韦霜霜,甘 蕊,张皓铭,等.锆基凝胶混凝剂除氟性能评价及机理分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5480-5488.
Wei Shuang-shuang, Gan Rui, Zhang Hao-ming, et al. Fluoride removal performance evaluation and mechanism analysis of zirconium-based gel coagulant [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5480-5488.

锆基凝胶混凝剂除氟性能评价及机理分析

韦霜霜,甘 蕊,张皓铭,张淑娟* (南京大学环境学院,水污染控制与资源绿化循环全国重点实验室,江苏 南京 210023)

摘要：系统探究了溶胶-凝胶法合成的锆基凝胶混凝剂(ZXC)混凝除氟的效能与作用机制.通过参数优化、共存基质影响和理化性质分析,得出 ZXC 在 pH 4.0 下的除氟效果最佳;ZXC 的除氟性能显著优于聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)及钛干凝胶混凝剂(TXC),能在低投加量下将氟降至 1.0mg/L 以下,并且残余金属浓度低.ZXC 除氟是“浓度依赖型多机制协同”过程,低浓度以配体交换为主导机制,随着氟浓度的升高,直接配位、共沉淀及缩聚等作用的贡献度增大. ZXC 可将氟污染地下水、电镀废水和光伏废水氟浓度分别降至 1.5mg/L 以下,达到排放一级标准.本研究为工业含氟废水及高氟地下水的深度处理提供了高效可行的技术方案和指导.

关键词：混凝；锆凝胶混凝剂；氟污染；溶胶凝胶法
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5480-09

Fluoride removal performance evaluation and mechanism analysis of zirconium-based gel coagulant. WEI Shuang-shuang, GAN Rui, ZHANG Hao-ming, ZHANG Shu-juan* (State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5480~5488

Abstract：This study systematically explores the performance and mechanisms of zirconium-based gel coagulant (ZXC) synthesized by the sol-gel method in fluoride removal. Through optimizing parameters, examining the impacts of coexisting matrix, and analyzing physicochemical properties, we found that ZXC achieved the best fluoride removal at pH 4.0. ZXC outperformed traditional coagulants like polyaluminum chloride (PAC), polyferric sulfate (PFS), and titanium-based coagulants (TXC), effectively reducing fluoride to below 1.0mg/L with low residual metal concentrations. The fluoride removal by ZXC involves a "concentration-dependent multi-mechanism synergy process," primarily via ligand exchange at low concentrations, and through direct coordination, co-precipitation, and condensation at higher concentrations. Field tests demonstrate that ZXC can reduce fluoride levels in contaminated groundwater, electroplating wastewater, and photovoltaic wastewater to below 1.5mg/L, meeting the first-tier discharge standards. This work offers an efficient and practical solution for industrial fluoride wastewater and high-fluoride groundwater treatment.

Key words：coagulation；zirconium gel coagulant；fluorine contamination；sol-gel

氟作为人体必需微量元素,过量摄入可导致骨骼病变及神经系统损伤等健康风险[1-2].随着工业活动加剧,全球氟污染问题日益严峻[3-5],已威胁数亿人口健康安全[6-7].世界卫生组织(WHO)明确规定饮用水中氟化物的最大允许污染浓度水平(MCL)为1.5mg/L,而一些国家设定了更严格的 MCL 值(比如中国设为 1.0mg/L)[8-9].因此,发展高效的水中低浓度氟(<10mg/L)的深度去除技术具有重要现实意义.

当前主流的除氟技术包括混凝[10-12]、吸附[13-14]、离子交换[15]和膜分离技术[16].混凝技术以其成本低、效率高、操作简单等优势获得广泛采用.铝基混凝剂因对氟离子(F^-)具有强亲和力而被广泛用于除氟.但因其水解能力弱、絮体粒径细小、沉降性能差,以及易形成可溶性铝-氟配位物,从而导致出水悬浮物(SS)及残留铝浓度超标.饮用水铝残留浓度超过0.2mg/L时,将显著增加患神经性疾病等风险[17].近年来,钛基/锆基吸附材料因优异的 F^-配位能力而展现出除氟效果,为除氟混凝剂的研发提供了新选择[18-19].

高效除氟混凝剂需兼具强金属水解能力与高 F^-亲和力双重特性[20-21].强水解能力能够保证大尺寸絮体形成,降低 SS 和残余金属浓度,同时提高沉降速度和有效的缩短水力停留时间(HRT)[22].对氟的高亲和力决定 F^-的去除效率[23].通过对比4种金属(铁、铝、钛、锆)与 F^-/OH^-的配位能力,可以得出综

收稿日期：2025-02-18
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22425603)
* 责任作者, 教授, sjzhang@nju.edu.cn

合性能排序:锆>铝 >钛>铁[24-28],这为通过金属−F^-配位作用来混凝除氟提供了理论支撑.

锆凝胶混凝剂(ZXC)独特的三维网络结构赋予其相比于其它锆基混凝剂更高的聚合度与水解驱动力,可在宽 pH 值范围实现将磷浓度稳定去除至低于 0.1mg/L[29].考虑到混凝除氟过程中可能存在 F^-与 OH^-的配位竞争效应[10],ZXC 可能在酸性条件下的配位活性与混凝除氟优势更为显著.

本研究系统对比了 ZXC、聚铁(PFS)、聚铝(PAC)、钛基(TXC)混凝剂在水中对低浓度氟的去除效能,重点通过 FTIR、XPS 等表征技术探究了 ZXC 除氟的作用机制,考察了共存物质对混凝除氟的影响规律,并在地下水、电镀废水及光伏废水三类典型含氟水体中验证了其适用性.

1　材料与方法

1.1　材料

所有化学品均为分析试剂级,并按原样使用,无需进一步纯化.正丙酸锆($Zr(OPri)_4$)、异丙酸钛($Ti(OPri)_4$)、氟化钠(NaF)和乙酰丙酮(AcAc)购于中国上海麦克林生化有限公司.HCl、HNO_3、NaOH、乙醇(EtOH)、$CaCl_2$、$MgCl_2$、NaCl、$NaNO_3$、$NaSO_4$、Na_2CO_3、Na_3PO_4、Na_3AsO_4 和 Na_2SiO_3 购自中国中化化学试剂有限公司.腐殖酸钠盐(HA)购自赛默飞世尔科技有限公司.高岭土粉(2.5μm)购于中国上海岳江钛化工有限公司.

聚合硫酸铁(PFS,17% Fe)和聚合氯化铝(PAC,70g Al/L)由中国深圳中润水业科技发展有限公司提供.采用溶胶−凝胶法制备了钛干凝胶混凝剂(TXC)和锆干凝胶混凝剂(ZXC),程序如下[20-21]:

对于 TXC: (1)在 10mL EtOH 中加入 4.1mL $Ti(OPri)_4$ 和 0.09mL AcAc.将混合溶液称为 Ti−AA 溶液,搅拌 30min;(2)将 5.0mL EtOH、0.87mL HCl 和 0.85mL 超纯水的混合溶液滴入 Ti−AA 溶液中.再搅拌 60min,得到淡黄色均匀的溶胶;(3)将溶胶倒入玻璃皿中,室温干燥 2~4d.

对于 ZXC: (1)在 20mL EtOH 中加入 5.0mL $Zr(OPri)_4$ 和 0.122mL AcAc.将混合溶液称为 Zr−AA 溶液,搅拌 30min;(2)在 Zr−AA 溶液中滴入 5.0mL EtOH、0.9mL HCl 和 0.125mL 超纯水的混合溶液;(3)将所得混合物搅拌 60min,然后旋转蒸发干燥.

1.2　混凝与吸附实验

混凝试验采用程控宽口瓶试验装置(ZR4−6,中国中润水科技发展有限公司).混凝程序如下: 第一步以 200r/min 的转速快速搅拌 0.5min,使原水分散;加入混凝剂后再以 200r/min 快速搅拌 1.0min,以 40r/min 慢速搅拌 15.0min 形成絮凝体;最后沉淀 20.0min 进行固液分离.纯水产生的絮凝物用于吸附.收集在超纯水和样品溶液中产生的絮凝物并冷冻干燥以进一步表征.在最佳 pH 值下进行了除氟动力学实验.

收集在空白水样中混凝生成的絮凝体,分配到数个 50mL 的烧瓶中,加入一定浓度的 F^-溶液,并将烧瓶中 pH 值调节至 4.0.以 150r/min 摇动 24h 后,将混合物通过 0.45μm 滤膜过滤,测量 F^-和 Zr 的含量.

1.3　分析方法

用氟离子选择性电极(HalfCell/K_2)测量 F^-浓度.残余浊度用浊度计(HACH 2100N)测量.通过 0.45μm 膜过滤,用 2% HNO_3 酸化后,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP−OES)(iCAP 7000)检测样品中残余金属(Fe、Al、Ti、Zr)的浓度.使用激光衍射仪(Malvern Mastersizer 3000)测量混凝过程中的动态絮体粒径.用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(Thermo Scientific Nicolet iS5)和 X 射线光电子能谱(XPS)(PHI5000VersaProbe)分析絮凝物的化学组成.各阴离子的 pH−Fraction 图用 Visual MINTEQ 3.1 模拟.

2　结果与讨论

2.1　ZXC 的混凝性能评价

2.1.1　pH 值和投加量对 ZXC 除氟性能的影响

pH 值是混凝除氟的重要环境参数,因为其会改变水中污染物和混凝剂的表面电荷[10,23,30].

pH 值对 4 种金属混凝剂除氟性能的影响如图 1 所示.在金属/氟摩尔比 2.0 条件下,ZXC 在初始 pH 4.0 时除氟效果最优,可将氟浓度降至 1.5mg/L 以下(满足 WHO 标准),显著优于其他混凝剂: PFS(最佳 pH 6.0)、PAC(pH 7.0)、TXC(pH 4.0)均未达 WHO 限值要求.PFS 表现出最差的出水 pH 值稳定性、最高的金属残余浓度和残余浊度;而 ZXC 和 TXC 则表现出优异的混凝出水指标.值得注意的是,ZXC 与 TXC 在酸性条件下的优异表现(残余氟浓度分别为 1.09、3.46mg/L)印证了 F^-与 OH^-配位竞争机制的重要作用.该推论通过图 2 中有/无氟体系 pH 值变化差

异得到佐证——酸性条件(pH < 5.0)下,含氟体系混凝后 pH 值呈现反常升高现象,这与 PAC 实验结果趋势一致(图 2),表明配体交换主导作用过程.TXC 和 ZXC 的等电点分别为 4.6 和 5.5[20,29],即 TXC 与 ZXC 表面正电荷特性使其在最佳 pH 值条件下可通过静电吸附有效捕获带负电 F^-(图 3).

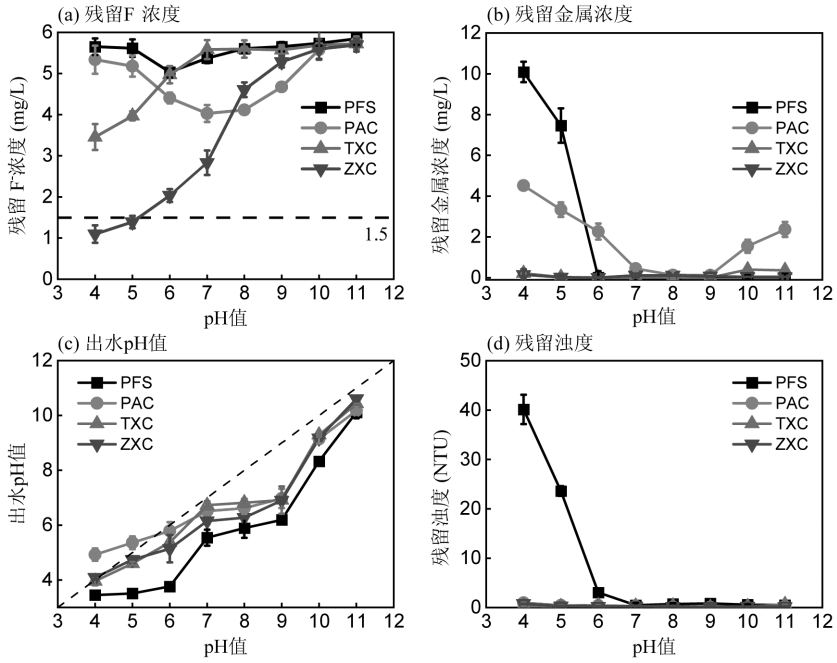


图 1 PFS、PAC、TXC、ZXC 在不同 pH 值条件下的混凝除氟性能

Fig.1 F^- removal performance of PFS, PAC, TXC, and ZXC under different pH conditions

初始氟浓度 5.7mg/L,混凝剂投加量 0.5mmol/L(金属计)

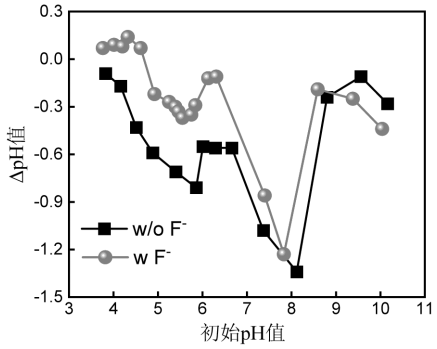


图 2 有/无氟存在条件下 ZXC 混凝出水 pH 值的变化

Fig.2 Effluent pH change in ZXC coagulation with (w/) and without (w/o) F^-

氟浓度 5.0mg/L,ZXC 投加量 0.5mmol/L,ΔpH 值表示混凝后出水相较于混凝前的 pH 值变化, “w/o F^-”或“w F^-”分别指有或无添加 F^-

为进一步量化混凝剂性能差异,本研究系统考察了不同初始氟浓度(2.5~10mg/L)下的处理效果.如图 4 所示,ZXC 表现出优越的除氟性能.ZXC 的有效除氟摩尔量远低于其余 3 种金属混凝剂.ZXC 在 0.7mmol/L 投加量时,可使 2.5,5.0mg/L 氟体系分别降至 0.34,0.89mg/L,即便高氟浓度(10mg/L)亦能降至 1.45mg/L.相比之下,TXC、PAC、PFS 在 1.4mmol/L 投加量下仅能将 2.5mg/L 氟体系降至 0.83,0.83,2.27mg/L,其单位投加量除氟效率仅是 ZXC 的 5%~38%.

随着投加量增加(0.1~0.7mmol/L),ZXC 除氟率持续提升且出水稳定性良好,但高氟浓度条件会引发两个现象:残余金属浓度升高和 pH 值降幅趋缓(图 4).这可能归因于锆与氟配位形成可溶性的配位物,以及反映了 F^-与 OH^-对活性位点的竞争加剧[31].

2.1.2 共存物质的影响 实际含氟水体中普遍存在无机离子、有机酸和悬浮固体(浑浊度)等组分[32-33].为了探讨在实际水中 ZXC 除氟的环境适用性,混凝实验是通过将这些共存物质添加到其可能存在的浓度进行(图 5).在给定的实验条件下(ZXC 投加量为 0.5mmol/L,加入这些共存物质后将初始 pH 值均调节到 4.0).对于含高浓度含氟废水(可达几百 mg/L),常规的处理方法是通过加入 Ca^{2+}、Mg^{2+}离子,形成可沉淀的 CaF_2 和 MgF_2.工程应用中,传统

钙/镁沉淀法处理高氟废水(>100mg/L)存在两大缺陷: 1)出水氟浓度仍大于 10mg/L,需二次处理[34-35];2)引入过量 Ca^{2+}/Mg^{2+}导致水质硬化.通过模拟实验发现存在高达 10mmol/L 的 Ca^{2+}和 Mg^{2+}对 ZXC 除氟效率无显著影响,证明 ZXC 混凝工艺可有效规避传统工艺的二次污染风险.另外,测试了共存阴离子对除氟的影响,包括 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、SiO_3^{2-}(图 3).

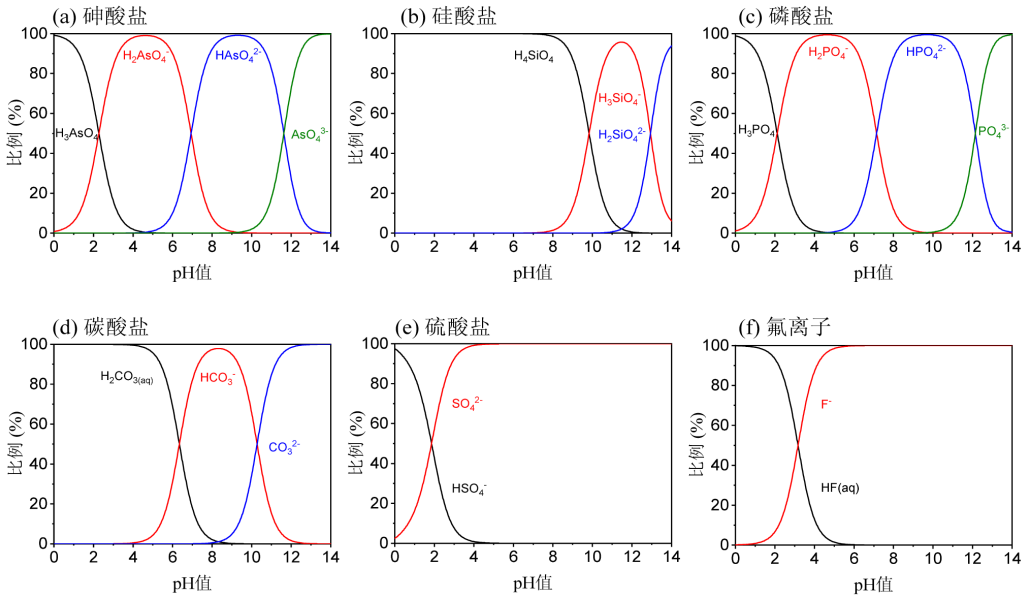


图 3　5 种含氧酸盐以及 F^-的 pH−比例

Fig.3　The pH−fraction diagrams of five oxyanions and F^-

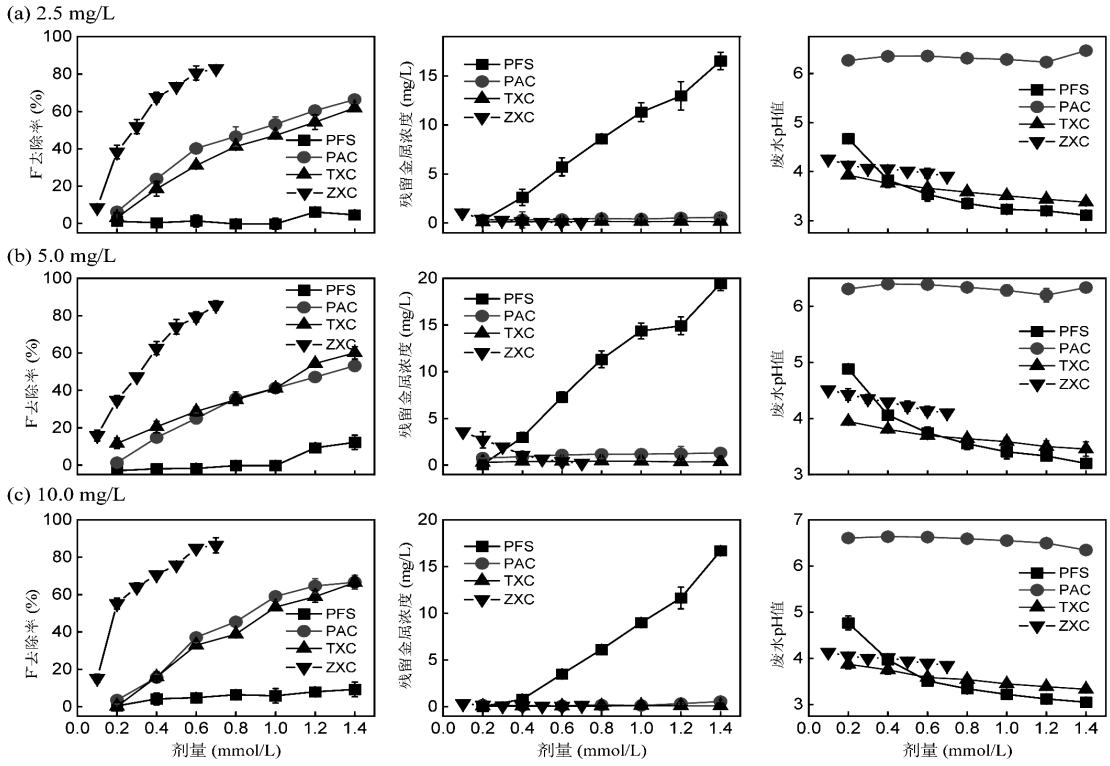


图 4　不同氟浓度下 PFS、PAC、TXC、ZXC 除氟性能评价

Fig.4　Fluoride removal performance evaluation of PFS, PAC, TXC, and ZXC at varied initial fluoride concentrations

混凝初始 pH 值为各混凝剂除氟的最佳 pH 值条件(PFS: 6.0,PAC: 7.0,TXC: 4.0,ZXC: 4.0)

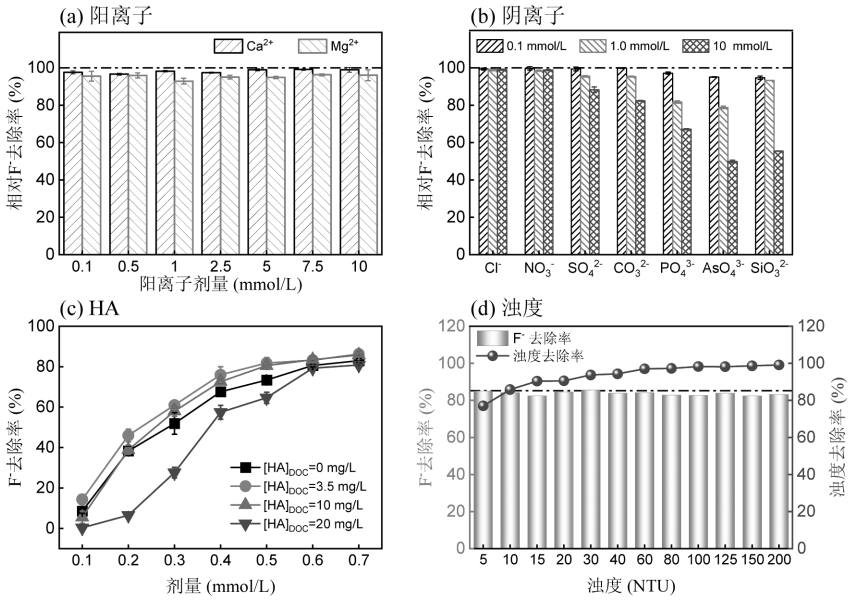


图 5 共存物质对 ZXC 除氟性能的影响

Fig.5 Impacts of coexisting matter (cations, anions, HA, turbidity) on F^- removal by ZXC

F^-浓度 5.7mg/L, ZXC 投加量 0.5mmol/L,初始 pH = 4.0

Cl^-和 NO_3^-即使浓度高达 10mmol/L,对 ZXC 去除氟的效果影响仍可忽略;而 SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}与 F^-在 ZXC 絮体上竞争结合(图 5),pH 4.0 时对除氟的抑制强度排序为 $H_2AsO_4^-$>$H_2PO_4^-$> SO_4^{2-}> NO_3^->Cl^-,该顺序与阴离子的电子对供给能力高度一致(AsO_4^{3-}>PO_4^{3-}>CO_3^{2-}>SO_4^{2-}>F^->NO_3^->Cl^-).阴离子的竞争结合表现出随着浓度增加而除氟效果下降.这印证了金属羟基位点的配体交换机制主导除氟过程.另外,$H_2AsO_4^-$和 $H_2PO_4^-$的强配位能力也增强了除氟效果.pH 4.0 时,CO_3^{2-}形态为 H_2CO_3(图 3),在混凝过程可能产生的 CO_2 气泡抑制了除氟性能.另外,SiO_3^{2-}浓度在 0.1 和 1mmol/L 时几乎不产生影响,但达到10mmol/L时,相对氟去除率降低至60%以下,这可能是因为大部分硅转化为 SiO_2 胶体悬浮在溶液中,使得除氟性能降低.此外,腐殖酸(HA)和浊度对 ZXC 除氟影响很小,凸显 ZXC 对复杂水质的强适应能力.HA<10mg/L 时对除 F^-有轻微的促进作用,而随着 HA 浓度的进一步增加,F^-的去除率反而下降.这可能是因为 HA 主要起到两种作用,分别为:(1)增加絮体碰撞频率,促进混凝沉降;(2)抢占金属水解物上活性位点,抑制 F^-在絮体上的结合.

2.2 混凝机制分析

2.2.1 配体交换在混凝除氟中的作用 为解析吸附作用在 ZXC 混凝除氟中的贡献,设计了吸附−混凝对比实验:将 ZXC 水解产生的氢氧化物絮体的吸附性能同原位直接混凝性能进行对比(图 6).直接混凝除氟的效果均优于絮体吸附的效果.在初始氟浓度较低时(≤5mg/L),单纯吸附与混凝过程的除氟效率差异不显著(图 6(a)),表明吸附在混凝过程中起到了重要作用;且配体交换贡献比达 53.8%,证明此时 F^-−OH^-配位竞争主导去除过程.ZXC 的絮体在吸附 F^-的过程中,溶液的 pH 值逐渐升高(图 6(b)),证实 F^-取代羟基的配位反应释放 OH^-.随氟浓度升高(10~20mg/L),吸附贡献率从 83.4%锐减至 40.2%(图 6(a)),同时配体交换占比降至 29.1%(图 6(c)),暗示其他协同机制(如网捕卷扫、共沉淀)的作用增强.

但当氟浓度超过 10mg/L 时,出水残余锆浓度随氟浓度增加,并且混凝模式增速较吸附模式高,归因于 Zr—F 可溶配位物生成量增加.这揭示了高氟负荷下 ZXC 作用机制的转变:部分水解絮体因过饱和溶解形成 ZrF_n^{4-n} 络离子,同时游离 Zr^{4+}直接与 F^-配位,导致金属残留升高.

2.2.2 絮体生长动力学 混凝剂的絮体生长演化过程受金属特性、聚合度、配体及水质组分协同调控[36-39].在混凝除氟过程中,4 种混凝剂的絮体生长差异显著.如图 7 所示,在最佳 pH 值条件下,ZXC 与 TXC 可形成平均粒径达 1400μm 的大尺寸絮体,较 PFS、PAC(≤400μm)提升 3.5 倍以上.

这种显著差异源于:锆/钛金属的高水解活性促进羟基桥联;以及溶胶凝胶法赋予的高聚合度[20-21],从而增强絮体骨架强度,缩短沉淀时间和 HRT,具有显著工程经济效益.

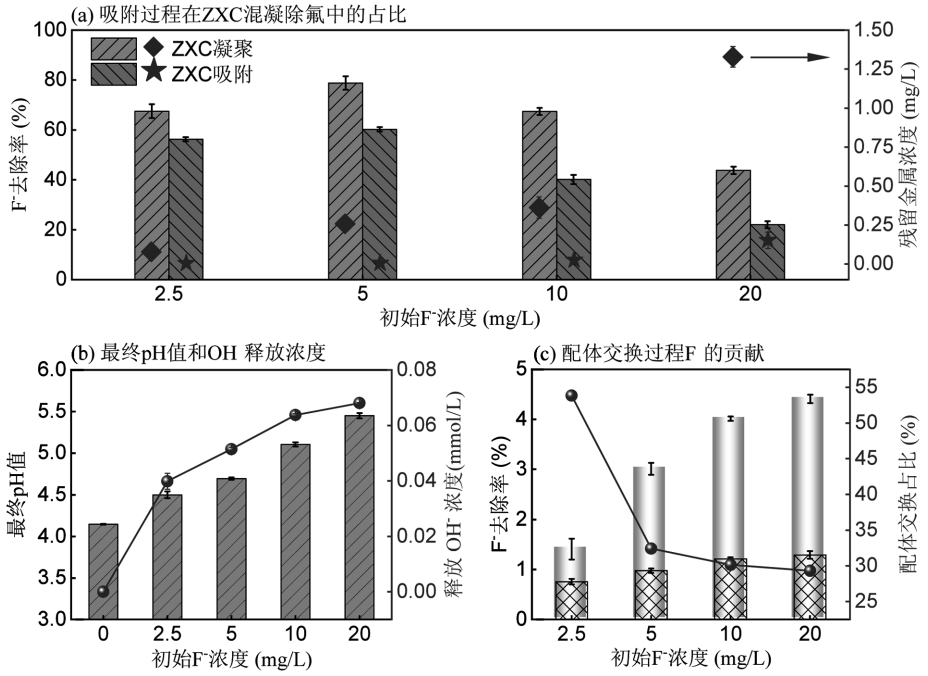


图 6　ZXC 混凝除氟过程中的吸附和配体交换作用

Fig.6　The adsorption and ligand exchange contributions in the coagulation removal of F^- by ZXC

ZXC 投加量为 0.5mmol/L,初始 pH = 4.0

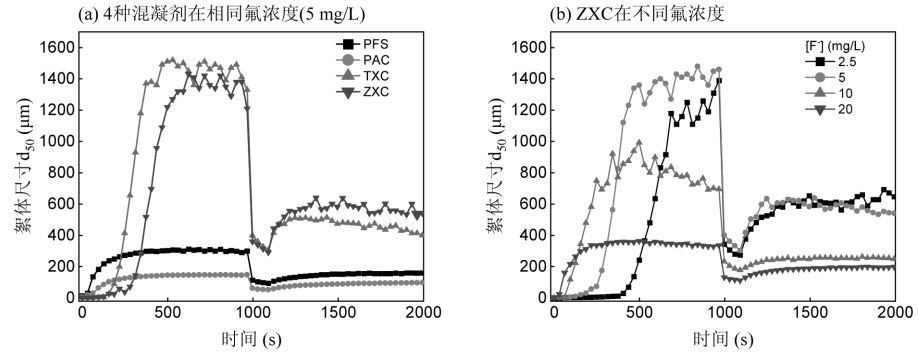


图 7　混凝除氟过程中的絮体生长曲线

Fig.7　Floc formation profiles during coagulation removal of fluoride

混凝剂投加量 0.5mmol/L

氟浓度梯度实验揭示 ZXC 絮体演化的三个阶段(絮体生长、絮体稳定、破碎再生长)的响应特性.在絮体生长阶段,氟浓度与絮体生长速率呈正相关,从而快速达到絮体生长最大尺寸.这表明在混凝水解过程中,出现 Zr—F 的直接配位、Zr—F—Zr 的缩合和 Zr—F—OH 的共沉淀情况,这一点从混凝出水 pH 值(图 4)也可以看出.在絮体稳定阶段,随着氟浓度的提升,絮体平均粒径下降,这可能归因于过饱和 Zr—F—OH 共沉淀消耗活性位点,抑制絮体继续生长.在破碎再生阶段,由于氟抢占絮凝体活性位点抑制絮体的再生长,使得絮体在稳定时的尺寸都大幅减小.综上,低氟条件(<5mg/L)以配体交换主导;中高氟浓度时,Zr—F 直接配位、Zr—F—Zr 缩聚及 Zr—F—OH 共沉淀等作用比重增加.

2.2.3　絮体的光谱表征　原始纯净不含氟以及含氟的锆絮体的化学状态演变通过 XPS 光谱展现(图

8).原始锆絮体中的主要元素是 Zr、C、O,氟化之后 O 和 C 含量明显下降,并出现 685.3eV 的 F1s 特征峰(图 8(a)和(b)),证实 Zr—F 配位键形成(图 8(c)),F 主要以 Zr—F 的形式结合在絮体上[40-41].当与氟作用后 Zr3d3/2 和 Zr3d5/2 峰分别向更高的结合能移动了约 0.3 和 0.2eV,即 F^-的强电负性引起 Zr 电子云密度降低,进一步证明了 Zr 水解产物与 F^-之间的配位[41].

O1s 的四个峰(图 8(d))分别归属于 Zr—O、Zr—OH、C—O 和吸附水[42-43].氟化使 Zr—O 占比从 20.66% 增至 39.74%,Zr—OH 从 25.81% 增至 28.66%(图 8(e)),这主要是由于 C—O 组分锐减了 20.38%(图 8(f)和图(g)).同时,FTIR(图 8(h))和 XPS 碳谱中表现出碳总量大幅降低,说明 AcAc 配体位点被 F^-竞争占据[44](式(3)).另外在 FTIR 中(图 8(h)),出现随着氟浓度的提升,Zr—O 键强度降低的趋势,这进一步说明 Zr—F 直接配位、Zr—F—Zr 的缩合以及 Zr—F—OH 的共沉淀等作用比重的增加.

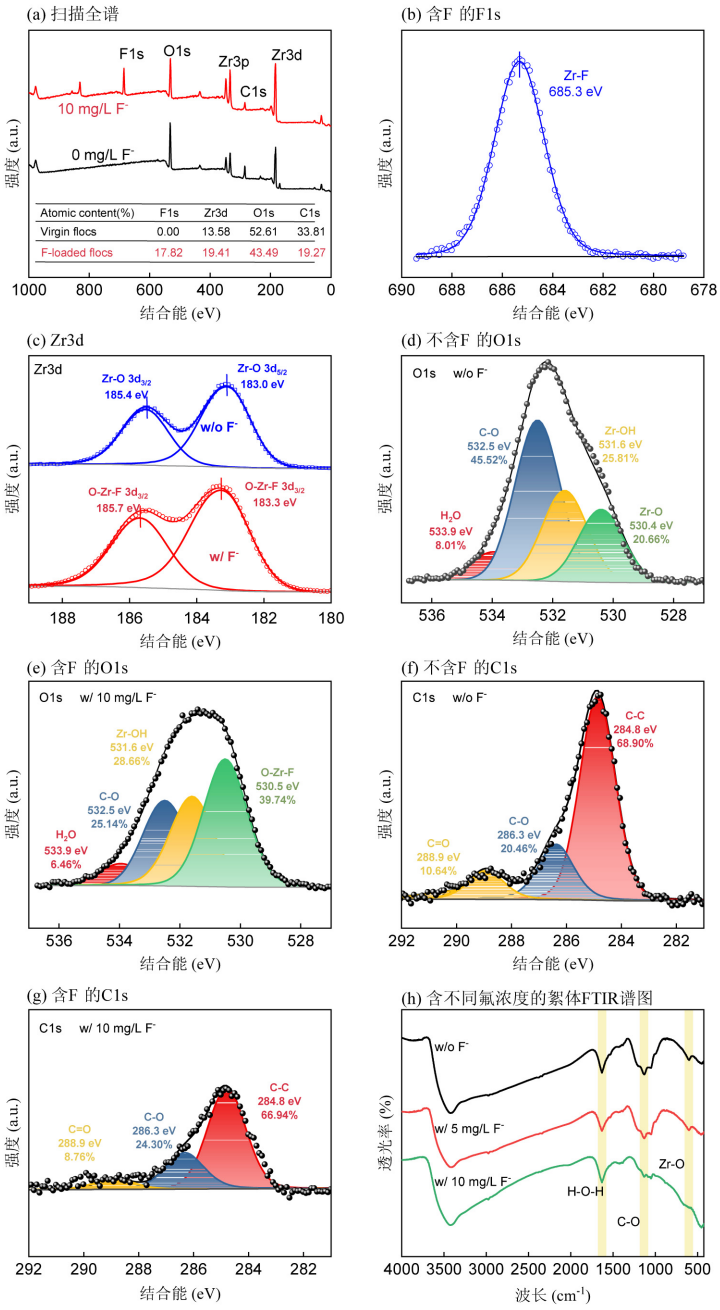


图 8 含氟与不含氟 ZXC 絮体的 XPS 光谱和 FTIR 谱图

Fig.8 XPS and FTIR spectra of F^--containing and F^--free flocs of ZXC

2.2.4　除氟机制　基于上述实验结果,分析 ZXC 去除氟化物的主要机理.在优化 pH 4.0 条件下,ZXC 的水解产物表面带正电(式(1)).

$$xZr^{4+}+yH_2O \xrightarrow[\text{polymerization}]{\text{hydrolysis}} Zr_xO_{y-z}(OH)_z^{(4x-y-z)} \quad (1)$$

ZXC 混凝除氟呈现浓度依赖型多机制协同.低氟条件(<5mg/L)以静电吸附(式(2))和配体交换(式(3)和(4))为主.

$$\equiv Zr-OH_2^+ + F^- \rightarrow \equiv Zr-OH_2^+ - F^- \quad (2)$$

$$\equiv Zr-AcAc + F^- \rightarrow \equiv Zr-F + AcAc^- \quad (3)$$

$$\equiv Zr-OH + F^- \rightarrow \equiv Zr-F + OH^- \quad (4)$$

中高氟浓度时,锆与氟之间的直接配位就变得重要(式(5)),同时锆-氟配位物与锆水解产物之间的缩聚(式(6))和 Zr—F—OH 共沉淀(式(7))的比重增加.

$$Zr^{4+} + nF^- \rightarrow ZrF_n^{4-n} \quad (5)$$

$$\equiv Zr-F + \equiv Zr-OH_2^+ \rightarrow \equiv Zr-F-Zr \equiv + H_2O \quad (6)$$

$$Zr_xO_y(OH)_{z-m}^{n+}F_m + H_2O \rightarrow \equiv Zr-F-OH \quad (7)$$

2.3　实际水体验证

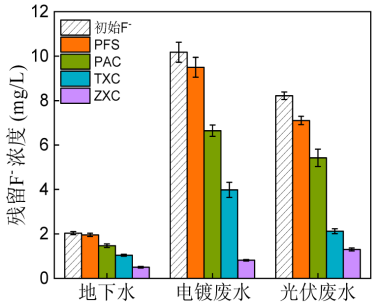


图 9　ZXC 在实际废水混凝除氟中的应用

Fig.9　Application of ZXC in the coagulation removal of F^- from actual wastewaters

为评估 ZXC 在实际水体中的混凝除氟性能,选取氟污染地下水、电镀废水及光伏废水 3 类典型水体进行验证实验.如图 9 所示,在金属/氟摩尔比 4: 1、最佳 pH 值条件下,ZXC 对 3 类水体的除氟效能均显著优于 TXC、PAC 及 PFS,其残余氟浓度分别为 0.50,0.81,1.29mg/L,满足 WHO 制定的《饮用水水质准则》限值(1.5mg/L)要求.相较而言,在同等条件下 TXC 和 PAC 的处理效果依次降低,而 PFS 因水解产物稳定性差、絮体粒径小(<150μm),几乎无除氟能力.值得注意的是,光伏废水因含高浓度磷酸盐与硅酸盐,对混凝剂抗干扰能力提出严峻挑战.ZXC 凭借其高选择性的 Zr—F 配位机制,在此复杂体系中仍保持 85%的氟去除率.这些结果表明ZXC可以用于通过简单的混凝工艺深度去除地下水和工业废水中的氟.

3　结论

3.1　高效除氟性能:在 pH 4.0 条件下,ZXC 可将含氟水体处理至 0.34~1.29mg/L,较传统混凝剂(PAC、PFS)效能显著提升,实现达标排放与饮用水安全双目标. 在地下水、电镀与光伏废水等真实复杂体系中,ZXC 对三类水体的除氟效能均显著优于 TXC、PAC 及 PFS.在实现达标处理的同时最小化二次污染,缩短工艺和减轻后续处理压力.

3.2　浓度依赖型机制:低氟条件(<5mg/L)下,ZXC 通过表面羟基配体交换主导除氟(贡献率>50%);中高氟浓度(5~20mg/L)时,Zr—F 直接配位、与 Zr 水解产物缩聚及 Zr—F-OH 共沉淀协同作用,形成多级除氟屏障.

3.3　强抗干扰特性:ZXC 对 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、NO_3^-(10mmol/L)及 HA(20mg/L)的耐受性强,混凝除氟性能几乎不受影响;即使在高竞争性阴离子(AsO_4^{3-}、PO_4^{3-})共存时,仍保持超 50%的氟去除率,归因于高选择性的 Zr—F 配位作用与 ZXC 絮体三维网络结构中丰富的活性位点.

参考文献:

[1] Li C, Chen N, Zhao Y, et al. Polypyrrole-grafted peanut shell biological carbon as a potential sorbent for fluoride removal: Sorption capability and mechanism [J]. Chemosphere, 2016,163:81–89.

[2] Sarkar M, Banerjee A, Pramanick P P, et al. Design and operation of fixed bed laterite column for the removal of fluoride from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2007,131(1):329–335.

[3] Akuno M H, Nocella G, Milia E P, et al. Factors influencing the relationship between fluoride in drinking water and dental fluorosis: A ten-year systematic review and meta-analysis [J]. Journal of Water and Health, 2019,17(6):845–862.

[4] Habuda-Stanic M, Ravancic M E, Flanagan A. A review on adsorption of fluoride from aqueous solution [J]. Materials, 2014,7(9):6317–6366.

[5] Petersen P E, Ogawa H. Prevention of dental caries through the use of fluoride – the WHO approach [J]. Community Dental Health, 2016, 33(2):66–68.

[6] Dehghani M H, Faraji M, Mohammadi A, et al. Optimization of fluoride adsorption onto natural and modified pumice using response surface methodology: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017,34:454–462.

[7] Zhang L, Zhao L, Zeng Q, et al. Spatial distribution of fluoride in drinking water and health risk assessment of children in typical fluorosis areas in north China [J]. Chemosphere, 2020,239:124811

[8] Fallahzadeh R A, Miri M, Taghavi M, et al. Spatial variation and probabilistic risk assessment of exposure to fluoride in drinking water

[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018,113:314–321.
[9] Hu B, Song X, Lu Y, et al. Fluoride enrichment mechanisms and related health risks of groundwater in the transition zone of geomorphic units, northern China [J]. Environmental Research, 2022,212:113588.
[10] Gan Y, Wang X, Zhang L, et al. Coagulation removal of fluoride by zirconium tetrachloride: Performance evaluation and mechanism analysis [J]. Chemosphere, 2019,218:860–868.
[11] Lacson C F Z, Lu M C, Huang Y H. Calcium-based seeded precipitation for simultaneous removal of fluoride and phosphate: Its optimization using BBD-RSM and defluoridation mechanism [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022,47:102658.
[12] 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, 2021,753:142108.
[13] Pan B, Xu J, Wu B, et al. Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(16):9347–9354.
[14] 刘 霄,杨艺琳,王 鹏,等.不同功能性除氟吸附材料在饮用水及含氟废水中的研究进展 [J]. 环境化学, 2024,43(10):3247-3260.
Liu X, Yang Y L, Wang P, et al. Research progress of different functional defluorination adsorbent materials in drinking water and fluorinated wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2024,43(10):3247-3260.
[15] Oladoja N A, Liu Y, Drewes J E, et al. Preparation and characterization of a reactive filter for groundwater defluoridation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,283:1154-1167.
[16] Liu M, Yu W. Surface chemical groups of flocs are key factors for the growth of flocs in sweep coagulation: A case study of surface occupation by humic acid [J]. ACS ES&T Engineering, 2022,2(12):2301-2310.
[17] Bondy S C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration [J]. Neurotoxicology, 2016,52:222-229.
[18] Chen C L, Shih Y J, Su J F, et al. Mesoporous zirconium pyrophosphate for the adsorption of fluoride from dilute aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,427:132034.
[19] Gan Y H, Zhang L, Zhang S J. The suitability of titanium salts in coagulation removal of micropollutants and in alleviation of membrane fouling [J]. Water Research, 2021,205:117692.
[20] Wang X M, Li M H, Song X J, et al. Preparation and evaluation of titanium-based xerogel as a promising coagulant for water/wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(17): 9619-9626.
[21] Zhao Y X, Gao B Y, Shon H K, et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,185(2/3):1536-1542.
[22] Wu B D, Wan J, Zhang Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: Process fundamentals and removal mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(1):50-66.
[23] Gan Y H, Zhang L, Wu B D, et al. Analysis of key factors in the coagulation of metal salts based on the calculation of hydrolysis-precipitation distribution [J]. Scientia Sinica Chimica, 2021,51(4):458-467.
[24] Einaga H, Komatsu Y. Hydrolytic precipitation reaction of titanium(IV) from (Na, H) Cl aqueous solution [J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1981,43(10):2443-2448.
[25] Dean J A. Lange's handbook of chemistry, 15th ed [M]. McGraw-Hill Professional Publishing, 1999.
[26] Goldstein G. Equilibrium distribution of metal-fluoride complexes [J]. Analytical Chemistry, 1964,36(1):243-244.
[27] Cao J X, Sun Q, Zhao D H, et al. A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,385.
[28] Brown P, Ekberg C. Hydrolysis of metal ions [M]. John Wiley & Sons, 2016.
[29] Zhang H M, Chan I W, Zheng H C, et al. Integrating Fenton oxidation and zirconium-based coagulation for deep removal of phosphonates from polluted water [J]. ACS ES&T Water, 2023,3(12):4033-4042.
[30] Ren J, Li N, Wei H, et al. Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by $FeCl_3$ in conjunction with a starch-based flocculant [J]. Water Research, 2020,170:115361.
[31] Wang X, Xu H, Wang D. Mechanism of fluoride removal by $AlCl_3$ and Al_{13}: The role of aluminum speciation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,398:122987.
[32] Solanki Y S, Agarwal M, Gupta A B, et al. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review [J]. Science of the Total Environment, 2022,807:150601.
[33] Wan K, Huang L, Yan J, et al. Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021,773,145535.
[34] Liu C C, Liu J C. Coupled precipitation-ultrafiltration for treatment of high fluoride-content wastewater [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016,58:259-263.
[35] Zhang J, Brutus T E, Cheng J, et al. Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017,57:190-195.
[36] Skaf D W, Punzi V L, Rolle J T, et al. Removal of micron-sized microplastic particles from simulated drinking water via alum coagulation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,386,123807.
[37] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A. Breakage, regrowth, and fractal mature of natural organic matter flocs [J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(7):2307-2314.
[38] Mccurdy K, Carlson K, Gregory D. Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants [J]. Water Research, 2004,38(2):486-494.
[39] Wang Y, Gao B Y, Xu X M, et al. Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009,332(2):354-359.
[40] Dou X, Mohan D, Pittman C U, et al. Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2012,198:236-245.
[41] Wang J, Lin X, Luo X, et al. A sorbent of carboxymethyl cellulose loaded with zirconium for the removal of fluoride from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,252:415-422.
[42] Ma Y, Zheng Y M, Chen J P. A zirconium based nanoparticle for significantly enhanced adsorption of arsenate: Synthesis, characterization and performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011,354(2):785-792.
[43] Zheng Y M, Yu L, Wu D, et al. Removal of arsenite from aqueous solution by a zirconia nanoparticle [J]. Chemical Engineering Journal, 2012,188:15-22.
[44] Park K H, Dhayal M. High efficiency solar cell based on dye sensitized plasma treated nano-structured TiO_2 films [J]. Electrochemistry Communications, 2009,11(1):75-79.

作者简介：韦霜霜(1998-),女,贵州雷山人,南京大学博士研究生,主要从事水污染控制化学研究.发表论文 3 篇.weiss24@163.com.