

电渗析水处理除氟的研究进展及主要影响因素

罗 胜^{1,2}, 朱 铭^{1,3}, 田秉晖^{1,2}, Theekshana MALALAGAMA^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384)

[摘要] 饮用水氟化物超标对牙齿、骨骼、内脏等人体器官健康有重要影响, 因此, 除氟是饮用水处理技术的重要研究方向之一。目前常用的吸附、离子交换、化学沉淀、电絮凝、反渗透和纳滤等方法各自存在成本高、操作复杂等问题。电渗析除氟具有电流效率高(97%以上)的技术特性, 是当前研究的热点之一。综述了电渗析除氟的基本概念、技术原理, 系统阐明了初始氟化物浓度、电压和电流密度、进水流速、pH、温度、原水性质和浓度、电极溶液的成分和浓度, 以及离子交换膜等因素对电渗析除氟效果的影响规律, 并提出电流密度、流速是影响饮用水电渗析除氟的较关键因素。与氯离子相比, 饮用水原水中的氟离子具有浓度低、水合离子半径、斯托克斯半径及吉布斯自由能大的特点, 存在浓度竞争效应及竞争性迁移速率慢的问题, 因此, 提高氟离子竞争性迁移速率是关键问题。最后, 展望性地提出氟氯离子竞争性迁移概念, 给出选择性场控电迁移、选择性膜堆结构和选择性分离膜的三级强化选择性分离技术路线。

[关键词] 水处理; 电渗析; 除氟; 选择性去除

[中图分类号] TU991.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-829X(2022)12-0001-09

Research progress and the main influencing factors of fluoride removal by electrodialysis water treatment

LUO Sheng^{1,2}, ZHU Ming^{1,3}, TIAN Binghui^{1,2}, Theekshana MALALAGAMA^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Excessive fluoride in drinking water has an important impact on the health of teeth, bones, viscera and other human organs. Therefore, fluoride removal is one of the important directions of drinking water treatment technology. Currently commonly used methods such as adsorption, ion exchange, chemical precipitation, electroflocculation, reverse osmosis and nanofiltration have high costs, complex operation and other problems. Electrodialysis for fluoride removal has the technical characteristics of high current efficiency (more than 97%), is one of the current research hot spots. The basic concepts and technical principles of fluoride removal by electrodialysis were reviewed. The initial fluoride concentration, voltage and current density, inlet water flow rate, pH, temperature, raw water properties and concentration, electrode solution composition and concentration, as well as ion exchange membrane and other factors on electrodialysis effect for fluoride removal was systematically clarified. And the current density, flow rate were key factors affecting the electrodialysis of drinking water to remove fluoride. Compared with chloride ions, fluoride ions in raw drinking water have low concentration, large hydrated ion radius, Stokes radius and Gibbs free energy, and there are problems of concentration competition effect and slow competitive migration rate. Therefore, to improve the competitive migration rate of fluoride ions is key issue. Finally, a con-

[基金项目] 中国-斯里兰卡国家自然科学联合基金(218611422020); “一带一路”国际科学组织联盟资助项目(ANSO-CR-KP-202005); 中国科学院国际合作项目(121311KYSB20190071)

cept of competitive migration of fluorine and chloride ions was prospectively proposed, and a three-stage enhanced selective separation technology route of selective field-controlled electromigration, selective membrane stack structure and selective separation membrane was given.

Key words: water treatment; electrodialysis; fluoride removal; selective removal

氟是一种自然界中广泛分布且人体必需的微量元素^[1],人体主要通过饮用水满足对氟元素的需求。当氟化物摄入量保持在0.4~1.0 mg/L时,可以有效预防骨骼和牙齿病变;当氟化物浓度超过该水平时,可能引起牙齿和骨骼氟中毒,以及内分泌腺、甲状腺和肾脏的病变^[2]。K. K. YADAV等^[3]和J. SINGH等^[4]的研究表明,地下水和地表水中含有不同含量的氟离子(6~7、<0.1 mg/L)。考虑到饮用水的氟浓度与健康相关,基本可确定氟化物是饮用水安全的重大影响因素之一^[5]。各国规定了饮用水中允许的最大氟质量浓度(中国1.0 mg/L,美国、前苏联、斯里兰卡1.0或1.5 mg/L),世界卫生组织(WHO)将饮用水中最大允许氟化物限制在1.5 mg/L作为饮用水安全的一项指导原则^[6]。如果氟化物浓度高于允许值,需要采取适宜的措施去除饮用水中过量的氟化物^[7]。氟离子的去除技术始终是饮用水处理领域的难题之一。

1 现有除氟技术

氟离子为水溶性离子^[8],水处理除氟技术可分为非膜法和膜法。其中非膜法包括吸附法、离子交换法和化学沉淀法等,膜法包括电渗析、反渗透、纳滤等。

吸附法通过物理或化学反应使氟吸附在吸附剂上达到除氟目的^[9]。常见的除氟吸附剂包括骨炭、活性氧化铝、沸石、活性炭及复合材料、氧化镁等^[1,4]。常用吸附方法除氟时的优势和不足如表1所示^[10],可见这些吸附方法去除饮用水中的氟存在一定限制。

表1 吸附法除氟的优势和不足

Table 1 Advantages and disadvantages of fluoride removal by adsorption

吸附剂	优势	不足
骨炭	无需调节原水pH, 吸附容量大	原料来源有限, 预处理复杂, 成本较高
活性氧化铝	操作简单, 成本低	对pH和吸附温度要求较高
沸石	成本低、设备简单	吸附容量低、吸附时间长
活性炭及其复合材料	吸附时间短、容易再生、经济方便	一般要求pH<3
氧化镁	吸附能力强、效率高, 吸附pH范围广	吸附设备和工艺有待推广

离子交换法通过离子交换树脂上固定的基团与水中氟离子发生离子交换,达到除氟目的。聚酰胺树脂、胺基磷酸树脂和阴阳离子交换树脂是常用的离子交换树脂。离子交换法机理简单、树脂易再生、除氟效果稳定、不会产生二次污染,在废水除氟工程中受到广泛关注^[3];但离子交换法对原水pH的要求较高,且会引入胺类物质,因此,在饮用水除氟中受到限制。

化学沉淀法主要采用钙盐和石灰水沉淀剂去除水中的氟。沉淀剂溶于水会形成带正电的胶粒吸附氟离子,胶粒聚集成大颗粒絮状物发生沉淀进而除氟^[11]。化学沉淀法具有处理水量大、成本低的优点,但产水水质不稳定,处理后会大量产生沉淀污泥,且除氟后水中氯离子含量增加,使用钙盐时会产生大量溶解钙,对人体健康造成一定影响^[12]。

由于上述方法在水处理除氟中存在一定问题,近年来,膜法逐渐成为水处理除氟的新趋势,其中反渗透、纳滤、电渗析是常用的方法。C. F. Z. LACSON等^[13]对除氟报道期刊进行统计,结果表明膜法在除氟中的权重较大(约占所有除氟方法的50%),且呈逐年增加的趋势。

J. SHEN等^[14]报道了反渗透技术的显著优势,如操作简单、占地面积小等。此外,反渗透处理水量大,可为数百万人提供清洁的饮用水。但反渗透需要外加高压驱动其工作,会排放更多温室气体并发生膜污染,此外,其水回收效率有限,产生大量高盐废水,一定程度上受到限制^[15]。纳滤(NF)是近几年开发的介于反渗透和超滤(UF)之间的膜工艺。与可实现完全脱盐的反渗透技术不同,纳滤能在极低的压力下运行,并阻止低于60%的单价离子通过,保证了处理水中有利的矿物质含量^[16]。纳滤没有高操作压力、高能耗和低产水效率等缺点,但其也存在维护成本高、占地面积大、操作繁琐等不足;此外,由于氟离子较小,可以正常通过纳滤膜,因此纳滤工艺不能去除水中的氟化物^[17]。

S. BASON等^[18]在其他背景条件相同的情况下研究了反渗透、电渗析和纳滤技术对同一地下水的除氟

效果。结果显示,3种膜技术都能在一定程度上实现水中氟化物的去除。其中,反渗透除氟效率超过80%,电渗析除氟效率在70%左右,能够处理高浓度的氟化物以达到允许的标准,纳滤的除氟效率在40%~60%,无法达到饮用水标准要求。反渗透会同时去除水中对人体有益的全部离子,而电渗析在处理水中氟化物达到WHO允许标准值(1.5 mg/L)以下的同时,还能保留部分对人体有益的离子,适于饮用水除氟。

2 电渗析除氟

2.1 基本概念和原理

电渗析是电场驱动带电荷离子分离的过程,在不同电场梯度的作用下,离子通过离子交换膜定向迁移实现分离^[19],可作为一项清洁技术引入饮用水除氟工艺。

Lin LIU等^[20]介绍了常见的电渗析系统,在阴极和阳极之间施加电压,使电流通过膜堆(见图1),膜堆中离子交换膜被平行放置于2个电极之间,2张离子交换膜之间都由隔板形成独立的隔室,将溶液填充到隔室中,通过泵的工作使溶液在这些隔室中循环。

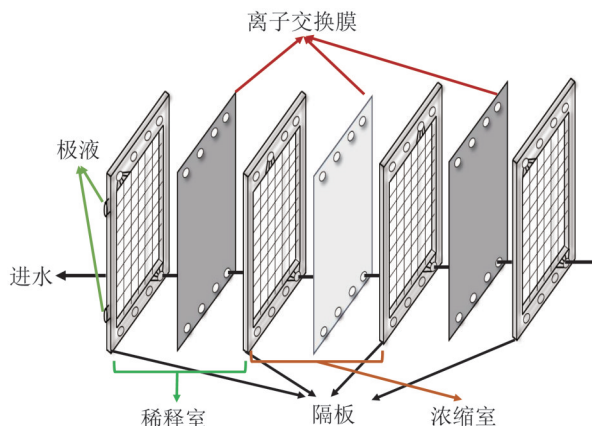


图1 电渗析膜堆内部结构

Fig. 1 Internal structure of ED membrane stack

在外加电场作用下,溶液中的阳离子被输送到阴极,而阴离子被输送到阳极,达到去除目标离子的目的。电渗析系统的浓淡室通入待处理的溶液,极室通入电极液(常用0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液,维持膜堆的导电性并保护电极)。阴离子和阳离子通过离子交换膜从稀释室转移到浓缩室实现离子分离,因此,电渗析过程会形成比原始溶液更浓的浓缩液和更稀的稀释液^[21]。

2.2 理论背景与除氟机制

影响电渗析系统性能和脱盐效率最重要的可操作因素为膜堆外加电场和进水流量,其他影响因素包括温度和进水性质等。L. KARIMI等^[22]对上述因素进行定性实验,确定了这些参数对电渗析脱盐效果的具体影响,但现有研究还未给出相应的数学函数来表示相关参数对电渗析的影响。基于已有研究可以看出,建立一个完整的数学模型描述电渗析系统的内部过程是非常有必要的。Lin LIU等^[20]的研究给出了2类数学模型,第1类为高度简化的模型和复杂的模型;第2类是广泛使用的模型,包括基于Nernst-Planck(N-P)方程、Maxwell-Stefan(M-S)方程的模型,以及计算流体力学的方法模型,这些模型考虑了电渗析中溶液传输的非理想条件。其中,N-P模型可预测电渗析内部的低浓度离子传输现象,适于电渗析去除饮用水中含量超标的低浓度离子。

电渗析膜堆由一系列阴离子交换膜(AEM)、阳离子交换膜(CEM)和隔板在阳极和阴极之间交替排列组成^[23]。带正电的阳离子通过阳离子交换膜向阴极迁移,但无法通过阴离子交换膜;同样,带负电的阴离子通过阴离子交换膜向阳极迁移,不能通过阳离子交换膜^[21]。

氟离子是带负电的一价离子,在电渗析过程中向阳极迁移。氟离子向阳极迁移的过程中可以通过阴离子交换膜,但不能通过阳离子交换膜,导致离子交换膜之间形成交替排列的富含氟离子的浓缩室和除氟后的稀释室^[11,19],图2显示了电渗析系统中氟离子的去除机制与过程。

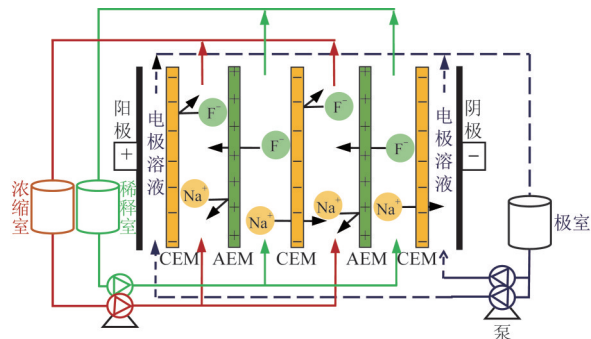


图2 电渗析系统除氟的机制和过程

Fig. 2 Mechanism and process of fluoride removal in ED system

2.3 电渗析发展历程

电渗析技术研究始于20世纪初期的德国^[17],其发展历程如图3所示。

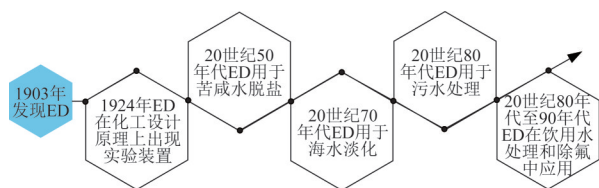


图3 ED发展历程

Fig. 3 History of ED

1903年, H. MIYOSHI^[24]将2根电极分别置于透析袋的内部和外部溶液中, 发现带电杂质能够迅速从溶液中分离。1924年基于化工设计的原理开发出电渗析装置, 以减小浓差极化, 增加电渗析传质。20世纪中期, 电渗析被开发出来并大规模发展, 用于苦咸水脱盐、海水淡化和污水处理^[21]。为减少电渗析过程的膜污染、膜结垢等问题, 电渗析倒极(EDR)被引入到系统中可应用于饮用水除氟。M. L. GUZMAN等^[25]确定了电渗析对地下水除氟的可行性。近年来, 使用电渗析处理含氟地下水可实现更高的氟化物去除率, 达到WHO规定的限值以下。

电渗析技术与海水淡化技术相比具有明显的优势, 包括对进水预处理要求低, 可实现高水位条件下运行等。工程应用中也发现电渗析是一种简单环保的技术, 不需投加化学试剂, 没有废弃固体产生, 不会发生物质的转化^[26], 因此得到诸多应用。

2.4 电渗析除氟的应用

世界范围内已有2 000多个工厂安装电渗析装置, 确定了电渗析工艺处理苦咸水的适用性^[21]。其中摩洛哥地区的地下水含氟高, 氟斑牙现象严重, M. TAHAIKT等^[27]对摩洛哥已有的部分电渗析除氟工艺性能进行对比, 结果表明, 在预先设定的优化操作条件下, 处理后的水质理想。电渗析技术在工厂中的除氟效果如表2所示^[2, 25, 28]。

表2 电渗析在工厂除氟中的应用情况

Table 2 Application of electrodialysis in fluoride removal in plants

地点	进水类型	处理量	氟初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
巴西巴伊亚州桑塔纳市	地下水	0.6 m ³ /h	7.49	80
摩洛哥本格瑞尔市	地下水	2 200 m ³ /d	2.32	40
摩洛哥恩扎拉特-拉德姆	地下水	1 m ³ /h	1.8	10
巴西南部汉布尔戈的诺沃市	生活污水	80 L/h	0.6	72
土耳其库塔希亚基兹德雷市	地下水	40 mL/min	20.6	95

电渗析工艺的工厂运行成本取决于进水和产水的质量、离子交换膜类型和设备维护等因素^[28]。S. LAHNID等^[28]根据摩洛哥工厂标准和供水要求, 在工业和经济数据的基础上进行经济评价, 以评估电渗析除氟成本, 包括工艺(预处理和处理)、建筑施工和辅助设备、消耗品、能源和设备维护等。D. W. BIAN等^[29]用传统设计方法进行评估。二者都表明电渗析对地下水除氟具有经济可行性。

电渗析技术在发展历程中逐渐趋于成熟, 不仅可处理高盐废水, 在处理低浓度饮用水方面也得到很好的研究。但电渗析处理含氟地下水时仍存在难以选择性去除低浓度氟离子的问题。M. M. DAMTIE等^[30]研究发现, 用电渗析技术处理含氟地下水时, 氟化物的去除效率取决于电渗析装置的操作条件、原水性质和离子交换膜性质等。对电渗析的影响因素进行参数优化和膜优化可实现更高的除氟效率, 并提升共去除过程中氟的竞争性迁移速率, 以提高电渗析选择性除氟效果。

3 电渗析除氟的影响因素

3.1 初始氟浓度

离子在电渗析过程中的去除效率与进水中的离子初始浓度高度相关。当水中的氟离子浓度较高时, 浓水室和淡水室浓度很快达到平衡, 除氟效率较低; 水中氟离子浓度较低时, 电渗析可实现较高的氟化物去除率, 但选择性较低。E. ERGUN等^[2]在电流密度保持恒定(1.41 mA/cm²)、其他操作参数相同的基础上, 将初始氟浓度为0.1、10、100 mmol/L的含氟水通过电渗析装置, 发现进水氟化物从100 mmol/L减少到0.1 mmol/L时, 氟化物去除率从5%增加到78%, 同时氟离子的通量随氟离子浓度的增加而增加。

对于氟离子浓度较低的饮用水, 电渗析仍可实现较高的除氟效率, 但氟离子通量会随氟离子浓度的降低而减小, 因此电渗析除氟中控制合适的背景溶液浓度可以有效减小离子交换膜电阻, 更有利于氟离子的传输, 提高电渗析除氟的效率。

3.2 电压和电流密度

施加在电渗析膜堆的电压是去除水中离子的关键因素。Chuanyi PENG等^[31]研究发现, 外加电压逐渐增加时, 通过离子交换膜的氟离子按比例增加。这是因为电压较高时, 提供更多驱动力促进F⁻在阴离子交换膜迁移, 使电渗析除氟效率增加。因此, 在

高电流密度下可以获得高的氟化物去除率^[2]。

电渗析是在低于极限电流密度的电流条件下进行的,且受欧姆定律的制约。A. BUKHOVETS等^[32]认为,如果通过电渗析膜堆的电流密度超过极限电流密度,会发生水解离,导致溶液电阻增加,工艺效率可能急剧下降,但并不意味会影响溶液中离子的运输。部分研究发现,在超过极限电流密度的情况下可通过减少膜面积和设备尺寸来提高离子的传输效率^[21]。V. V. NIKONENKO等^[33]对电流效应强化电渗析传质过程的效果进行总结,发现离子交换膜表面的电荷电性、几何不均匀性、亲疏水性及膜堆外加电势差都可影响电渗析传质效果。Zhengwei LUO等^[34]研究表明,电流密度增加时,氟化物去除率也呈现增加趋势,在3种电流(0.05、0.07、0.1 A)下对初始氟化物为100 mg/L的进料溶液进行电渗析处理,结果发现最高电流密度(0.1 A)下除氟效率最高,电压增加可大大缩短电渗析处理时间,提高工作效率。

M. LOPEZ-GUZMAN等^[25]发现相同的反应时间内,电压为30 V、电流为0.1 A时,电渗析系统处理含氟地下水的效率最高(60%),但随着电流增加,能耗增加、成本升高。因此,需选择适宜的电流,既能得到较高的除氟效率,又可控制过程能耗。

3.3 进水流速

在电渗析过程中,流速对除氟效果有很大影响。当离子交换膜浸泡在有电流通过的电解质溶液中,膜界面会形成图4所示的双电层(EDL)和扩散边界层(DBL);随着流速的增加,扩散边界层变得越来越薄,电阻减小,有利于提高氟离子在电渗析中的电迁移速率^[35-36]。

Z. AMOR等^[37]假设在Nernst理想状态下,溶液中心有一个完全的混合区域,与膜相邻的边界层有一个完全静态的稀释区,电渗析过程中离子的迁移是由溶液中的迁移、边界层中的迁移和膜中的迁移3个步骤控制的。因此,较高的流速可以减小边界层厚度,提高氟离子迁移速率。M. ALIASKARI等^[38]研究表明,减小膜表面的浓差极化现象,增加稀释室中的流速,可显著减少处理时间。Zhengwei LUO等^[34]研究确定了流速与氟化物去除率之间的关系,当流速从100 L/h增加到250 L/h时,迁移的氟化物数量也在增加。为了确定进水流速的最优参

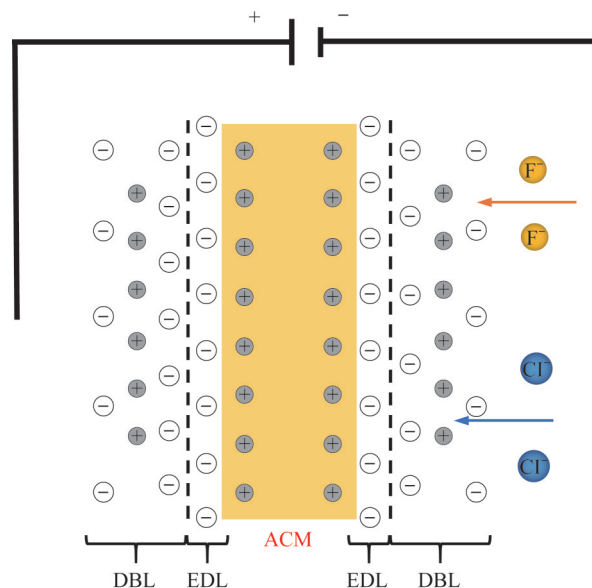


图4 双电层和扩散边界层的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of double electric layer and diffuse boundary layer

数,在100、150、200、250 L/h的流速条件下进行实验并比较,结果显示200 L/h流速下氟化物的去除率最高。而N. KABAY等^[39]在25℃、初始氟质量浓度为100 mg/L、外加电压为10 V,进水流速为0.8、1.2、1.6 L/min条件下得出不同结论,即流速对电渗析除氟没有影响。原因在于其所选取的流速均低于100 L/h,变化区间较小,未实现进水湍流程度的改变,因此对边界层的影响较小。

综上,进水流速对电渗析除氟具有重要影响,流速增加时可以有效削减离子交换膜表面的扩散边界层厚度,从而减小膜电阻,有利于提高氟离子在膜内的迁移速率。

3.4 pH

电渗析除氟的最佳pH范围为5.5~6。但E. ERGUN等^[2]研究指出,电渗析过程除氟的最佳pH随离子交换膜类型的不同而改变。一般来说,较低pH下氟离子在溶液中形成氢氟酸;当pH变化超过离子交换膜的最佳范围时,通过阴离子交换膜的氟离子会明显减少,可能是氟离子与氢氧根之间竞争性迁移的结果^[40]。B. DJOUADI等^[41]设置初始氟化物质量浓度和电流分别为140 mg/L、0.1 A,调节进水pH为4、7、10,测试pH对电渗析传质效果的影响,发现中性条件下除氟效果最好,氟化物去除率可达60%。

酸碱性可通过改变氟离子在水中的存在形式而改变其在水中的迁移, pH 较低时, 氟在水中以 HF 形式存在, 不利于在离子交换膜中的迁移, 在饮用水安全范围内适当升高 pH 可将氟转为离子态, 有利于提高除氟效率, 但适宜的具体 pH 应由离子交换膜的类型决定。

3.5 温度

电渗析过程中温度主要通过影响流体特性和溶解离子的性质而影响电渗析除氟效率。溶液中离子的脱水和活化与温度高度相关, 溶液温度升高有利于 F⁻ 迁移通过离子交换膜^[34], 同时, 不同温度条件下离子交换膜的扩张程度不相同, 也会产生影响。

Z. AMOR 等^[37]将电渗析膜堆电压设置在 10 V、流量设置为 180 L/h, 调节温度 (16、25、40 °C) 测试温度对电渗析除氟的影响, 发现温度为 40 °C 时氟离子去除率最高, 达 80%。Wenjuan ZHANG 等^[35]用电化学阻抗谱进一步研究了温度对电渗析除氟的影响, 结果显示, 温度主要通过改变离子交换膜的电阻而影响电渗析过程的传质效率, 温度与离子交换膜表面的扩散边界层厚度呈负相关关系, 增加温度有利于离子在膜中的传输。

高温条件可能会破坏离子交换膜的基质^[34], 因此应在保证电渗析高效传质效率的基础上, 控制适宜的温度以保证离子交换膜正常工作。

3.6 电极溶液

电极溶液的化学成分、浓度和性质也会影响电渗析过程中氟离子的去除效率, 在设计和运行电渗析除氟时, 应选择合适的电极溶液及浓度。N. KABAY 等^[39]以 100 mmol/L NaCl 和 Na₂SO₄ 溶液作为电极溶液进行电渗析除氟实验, 以确定电极溶液对除氟效率的影响, 结果表明, Na₂SO₄ 作电极溶液时氟化物的去除率降低。H. MIYOSHI 等^[24]确定了唐南透析中离子通过离子交换膜的扩散系数, 在进水和产水中使用不同价态的阴离子进行实验。研究表明, 使用一价驱动离子可以获得更高的除氟效率, 因为一价离子比二价离子在膜中的迁移速率更快, 氯离子和硫酸根离子的流动性 [分别为 5.57×10^{-9} 、 $2.01 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$] 可以解释这一现象^[42]。因此, 氯离子更适合作为氟化物运输的驱动离子。

3.7 进水性质

进水的成分及离子浓度是电渗析除氟过程中的另一重要因素^[43]。当进水含有高浓度的盐时, 系统的能源效率提高, 反之, 盐浓度低时系统的进程减慢。

当氟离子是进水唯一存在的离子时, 电渗析可达到很高的去除效率; 其他离子与氟离子共存时, 电渗析除氟效率会下降^[37], 出现这一现象的原因与离子的活性系数、斯托克斯半径和阴离子的水合能相关 (见表 3)^[34]。

表 3 不同阴离子的吉布斯自由能和斯托克斯半径

Table 3 Gibbs free energy and Stokes radius of different anions

阴离子	吉布斯自由能/(kJ·mol ⁻¹)	斯托克斯半径/nm
F ⁻	472	0.164
Cl ⁻	347	0.119
SO ₄ ²⁻	1 138	0.230

E. ERGUN 等^[2]分别用纯 NaF、NaF-NaCl 和 NaF-Na₂SO₄ 作为电渗析装置的进水, 结果显示, NaF-Na₂SO₄ 体系中的氟离子去除效率最低^[37], 进一步分析发现 NaF、NaF-NaCl 和 NaF-Na₂SO₄ 体系中的氟离子活性系数不同, 分别为 0.900、0.874、0.838。N. KABAY 等^[39]用含有 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的 100 mg/L NaF 溶液进行研究, 在 $m(\text{F}^-):m(\text{Cl}^-)=1:1$ 、 $m(\text{F}^-):m(\text{SO}_4^{2-})=1:1$ 的 2 种离子共存体系, 以及 $m(\text{F}^-):m(\text{Cl}^-):m(\text{SO}_4^{2-})=1:1:1$ 的 3 种离子共存体系中, 得到与 E. ERGUN 等^[2]相同的结论。

Zhengwei LUO 等^[34]测试了 Cl⁻ 和 (NH₄)₂SO₄ 对氟化物去除效果的影响, 结果表明溶液中存在的其他阴离子会降低 F⁻ 的迁移效率: 当 Cl⁻ 质量浓度从 10 000 mg/L 增加到 30 000 mg/L 时, 氟离子迁移量从 3.5 g 降到 1.5 g; 当 SO₄²⁻ 从 0 增至 40%, 电渗析对氟化物的去除率从 45% 减小至 10%。其原因可归结为氟离子与氯离子、硫酸根之间发生竞争迁移, 在电渗析过程中, 氯离子和硫酸根能够更快更多地通过阴离子交换膜。L. J. BANASIAK 等^[44]研究了有机物对电渗析除氟的影响, 发现溶液中的有机物可提高电渗析除氟的效率, 但通量相对减少, 说明电渗析中无机物和有机物是相互依赖的, 电渗析效率的提高可能是氟离子与有机物之间结合形成更容易迁移的络合物。

为克服共存离子对电渗析去除低浓度氟的干扰, 可考虑从选择性电渗析、电渗析工艺与其他膜工艺耦合等实现选择性除氟或提高除氟效率。Licheng SUN 等^[45]测试了 9 种国产阴离子交换膜与氯、氟离子之间的亲和力, 通过选择性透过系数 ($T_{\text{Cl-F}}$) 表征不同离子交换膜的除氟效率, 结果发现氯离子和氟离子共存条件下, 4 号膜 (AEM-4) 的 $T_{\text{Cl-F}}$ 值最大, 除氟效果最好。A. E. AHMED 等^[46]通过改变电渗析电流密度和进水流

速研究氟离子与硝酸根过膜时的传输特性,发现电流密度和进水流速可以改变氟离子的过膜传输速率,通过不同条件下的传输速率差异实现更高的除氟效率。对于氟离子与硫酸根等二价离子共存的情况,可采用一二价选择性离子交换膜实现精准除氟。Jiefeng PAN等^[47]将膜电容去离子工艺与单价选择性电渗析耦合,研究不同实验条件下的除氟效率,结果表明,一二价离子交换膜可以很好地分离氟离子和硫酸根,但效果受pH和进水流速影响较大。基于氟离子和其他阴离子的离子半径不同,也可借鉴Jie LIU等^[48]的纳滤—电渗

析耦合工艺,通过纳滤先去除干扰离子再除氟,从而降低共存离子对电渗析除氟效果的影响。当水体环境复杂,以上措施不能有效解决共存离子对电渗析除氟的干扰时,可以通过离子交换膜改性实现选择性除氟,如A. A. ULIANA等^[49]将多孔芳香框架结构嵌入离子交换膜中对膜进行改性,使离子交换膜嵌入能够捕获特定离子的基团,实现了电渗析选择性去除饮用水中的 Hg^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 等离子并产生无害浓水,但 F^- 捕获吸附膜仍有待开发。综上,电渗析除氟时共存离子干扰消除主要策略如表4所示。

表4 共存离子干扰消除技术

Table 4 Interference cancellation technologies for coexisting ions

项目	具体角度	适用范围	存在问题
离子交换膜	离子交换膜类型	所有阴离子	选膜过程复杂,针对性较小
	一二价离子交换膜	F^- 、 SO_4^{2-} 等二价离子	只能分离一二价离子,无法消除一价阴离子对 F^- 的干扰
	目标离子吸附捕获膜	所有阴离子	针对 F^- 的吸附捕获膜有待开发
实验条件	电流密度、进水流速	所有阴离子	可以减小而不能完全消除干扰
工艺	纳滤—电渗析耦合工艺	所有阴离子	前端工艺只能消除部分离子干扰

离子交换膜污染也是影响电渗析除氟效果的重要因素。水中存在的 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 及硼酸盐可能在离子交换膜表面结垢,形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 、 CaCO_3 或 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等难溶性物质,污染离子交换膜,从而影响除氟效率。

3.8 离子交换膜

根据允许通过的离子类型可将离子交换膜分为阴离子交换膜和阳离子交换膜^[2];根据膜内含有的官能团,可进一步分为均相膜和异相膜^[21]。不同种类的离子交换膜在电渗析除氟中表现出不同的效果^[2],这主要是离子交换膜的离子交换容量、含水率、交联度、膜厚度和孔隙率等参数不同导致的。表5比较了3种类型离子交换膜的性质^[2]。

表5 3种类型离子交换膜的性质

Table 5 Properties of three types of ion exchange membranes

种类	含水率/%	离子交换容量/ ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	膜厚度/ mm	通量/ ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$)
聚氯乙烯膜 ACM	13~18	1.4~1.7	0.15	1.48×10^{-8}
聚2-氯苯胺膜 季胺基膜 SB-6407	20	0.55	0.05	0.03×10^{-8}
	42	2.1~2.5	0.15	1.62×10^{-8}

A. Y. BAGASTYO等^[40]研究了膜横截面积分别为100、200 cm^2 的离子交换膜,发现膜厚度增加时,运输的离子按比例减少,但横截面积与离子传输效率没有关系。

4 总结与展望

饮用水中氟化物含量超标会危害人体健康,中国饮用水标准及WHO规定了饮用水中氟化物的最大允许浓度。对于氟化物超标的饮用水应采取适宜措施降低其中的氟浓度。膜法成为去除饮用水中氟化物的趋势,其中电渗析因高电流效率而成为水处理除氟的可行技术之一。

近年来,电渗析选择性去除溶解性离子成为研究热点之一。氟离子具有水溶性,其斯托克斯半径及吉布斯自由能大于氯离子,浓度远低于氯离子,在电渗析过程中可采用选择性场控电迁移、选择性膜堆、选择性分离膜的三级强化选择性分离技术提高氟离子竞争性迁移速率,如图5所示。

(1)以选择性场控电迁移原理为基础,选择适宜的电场和流场参数,提高氟离子的电迁移速率,实现电渗析选择性除氟并降低能耗。

(2)膜堆是电渗析装置的关键技术,开发具有更高除氟效率的新型膜堆,可将传统的三室结构(阳膜—阴膜—阳膜)更换为新型四室结构(阳膜—阴膜—阴膜—阳膜)。

(3)离子交换膜是电渗析的技术核心,通过聚合物对离子交换膜进行改性,开发对氟离子具有高选择性的离子交换膜或与吸附法结合。如在离子交换

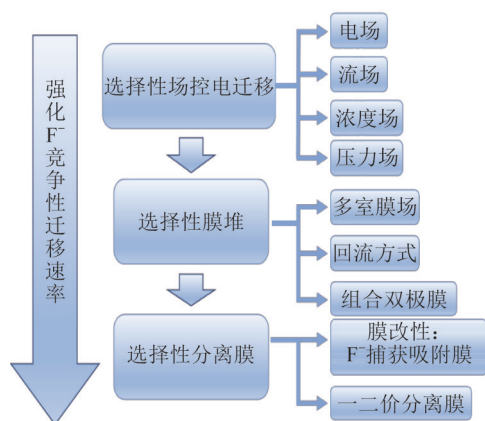


图5 三级强化选择性分离技术路线

Fig. 5 Three-stage enhanced selective separation technology route

膜中埋可选择性吸附氟离子的吸附剂,开发既有选择性又能产生无害浓水的复合材料离子交换膜。

参考文献

- [1] KHANDARE D, MUKHERJEE S. A review of metal oxide nanomaterials for fluoride decontamination from water environment[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 18: 1146-1155.
- [2] ERGUN E, TOR A, CENGELÖGLÜ Y, et al. Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64(2): 147-153.
- [3] YADAV K K, KUMAR S, PHAM Q B, et al. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 182: 109362.
- [4] SINGH J, SINGH P, SINGH A. Fluoride ions vs removal technologies: A study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(6): 815-824.
- [5] ZENG Guisheng, LING Bo, LI Zhongjun, et al. Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 313-320.
- [6] YASUYOSHI S. WHO guidelines for drinking-water quality [J]. Japanese Journal of Toxicology & Environmental Health, 1989, 35(5): 307-312.
- [7] MOHAPATRA M, ANAND S, MISHRA B K, et al. Review of fluoride removal from drinking water[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 91(1): 67-77.
- [8] JADHAV S V, BRINGAS E, YADAV G D, et al. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 162: 306-325.
- [9] MENKOUCHI SAHLI M A, ANNOUAR S, TAHAIKT M, et al. Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis[J]. Desalination, 2007, 212(1/2/3):

- 37-45.
- [10] ARAHMAN N, MULYATI S, LUBIS M R, et al. The removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electrodialysis[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016, 191: 97-102.
- [11] ZENI M, RIVEROS R, MELO K, et al. Study on fluoride reduction in artesian well—Water from electrodialysis process[J]. Desalination, 2005, 185(1/2/3): 241-244.
- [12] CLÍMACO PATROCÍNIO D, NEVES KUNRATH C C, SIQUEIRA RODRIGUES M A, et al. Concentration effect and operational parameters on electrodialysis reversal efficiency applied for fluoride removal in groundwater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(6): 103491.
- [13] LACSON C F Z, LU Mingchun, HUANG Yaohui. Fluoride-containing water: A global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management—An overview [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 280: 124236.
- [14] SHEN Junjie, SCHÄFER A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review[J]. Chemosphere, 2014, 117: 679-691.
- [15] SKUSE C, GALLEGO-SCHMID A, AZAPAGIC A, et al. Can emerging membrane-based desalination technologies replace reverse osmosis? [J]. Desalination, 2021, 500: 114844.
- [16] JADHAV S V, MARATHE K V, RATHOD V K. A pilot scale concurrent removal of fluoride, arsenic, sulfate and nitrate by using nanofiltration: Competing ion interaction and modelling approach[J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 13: 153-167.
- [17] MONDAL S, CHATTERJEE S, DE S. Theoretical investigation of cross flow ultrafiltration by mixed matrix membrane: A case study on fluoride removal[J]. Desalination, 2015, 365: 347-354.
- [18] BASON S, BEN-DAVID A, OREN Y, et al. Characterization of ion transport in the active layer of RO and NF polyamide membranes[J]. Desalination, 2006, 199(1/2/3): 31-33.
- [19] VAN DER BRUGGEN B. Ion-exchange membrane systems—Electrodialysis and other electromembrane processes[M]//Fundamental Modelling of Membrane Systems. Amsterdam: Elsevier, 2018: 251-300.
- [20] LIU Lin, CHENG Qing. Mass transfer characteristic research on electrodialysis for desalination and regeneration of solution: A comprehensive review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110115.
- [21] SCARAZZATO T, BARROS K S, BENVENUTI T, et al. Achievements in Electrodialysis processes for waste and water treatment[M]. New York: Elsevier, 2020: 127-160.
- [22] KARIMI L, GHASSEMI A, ZAMANI SABZI H. Quantitative studies of electrodialysis performance[J]. Desalination, 2018, 445: 159-169.
- [23] GENEROUS M M, QASEM N A A, ZUBAIR S M. The significance of modeling electrodialysis desalination using multi-component saline water[J]. Desalination, 2020, 496: 114347.
- [24] MIYOSHI H. Diffusion coefficients of ions through ion-exchange

- membranes for Donnan dialysis using ions of the same valence[J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(7): 1087-1096.
- [25] LÓPEZ-GUZMÁN M, ALARCÓN-HERRERA M T, IRIGOYEN-CAMPUZANO J R, et al. Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation[J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 181-187.
- [26] AMOR Z, BARIOU B, MAMERI N, et al. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis[J]. Desalination, 2001, 133(3): 215-223.
- [27] TAHAIKT M, ACHARY I, MENKOUCHI SAHLI M A, et al. Defluoridation of Moroccan groundwater by electrodialysis: Continuous operation[J]. Desalination, 2006, 189(1/2/3): 215-220.
- [28] LAHNID S, TAHAIKT M, ELAROUÏ K, et al. Economic evaluation of fluoride removal by electrodialysis[J]. Desalination, 2008, 230(1/2/3): 213-219.
- [29] BIAN D W, WATSON S M, WRIGHT N C, et al. Optimization and design of a low-cost, village-scale, photovoltaic-powered, electrodialysis reversal desalination system for rural India[J]. Desalination, 2019, 452: 265-278.
- [30] DAMTIE M M, WOO Y C, KIM B, et al. Removal of fluoride in membrane-based water and wastewater treatment technologies: Performance review[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 251: 109524.
- [31] PENG Chuanyi, LIU Haifeng, QIAO Huanhuan, et al. Evaluation of the feasibility of short-term electrodialysis for separating naturally occurring fluoride from instant brick tea infusion[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(1): 168-176.
- [32] BUKHOVETS A, ELISEEVA T, DALTHROPE N, et al. The influence of current density on the electrochemical properties of anion-exchange membranes in electrodialysis of phenylalanine solution[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(27): 10283-10287.
- [33] NIKONENKO V V, MAREEV S A, PIS' MENS KAYA N D, et al. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review)[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2017, 53(10): 1122-1144.
- [34] LUO Zhengwei, ZHU Dongmei, WANG Dan, et al. Selective separation and recovery of fluoride ion from ammonia-based flue gas desulfurization slurry using electrodialysis[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(8): 2561-2568.
- [35] ZHANG Wenjuan, MA Jun, WANG Panpan, et al. Investigations on the interfacial capacitance and the diffusion boundary layer thickness of ion exchange membrane using electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 502: 37-47.
- [36] NYSTRÖM M, ZHU Huihua. Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 131(1/2): 195-205.
- [37] AMOR Z, MALKI S, TAKY M, et al. Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis[J]. Desalination, 1998, 120(3): 263-271.
- [38] ALIASKARI M, SCHÄFER A I. Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater[J]. Water Research, 2021, 190: 116683.
- [39] KABAY N, ARAR Ö, SAMATYA S, et al. Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 107-113.
- [40] BAGASTYO A Y, ANGGRAINY A D, NINDITA C S, et al. Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater[J]. Sustainable Environment Research, 2017, 27(5): 230-237.
- [41] DJOUADI BELKADA F, KITOUS O, DROUICHE N, et al. Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 204: 108-115.
- [42] SARACCO G. Transport properties of monovalent-ion-permselective membranes[J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(17): 3019-3031.
- [43] GURRERI L, TAMBURINI A, CIPOLLINA A, et al. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives[J]. Membranes, 2020, 10(7): 146.
- [44] BANASIAK L J, SCHÄFER A I. Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 334(1/2): 101-109.
- [45] 孙立成, 张玉先, 常春. 阴离子交换膜对含氟水中主要阴离子的选择透过性[J]. 水处理技术, 1984, 10(1): 25-30.
- SUN Licheng, ZHANG Yuxian, CHANG Chun. The permselectivities of anionic membranes for the basic anion in fluoride water[J]. Technology of Water Treatment, 1984, 10(1): 25-30.
- [46] AHMED A E, GRZEGORZEK M, MAJEWSKA-NOWAK K. The effect of nitrate on fluoride removal by batch electrodialysis[J]. Environment Protection Engineering, 2019, 45(4): 87-101.
- [47] PAN Jiefeng, ZHENG Yu, DING Jincheng, et al. Fluoride removal from water by membrane capacitive deionization with a monovalent anion selective membrane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(20): 7048-7053.
- [48] LIU Jie, YUAN Junsheng, JI Zhiyong, et al. Concentrating brine from seawater desalination process by nanofiltration-electrodialysis integrated membrane technology[J]. Desalination, 2016, 390: 53-61.
- [49] ULIANA A A, BUI N T, KAMCEV J, et al. Ion-capture electrodialysis using multifunctional adsorptive membranes[J]. Science, 2021, 372(6539): 296-299.

[作者简介] 罗胜(1995—), 硕士。电话: 18810238272, E-mail: 763644263@qq.com。通讯作者: 田秉晖, 副研究员, 博士。E-mail: tbh_8@163.com。

[收稿日期] 2022-10-25(修改稿)