子质量浓度更低，在电流密度为 150、300、 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 下，最终氟离子出水平均质量浓度分别为

1.15、0.60 和 0.38 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，总去除率分别达到 90.50%、95.04% 和 96.86%。由此可见，增大电流密度可提高氟离子的去除率。另外，不同电流密度下氟离子去除过程均遵循一级动力学反应过程，并且随着电流密度由 $150\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 增至 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ ，动力学常数由 0.03485 min^{-1} 增至 0.05846 min^{-1} ， R^2 均大于 0.99。而根据式 (5) 可知，在 C_0 为 $12.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH 为 6.0~7.0， $d=5\text{ mm}$ 的条件下，电流密度为 150、300、450、 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 所需理论反应时间分别为 71.54、61.42、49.13 和 42.65 min。因此，提高电流密度可提高电絮凝除氟速率，从而缩短除氟时间。

氟离子去除与铝离子质量浓度直接相关，而溶出性铝离子质量浓度取决于电流密度和反应时间 (式 (2))，为此对不同电流密度 ($150\sim 600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$) 下溶出性铝离子质量浓度随时间变化进行测定，结果如图 4 所示。由图 4 可知，不同电流密度下反应器内溶出性铝离子质量浓度均随反应时间增加而增加；随着电流密度由 $150\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 增至 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ ，经电解反应 60 min 后，溶出性铝离子质量浓度由 $48.37\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $175.48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，并且只有在电流密度为 $450\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 条件下，出水氟离子质量浓度小于 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，满足 GB 5749-2022 标准要求。这说明随着电流密度的增大和电絮凝反应时间的延长，反应器内溶出性铝离子所形成的羟基铝化合物增加，从而为氟离子提供足够的活性位点提高吸附、络合及絮凝沉淀效果；但电流密度的增加和反应时间的延长势必加速阳极板的消耗且不利于缩小反应器容积和工程化实施。因此，本实验最佳电流密度为 $450\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2) 极板间距的影响。极板间距直接影响极间电压和反应器运行能耗，并且影响反应器内水力环境和传质过程，进而对除氟过程动力学产生影响。在 $J=450\text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $C_0=12.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH=6.0~7.0，不同极间距 ($d=5\sim 20\text{ mm}$) 下，氟离子质量浓度随时间变化状况如图 5 所示。由图可知，不同极板间距下出水氟离子质量浓度均随反应时间延长而降低，而随着极间距由 5 mm 增至 20 mm，出水氟离子质量浓度由 $0.60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 小幅增至 $0.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 且均小于 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，满足 GB 5749-2022 中有关氟化物的标准限值要求，但除氟过程动力学常数却由 0.05075 min^{-1} 降至 0.04280 min^{-1} ，也即在相同电流密度下，极板间距虽然对除氟效果影响较小，但极板间距的增大促使除氟动力学常数降低。

图 6 为不同极间距下铝电极的 Tafel 曲线，从其阳极分支开来看，不同极间距下均未出现钝化现象，但相同电压下电流密度随极间距的增大而减小，尤其当极间距大于 5 mm 时变化比较明显。这可能因为本实验处理含氟地下水导率仅为 $1.65\sim 2.42\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，较大的极板间距增加了离子迁移阻力，降低了氟离子与电絮

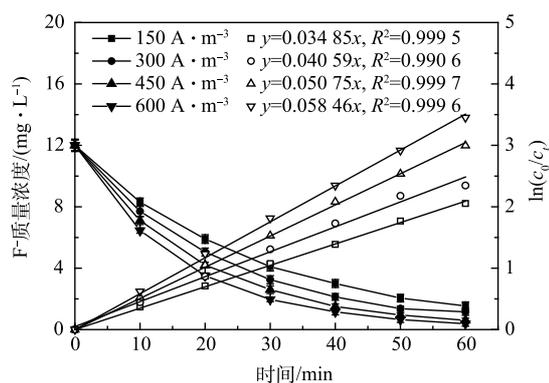


图3 电流密度对电絮凝除氟过程影响

Fig. 3 Effect of the current density on defluoridation by electrocoagulation

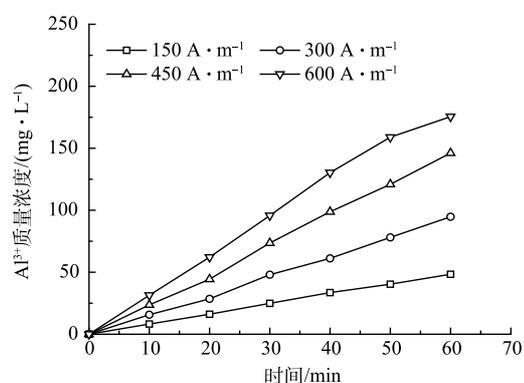


图4 电流密度对溶出性铝离子质量浓度影响

Fig. 4 Effect of the current density on Al^{3+} concentration

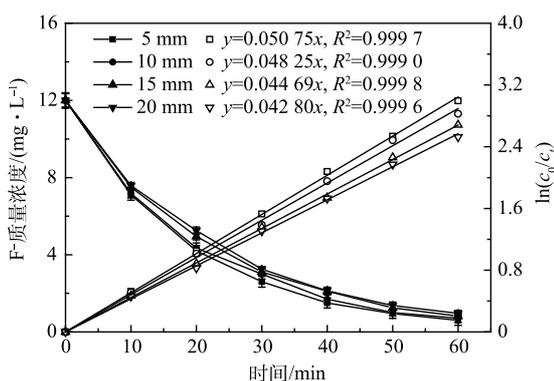


图5 极间距对电絮凝除氟过程影响

Fig. 5 Effect of the electrode distance on defluoridation by electrocoagulation

凝絮体的相互作用；而较小的极板间距一方面增加了极板间电荷传导作用和氟离子向阳极板的迁移效率，另一方面阴极的析氢作用强化了极板间的气液扰动，促使氟离子与絮体的充分碰撞与吸附作用，这均有利于除氟效率的提高^[13]。另外，在 $J=450 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $C_0=12.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ ，当极间距为 5、10、15、20 mm 的条件下，槽电压分别达到 3.79、4.86、5.93 和 6.94 V，经式 (3) 核算得出，不同极间距下的电耗分别为 0.149 6、0.193 7、0.238 7 和 0.282 9 $\text{kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，也即极板间距由 5 mm 增至 20 mm，去除单位质量的氟所需电耗增大了 89.10%，这既不利于降低运行成本，也不利于缩小反应器体积。因此，本研究最佳极板间距设定为 5 mm。

3) 进水氟质量浓度的影响。进水氟质量浓度直接影响电絮凝时间或出水氟质量浓度 (见公式 4)，甚至对除氟过程与效果产生影响。在 $J=450 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $d=5 \text{ mm}$ ， $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ ，不同进水氟质量浓度 ($8.00\sim 20.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 条件下，氟离子质量浓度随时间变化如图 7 所示。由图 7 可知，随着进水氟质量浓度由 $8.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $20.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，经电絮凝 60 min 后，出水氟离子质量浓度由 $0.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $1.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，氟离子去除率由 95.86% 降至 92.50%，除氟过程动力学常数由 $0.053 34 \text{ min}^{-1}$ 降至 $0.043 48 \text{ min}^{-1}$ ，并且当进水氟质量浓度达到 $20.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，出水氟离子质量浓度出现了超标现象。

为进一步探究进水氟质量浓度对电絮凝除氟过程的影响，对反应器内含氟沉淀物中铝、氟元素进行了 XRF 分析，结果如表 2 所示。由表 2 可知，4 种进水氟质量浓度下絮体中铝元素质量占比在 33.9%~34.2%，相差基本不大，也即在相同电流密度下，阳极溶出性铝离子所形成的羟基铝聚合物量基本保持不变；但此时絮体中氟元素质量比由 0.73% 上升至 2.69%，铝氟元素摩尔比由 32.87:1 降至 8.89:1，但不同进水氟质量浓度下氟离子去除率并未明显下降，这说明在此条件下电絮凝反应器所形成的羟基铝聚合物提供的氟离子吸附活性位点充足，并且较高的进水氟质量浓度使吸附活性位点结合更加充分，从而提高了电絮凝溶出性铝离子利用效率^[14]；但进水氟质量浓度的增加势必造成羟基铝聚合物活性位点与氟离子结合竞争的加剧，造成反应速率下降，甚至容易引发出水氟离子质量浓度超标的风险。

4) pH 的影响。电絮凝过程中溶出性铝离子形成的羟基铝化合物形态以及电解过程中的析氢反应均与 pH 有密切关系，这些将直接影响电絮凝除氟效果。图 8 为在 $J=450 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $d=5 \text{ mm}$ ， $C_0=12.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，pH 对氟离子质量浓度随时间变化的影响。由图 8 可知，不同 pH 下氟离子去除效果和除氟动力学常数均存在较大差异，其中，当 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ 时，经反应 60 min 后，出水氟离子质量浓度达到 $0.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，除氟效果最好，除氟动力学常数为 $0.050 75 \text{ min}^{-1}$ ；当 $\text{pH}=7.0\sim 8.0$ 时，氟离子去除效果次之，除氟动力学常数为

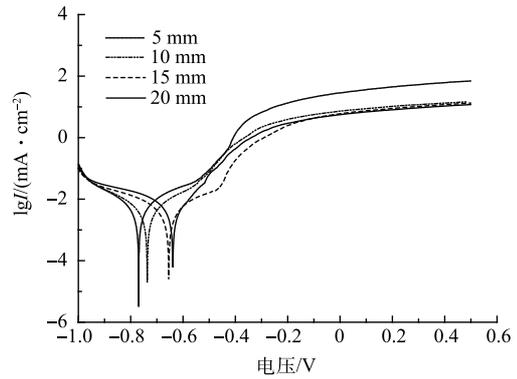


图 6 不同极间距下 Tafel 曲线

Fig. 6 Tafel curves at different electrode distance

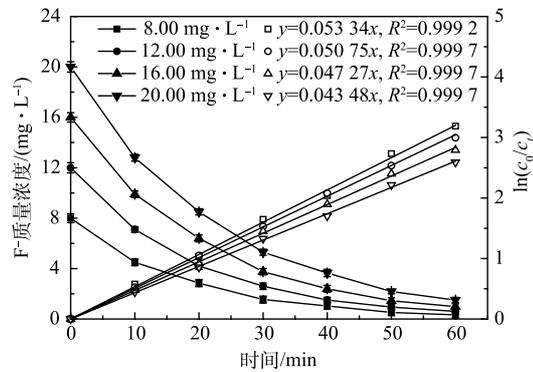


图 7 进水氟质量浓度对电絮凝除氟过程的影响

Fig. 7 Effect of the influent fluoride concentrations on defluorination by electrocoagulation

表 2 不同进水氟质量浓度下絮体中 Al 和 F 元素分析

Table 2 Al and F elements in flocs at different influent fluoride concentrations

进水氟质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	铝氟质量百分占比/%		铝氟摩尔比
	F	Al	
8.00	0.73	34.1	32.87:1
12.00	1.68	34.2	14.33:1
16.00	2.21	33.9	10.79:1
20.00	2.69	34.0	8.89:1

0.035 98 min⁻¹; 当 pH 为 5.0~6.0 和 8.0~9.0 时, 氟离子去除效果最差, 除氟动力学常数分别为 0.022 62 min⁻¹ 和 0.016 63 min⁻¹, 并且只有 pH=6.0~7.0 下出水氟离子质量浓度满足 GB 5749-2022 标准要求外, 其他 3 种 pH 下出水氟离子质量浓度均出现了超标现象。

为探究其中原因, 对不同 pH 下反应器内絮体进行 XRD 表征, 结果如图 9 所示, 经与标准谱图对比可知, 该絮体主要为 Al(OH)₃、AlO(OH) 及 Al₂O₃·H₂O 等铝基化合物。当 pH=5.0~6.0 时, 因反应器中 OH⁻ 存在受到抑制, 溶出性铝离子以 Al³⁺、Al(OH)₂⁺、Al(OH)₂²⁺ 等单体状态存在, 絮体结晶程度较好, 存在较为明显衍射峰, 但此时絮体比表面积小, 与氟离子吸附结合能力差, 造成反应动力学常数较低, 氟离子去除效果较差; 当 pH=6.0~7.0 时, 溶出性铝离子以 Al₆(OH)₁₅³⁺、Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺、Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺ 等多核羟基铝化合物形式存在^[10,15-17], 絮体结晶程度差, 属于无定型羟基铝化合物, 此时絮体具有较大比表面积和较多的羟基活性位点, 与氟离子吸附结合能力较强, 吸附容量大, 使除氟动力学常数较大, 氟离子去除效果较好; 当 pH=7.0~8.0 和 8.0~9.0 时, 絮体 XRD 表征上出现了部分衍射峰, 这可能因氢氧化铝絮体出现了部分水解^[7], 造成絮体与氟离子络合、吸附能力降低, 除氟动力学常数出现下降, 最终致使除氟效果下降。此外, 对不同 pH 下电絮凝反应器内絮体颗粒 ζ 电位进行了测定(表 3), 由表 3 可知, 相同 pH 下含氟絮体 ζ 电位要低于不含氟絮体, 这主要因为絮体颗粒对 F⁻、OH⁻ 及其它阴离子的吸附结合所致。另外, 絮体颗粒 ζ 电位均随 pH 上升出现了不同程度下降, 这显然不利于 F⁻ 的吸附, 但较低的 pH 又不利于无定型羟基铝化合物的形成。因此, 电絮凝除氟最佳 pH 宜控制在 6.0~7.0。

不仅如此, 由表 3 可知, 当 pH=6.0~7.0 时, 由于絮体结构稳定, 出水溶解性铝质量浓度为 0.64 mg·L⁻¹, 明显大于 0.20 mg·L⁻¹, 即不满足 GB 5749-2022 标准中有关铝的质量浓度要求, 而其他 pH 条件下出水中溶解性铝质量浓度更高, 这将对饮用水安全造成威胁, 但通过电絮凝和膜过滤等组合工艺处理可实现对出水剩余铝离子的深度去除^[9,18]。

2.3 电絮凝除氟机理

基于上述实验结果, 以铝板作为电絮凝阴、阳极, 如图 10 所示, 其除氟机理主要包括以下 3 条路径: 1) 通过在铝阴、阳极间施加偏电压实现阳极氧化释放铝离子, 使反应器内含有足够量溶解态铝离子; 2) 羟基铝化合物对氟的络合、吸附作用, 溶解态铝离子在水解、聚合等作用下形成大量氢氧化铝絮体和无定型羟基铝化合物, 包括 Al₆(OH)₁₅³⁺、Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺、Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺ 等, 该类物质具有较大的比表面积, 不仅为氟离子吸附、络合提供大量的活性位点, 还可通过网捕、卷扫及共沉淀方式实现氟离子去除, 最终形成含氟沉积

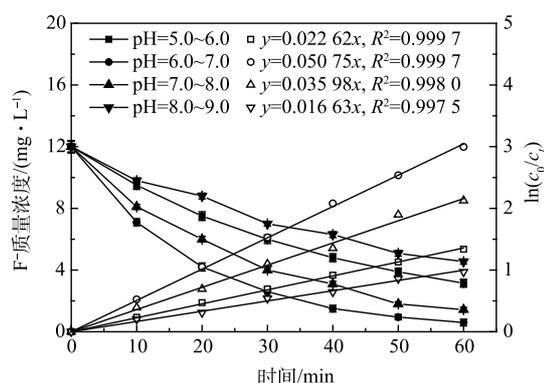


图 8 pH 对电絮凝除氟过程影响

Fig. 8 Effect of pH value on defluorination by electrocoagulation

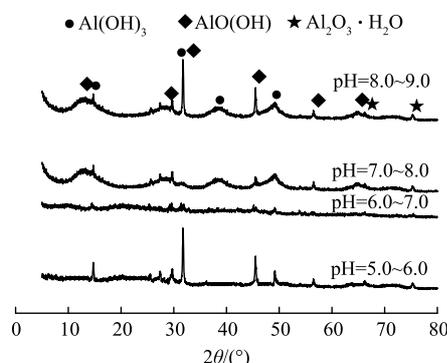


图 9 不同 pH 下电絮凝反应器内絮体 XRD

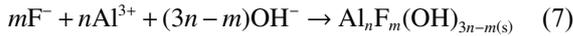
Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the flocs in the EC defluorination systems at different pH value

表 3 pH 对电絮凝反应器内絮体颗粒 ζ 电位及出水溶解性铝影响

Table 3 Influence of pH on the ζ potential of floc particles in EC reactor and dissolved aluminum in effluent

pH	絮体颗粒 ζ 电位/mV		出水溶解性铝质量浓度/(mg·L ⁻¹)
	不含氟絮体	含氟絮体	
5.0~6.0	28.14	22.02	2.89
6.0~7.0	18.15	12.13	0.64
7.0~8.0	9.06	3.12	1.67
8.0~9.0	-7.32	-11.51	3.76

物，具体见反应式 (6) 和式 (7)；3) 阴极析氢产生的气浮作用，由于阴极析氢作用使电絮凝反应器产生一定量气体，通过气体扰动一方面促进极板间传质作用，增强氟离子与羟基铝化合物的结合，另一方面气泡粘附絮体上浮有利于实现含氟絮体的快速分离。



2.4 除氟过程模型建立及预测

建立高含氟地下水电絮凝除氟过程模型不仅有利于除氟过程参数的选择与优化，而且可为地下水除氟工程化应用提供理论依据。结合上述实验结果对不同操作条件下电絮凝除氟动力学饱和常数进行了实验拟合分析，结果见表 4。

上述实验结果可知，在特定 pH 下电絮凝除氟动力学饱和常数 k 直接取决于电流密度 J 、极板间距 d 和进水氟离子质量浓度 C_0 。通过 SPSS 软件可根据控制因素 J 、 d 和 C_0 对除氟动力学饱和常数 $K_{预测}$ 进行预测方程模拟分析，分析结果如表 5 所示。

根据表 5 可知，除氟动力学饱和常数 $K_{预测}$ 如式 (8) 所示，其中， $R^2=0.999$ ；又根据式 (4) 和式 (5) 可知，电絮凝除氟过程中反应器内氟离子质量浓度随时间变化及理论反应时间 T 可采用式 (9) 和式 (10) 进行预测。

$$K_{预测} = 10^{-5} \times (5.20J - 55.50d - 81.70C_0 + 3956) \quad (8)$$

$$C_t = C_0 e^{-10^{-5} \times (5.20J - 55.50d - 81.70C_0 + 3956)t} \quad (9)$$

$$T = \frac{\ln C_0}{10^{-5} \times (5.20J - 55.50d - 81.70C_0 + 3956)} \quad (10)$$

通过对电絮凝除氟动力学饱和常数 $k_{实验}$ 与 $K_{预测}$ 值之间进行拟合分析发现， $k_{实验}=1.0139K_{预测}$ (图 11)， $R^2=0.99$ ，两者之间存在明显的线性关系且动力学饱和常数数值相差不大。

为进一步验证该模型的准确性，在 pH=6.0~7.0 条件下，选取电絮凝操作参数：电流密度 300 $A \cdot m^{-3}$ ，极板间距为 8 mm，进水氟质量浓度为 14.00 $mg \cdot L^{-1}$ ，将实验数据与式 (9) 模型理论计算进行了对比，结果如图 12 所示。由图 12 可知，电絮凝除氟过程实验值与模型计算值非常接近，在此条件下，当出水氟离子质量浓度为 1.00 $mg \cdot L^{-1}$ 时，所需电絮凝理论反应时间约为 68.00 min，而根据式 (10) 模型预测值约为 67.2 min。因此，通

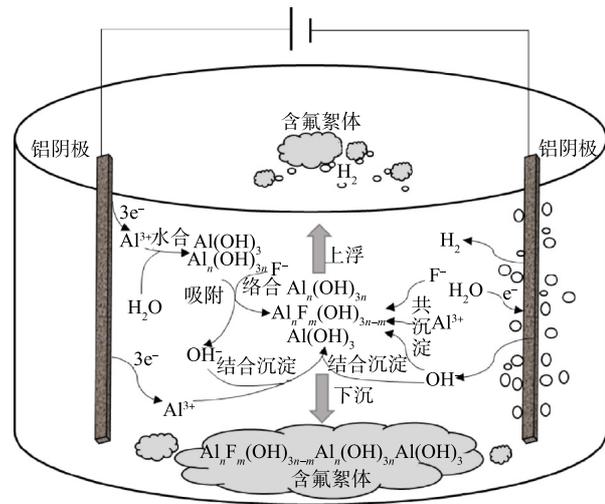


图 10 电絮凝除氟反应机理

Fig. 10 Schematic diagram of defluoridation by electrocoagulation

表 4 不同操作条件下 $k_{实验}$ 结果

Table 4 Fitting results of K_{obs} under different operating conditions

电流密度/($A \cdot m^{-3}$)	极间距/mm	进水氟质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	$k_{实验}$
150	5	8	0.037 74
300	5	12	0.040 59
450	5	16	0.047 28
600	5	20	0.051 31
150	10	12	0.032 04
300	10	8	0.042 57
450	10	20	0.041 43
600	10	16	0.051 85
150	15	16	0.025 77
300	15	20	0.030 42
450	15	8	0.047 99
600	15	12	0.052 59
150	20	20	0.019 92
300	20	16	0.031 09
450	20	12	0.042 27
600	20	8	0.052 90

表 5 预测方程统计结果

Table 5 Statistical results for the predictive equation

变量	未标准化系数		标准化系数	t	显著性
	B	标准误差	Beta		
电流密度	5.20×10^{-5}	4.36×10^{-7}	0.839	119.665	0
极板间距	-55.50×10^{-5}	11.00×10^{-6}	-0.357	-50.818	0
进水质量浓度	-81.70×10^{-5}	16.00×10^{-6}	-0.351	-49.995	0
(常量)	39.56×10^{-3}	309.00×10^{-6}		128.008	0

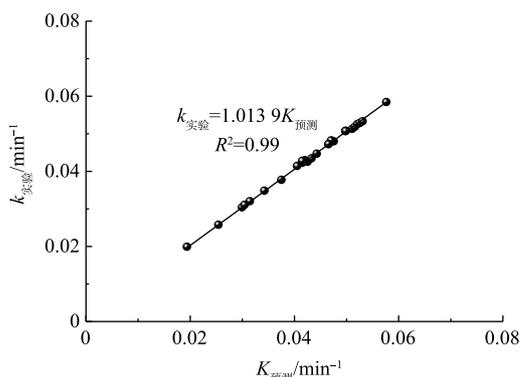
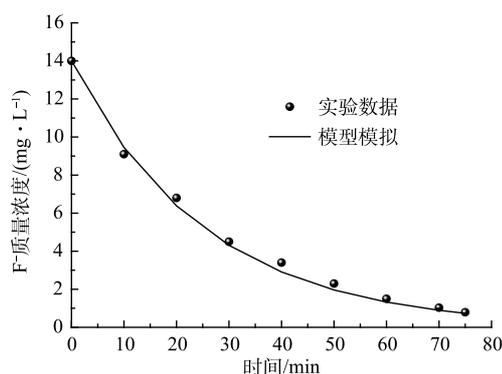
图 11 $K_{\text{预测}}$ 与 $k_{\text{实验}}$ 之间关系

Fig. 11 Relationship between predicted rate constant and experimentally determined rate constant



注: $J=300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $d=8 \text{ mm}$, $C_0=14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 12 电絮凝除氟过程实验数据与模型预测对比

Fig. 12 Comparison between experimental data and model prediction in defluoridation by electrocoagulation

过分析得出,电絮凝除氟一级动力学模型与电絮凝实际除氟过程具有较好的拟合度,该模型可以准确预测在高含氟地下水条件下电絮凝除氟过程。

3 结论

1) 电絮凝对矿区高浓度含氟地下水中氟化物有较好去除率;最佳除氟参数:电流密度为 $450 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$,极间距为 5 mm ,pH 为 $6.0 \sim 7.0$ 且电絮凝除氟过程受电流密度、极板间距、进水氟质量浓度及 pH 值影响;电絮凝除氟过程呈现一级反应动力学,理论除氟反应时间取决于矿区地下水氟离子质量浓度和除氟动力学饱和常数。

2) 电絮凝反应动力学饱和常数随电流密度增大而增大,随极板间距和进水氟离子质量浓度增大而减小;通过对絮体 XRD 和 XRF 分析发现,在 $\text{pH}=6.0 \sim 7.0$ 下,电絮凝产生絮体为无定型羟基铝化合物,除氟效果最好且较高的进水氟质量浓度使含氟絮体中铝氟比下降,溶性铝离子利用效率更高。

3) 建立了高含氟地下水电絮凝除氟动力学方程模型,即 $C_t = C_0 e^{-10^{-5} \times (5.20J - 55.50d - 81.70C_0 + 3956)t}$,且实验结果与除氟模型预测结果有较好相符度。

参考文献

- [1] 李果,狄军贞,吕情绪. 布尔台煤矿高氟地下水分布特征及形成机制研究[J]. 煤炭工程, 2022, 54(7): 122-128.
- [2] FAN X, PARKER D J, SMITH M D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials[J]. *Water Research*, 2003, 37: 4929-4937.
- [3] HU C Y, LO S L, KUAN W H. Effects of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al(III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 283: 472-476.
- [4] AMOR Z, BARIOU B, MAMERI N, et al. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis[J]. *Desalination*, 2001, 133: 215-223.
- [5] EMAMJOMEH M M, SIVAKUMAR M. An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131: 118-125.
- [6] SANDOVAL M A, FUENTES R, THIAM A, et al. Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 1-26.
- [7] GOVINDAN K, RAJA M, MAHESHWARI S, et al. Comparison and understanding of fluoride removal mechanism in Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Al^{3+} ion assisted electrocoagulation process using Fe and Al electrodes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3): 1784-1793.
- [8] 邵坚,陆建红,邹仲勋,等. 铝电极电絮凝法处理高氟饮用水的研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(15): 100-102.
- [9] ZUO Q, CHEN X, LI W, et al. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2-3): 452-457.
- [10] 陈聪聪,钱光磊,谢陈鑫,等. 双铝电极电絮凝处理高含氟地下水的影响因素及动力学分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1216-1223.
- [11] ZHAO H, ZHAO B, YANG W, et al. Effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} on defluoridation in the electrocoagulation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23): 9112-9116.
- [12] 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 Research*, 2003, 37(18): 4513-4523.
- [13] MOUSSA D T, EL-NAAS M H, NASSER M, et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges[J]. *Journal of Environment Management*, 2017, 186(1): 24-41.
- [14] THAKUR L S, MONDAL P. Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 190: 102-112.

- [15] LU J, LI Y, YIN M et al. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 86-92.
- [16] ZHU J, ZHAO H, NI J. Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56(2): 184-191.
- [17] OUAISSA Y A, CHABANI M, AMRANE A, et al. Removal of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2: 177-184.
- [18] 梁言, 杨小明, 孙境求, 等. 电絮凝-超滤除氟控铝工艺参数优化[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(11): 3020-3027.

(责任编辑: 曲娜)

Kinetic analysis of treating high fluorine groundwater in mining area by electrocoagulation

QIAN Guanglei, XIE Chenxin*, LU Caixia, JIN Xiaoxia, CHEN Congcong, WANG Ximin

National Research Center of Industrial Water Treatment Engineering and Technology, CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co. Ltd., Tianjin, 300131, China

*Corresponding author, E-mail: tony1718@163.com

Abstract The defluoridation process with aluminum electrode electrocoagulation was used to treat high fluorine groundwater in the mining area. The effects of current density, electrode distance, initial influent fluoride concentration and pH values on the defluoridation effect and kinetic constant were investigated, respectively. The kinetic equation model of defluoridation was also established. The results showed that the fluoride concentration could be reduced from $12.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ after 60 minutes of electrocoagulation reaction at the optimal operational parameters: current density of $450 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, electrode distance of 5 mm and pH 6.0~7.0. The defluorination process followed the first-order reaction kinetic model, and the kinetic constant for defluoridation depended on the current concentration, electrode distance and initial fluoride concentration. The analysis of floc structure and composition showed that the amorphous hydroxy aluminum compound occurred in the electro-flocculation system at pH=6.0~7.0, which resulted in the best fluoride removal effect and high fluoride concentration in the influent water was conducive to the increase of the utilization efficiency of aluminum ions.

Keywords electrocoagulation; defluoridation; kinetic model; fluorine groundwater in mining area