



金属氧化物纳米复合材料用于污水除氟的研究进展

赵雨¹,李含¹,许海民²,毛亚²,陈嘉超¹,姜东浩¹,宋佩霖¹,杨文澜^{1,2}

(1.扬州大学环境科学与工程学院,江苏扬州 225127;

2.江苏启创环境科技股份有限公司,江苏无锡 214264)

[摘要] 污水除氟是保障水质安全和人类健康的迫切需要。在各种除氟技术中,吸附法因具有操作简单、经济高效等优点得到了广泛应用。作为近些年发展起来的新型吸附材料,金属氧化物纳米复合吸附剂将纳米金属氧化物负载到多孔载体材料内,在保留纳米金属氧化物高除氟性能的同时,提高了材料的稳定性与易操作性,是一种较为理想的新型吸附材料,在污水深度除氟领域具有良好的应用前景。总结和评价了由不同纳米金属氧化物(Al、Mg、Zr、La等的氧化物)负载于多孔载体材料(大孔树脂、生物质等)内制备的不同类型纳米复合材料的除氟特性,阐释了其主要的除氟机制,并对金属氧化物纳米复合材料在废水除氟领域的研究方向进行了初步展望。

[关键词] 金属氧化物;纳米复合材料;氟化物;选择性吸附

[中图分类号] X703.1;TQ424 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0009-06

Research progress on metal oxides nanocomposite for fluoride removal from wastewater

ZHAO Yu¹, LI Han¹, XU Haimin², MAO Ya², CHEN Jiachao¹, JIANG Donghao¹, SONG Peilin¹, YANG Wenlan^{1,2}

(1. School of the Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;

2. Jiangsu Qichuang Environmental Science and Technology Co., Ltd., Wuxi 214264, China)

Abstract: Water defluoridation is an urgent need to guarantee the water quality safety and human health. Among several defluoridation technologies, adsorption method is the technology most commonly used due to its cost-effectiveness and ease of operation. As a new type of adsorbent developed in recent years, metal oxide nanocomposite, prepared by immobilizing nano-metal oxides into large-sized porous carrier materials, can keep the high defluoridation performance of nano-metal oxides, as well as improve their stability and operability. Thus, metal oxide nanocomposite material is an ideal new adsorption material and has huge application potential for fluoride removal from water. This paper presented an overview on the fluoride removal performances by different types of nanocomposites prepared by embedding various metal oxides(oxides of Al, Mg, Zr, La, etc.) into different host porous materials(macroporous resins, biomass, etc.), as well as elucidated their main decontamination mechanisms. Also, the prospects of the development direction concerning metal oxide nanocomposite for fluoride removal were briefly discussed.

Key words: metal oxides; nanocomposite; fluoride; selective adsorption

近年来,地下水氟污染已成为世界广泛关注的环境问题。据统计,全球有近2亿人长期饮用氟化物超标的地下水^[1]。世界卫生组织(WHO)建议饮用水中氟化物的质量浓度应低于1.5 mg/L,长期过量摄入氟化物将导致骨质疏松、关节炎、脆性骨骼和

癌症等疾病;氟化物还会干扰酶的作用过程,破坏氧化磷酸化、糖酵解、凝血功能和神经传递^[2]。因此,WHO将氟化物列为除砷和硝酸盐之外,第三大易被人体吸收并引起重大疾病的污染物^[3]。

氟是一种较活泼的元素,在自然界中通常以离

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52070160);江苏省产学研合作项目(BY2020454);宜兴市“陶都英才”创新创业人才项目(CX202011C);宜兴市科技创新专项资金重点研发项目;江苏省大学生实践创新训练计划项目(X20210576)

子或络合阴离子的形式存在。在地质环境中,氟矿物(萤石、生物岩、黄玉等)会缓慢溶解并释放氟化物到地下水中^[4]。地下水中氟离子浓度与氟矿物溶解度以及水岩交互作用呈正相关,当环境条件(水力、pH和气候等)发生变化时,地下水中氟离子浓度也会相应发生变化^[5]。除自然因素外,地下水氟污染还来自含氟工业废水的排放,主要涉及行业包括玻璃和陶瓷生产、半导体制造、电子电镀、燃煤发电站、有色金属冶炼等^[6]。因此,有效去除污水中的氟化物对保护生态环境、保障人类用水安全具有举足轻重的作用。

1 水中氟化物的去除技术

国内外学者对含氟废水的处理开展了大量研究,目前常用的污水除氟技术包括沉淀法、膜分离法、离子交换法、电絮凝法以及吸附法等^[7-10]。沉淀法通过向废水中投加化学药剂使氟离子与药剂反应生成难溶沉淀,从而达到除氟目的,是目前最常用的除氟方法之一;膜分离法在压力或电场力作用下,利用分离膜(反渗透膜、纳滤膜或离子交换膜)的选择透过性实现污水中氟化物的高效去除;离子交换法一般采用阴离子交换树脂,利用树脂上的可交换阴离子与污水中氟离子发生离子交换作用,实现污水中氟的去除;电絮凝法在直流电场作用下将阳极(铝或铁)电解并水解为具有絮凝作用的氢氧化物,再利用氢氧化物吸附污水中的氟离子形成氟络合物,从而实现除氟目标;吸附法通过吸附剂与水中氟离子产生离子交换作用或形成氟络合物的方式实现氟的深度去除,是目前应用最广泛的废水深度除氟技术之一。各除氟技术的特点见表1^[7-10]。

表1 不同除氟技术的优缺点

Table 1 The advantages and disadvantages of different fluoride removal technologies

除氟技术	优点	缺点
沉淀法	初始成本低、氟去除率高	污泥产生量较大、不能实现深度除氟
膜分离法	氟去除率高	成本和运行费用高、膜组件易污染、膜浓液需进一步处理
离子交换法	流程简单、效果稳定、不易造成二次污染	氟离子选择性较差、离子交换剂成本及再生费用高
电絮凝法	氟去除率高、运行稳定、设备简单、操作方便、废渣较少	能耗较大、电极易钝化、运行维护成本较高
吸附法	工艺简单、操作方便、效果稳定、能够实现深度除氟	吸附效果受pH、共存离子影响,吸附饱和和需再生处理

与其他除氟技术相比,吸附法是一种简便高效、成本低廉的污水除氟技术,且适用于低浓度含氟废水的深度处理,但其除氟效果与吸附剂的特性密切相关。因此,国内外学者长期致力于研发经济高效、可工业化的除氟吸附剂。

2 金属氧化物纳米复合材料

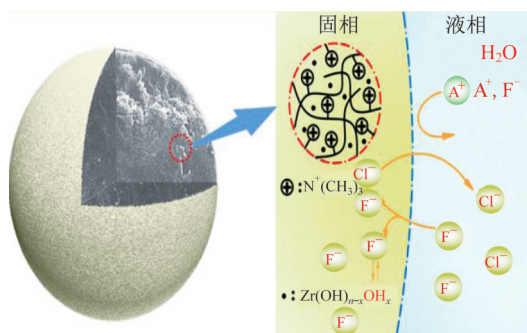
在众多吸附材料中,纳米金属氧化物因具有比表面积大、活性强、活性位点多等特点,受到相关研究者的广泛关注。纳米金属氧化物(Al、Mg、Zr、La等的氧化物)可通过表面羟基的配体交换作用与氟离子形成稳定的M—F内核配位结构,从而实现污水中氟离子的选择性吸附去除,在污水深度除氟领域具有巨大的应用潜力^[7]。然而,纳米金属氧化物尺寸过小,直接应用于水处理系统将面临固液分离困难、材料易流失等技术瓶颈,工程应用受限^[11]。针对上述问题,研究人员通过将纳米金属氧化物负载到多孔载体材料内制备出纳米复合吸附剂,在保留纳米金属氧化物高除氟活性的同时提高了材料的稳定性与易操作性。

2.1 树脂基金属氧化物纳米复合材料

大孔树脂是一种具有三维空间孔结构的功能高分子多孔微球,具有机械强度高、微孔结构丰富、比表面积大、流体力学性能优良、可表面化学修饰等优点,成为纳米金属氧化物的优良载体^[12]。

Bingcai PAN等^[13]通过热浓缩法将纳米水合氧化锆(HZO)负载到阴离子交换树脂(D201)孔道内,制备出纳米复合吸附剂HZO-201,负载后HZO-201的比表面积由负载前D201的13.17 m²/g增至17.37 m²/g。HZO-201对氟的等温吸附过程符合Freundlich模型,酸性条件(pH=3.0)下的最大吸附量可达134.7 mg/g,远高于中性条件(31.1 mg/g)。与载体D201(6.13 mg/g)以及粉末HZO(19.78 mg/g)相比,HZO-201表现出更强的除氟性能。D201除作为HZO的载体外,其表面修饰的荷正电季铵基还能实现对污水中氟离子的预富集,从而缩短吸附平衡时间,提高对氟离子的吸附量;同时负载的HZO能够通过内配位络合作用实现对氟的选择性吸附。HZO-201的除氟机理如图1所示^[13]。

纳米氧化镧(La₂O₃)具有较强的化学稳定性,且能够与氟离子形成稳定的La—F配位结构实现对氟的选择性吸附。滕洁^[14]将纳米La₂O₃负载到D201树



A⁺—阳离子。

图1 HZO-201强化除氟的机理

Fig. 1 Mechanism of enhanced fluoride adsorption by HZO-201

脂孔道内,成功制备一种新型纳米复合吸附剂D201-La₂O₃。由扫描电镜分析可知,负载的纳米La₂O₃主要分布于树脂材料外围孔域,这是因为载体D201表面的季铵基对La³⁺前驱体具有排斥作用,抑制了其向中心区域的扩散。D201-La₂O₃的最适工作pH为4.0~7.0,其对氟离子的等温吸附过程符合Langmuir模型,最大吸附量为122.2 mg/g。与氯球-La₂O₃(氯球负载La₂O₃,49 mg/g)和D001-La₂O₃(阳离子交换树脂D001负载La₂O₃,21 mg/g)2种吸附剂相比,D201-La₂O₃对氟离子的去除性能更优异,这是由于D201-La₂O₃的载体D201具有荷正电的季铵基,其对氟离子具有预富集和加速扩散作用,能够促进氟离子与纳米La₂O₃的吸附反应,实现水中氟离子的高效净化。

纪现凯^[15]将纳米磷酸钛负载到载体D201孔道内,制备出纳米复合吸附剂TiP-201。由透射电镜分析可知,磷酸钛以纳米球形颗粒的形貌均匀固载于D201孔道内。TiP-201在pH=2.0时对氟离子的吸附量最大,其他共存竞争离子(氯离子、硫酸根等)影响其除氟效果。TiP-201对氟离子的等温吸附过程符合Freundlich模型,最大吸附量可达33.8 mg/g。

除阴离子交换树脂D201外,其他类型的树脂材料也可用作载体制备纳米复合材料。Wenjing XU等^[16]利用三氯化铝(AlCl₃)改性聚丙烯酸树脂(PAA)制备出PAA-Al除氟吸附剂,PAA-Al最佳除氟pH为2.0,对氟离子的最大吸附量可达283.5 mg/g。Shuoxun DONG等^[17]合成了一种载镧水凝胶复合吸附剂MCH-La,其在pH为2.8~5.2范围内对氟离子的吸附效果最好,最大吸附量为136.8 mg/g;经过5次“吸附-解吸”循环后,氟去除率由92.1%下降到70.3%,具备良好的循环吸附性能。

为充分发挥不同金属氧化物的除污优势,相关学者研制出双金属纳米复合吸附剂用于污水中氟和磷的同步吸附去除。陈家凯等^[18]将纳米氧化钛和纳米氧化锆负载到阴离子交换树脂D201孔道内,制备出Ti-Zr双金属纳米复合吸附剂Ti-Zr-D201。结果表明,溶液pH对Ti-Zr-D201的除氟性能有较大影响,当pH=3.0时其对氟离子的吸附量最大。其他共存阴离子(如氯离子、硝酸根、硫酸根等)通过静电吸引(非特异性吸附)占据载体D201上季铵基的离子交换位点,从而影响Ti-Zr-D201对氟的吸附。在pH=6.0、T=308 K的条件下,Ti-Zr-D201对氟离子的最大吸附量为35.1 mg/g。

树脂基纳米金属氧化物复合吸附剂在不同条件下对氟离子的吸附性能见表2。

表2 树脂基金属氧化物纳米复合吸附剂的除氟性能

Table 2 Fluoride removal performances of resin-based metal oxide nanocomposites

纳米复合材料	温度/K	pH	等温吸附模型	氟离子最大吸附量/(mg·g ⁻¹)
HZO-201 ^[13]	298	3.5	Freundlich	134.7
D201-La ₂ O ₃ ^[14]	333	6.5	Langmuir	122.2
TiP-201 ^[15]	293	2.0	Freundlich	33.8
PAA-Al ^[16]	298	2.0	Freundlich	283.5
MCH-La ^[17]	298	7.0	Sips	136.8
Ti-Zr-D201 ^[18]	308	6.0	Freundlich	35.1

2.2 生物质基金属氧化物纳米复合材料

天然生物质材料一般含有纤维素、半纤维素、果胶和木质素等组分,这些大分子组分相互交联构成了生物质材料的骨架结构。大分子结构中还含有羧基、羟基、肽链等功能基团,在水溶液中可以与各种阴离子或金属离子发生反应^[19]。生物质材料来源广泛、价格低廉,经过简单的物化处理后可以用作纳米金属氧化物的载体制备纳米复合吸附剂。

S. NEHRA等^[20]以丝瓜为载体负载纳米氧化铈,制备出一种高度多孔且可循环使用的除氟吸附剂LC-Ce,负载纳米氧化铈后,丝瓜的比表面积由135.78 m²/g增至294.58 m²/g。LC-Ce在中性条件下具有最佳的除氟性能,其对氟离子的最大吸附量可达212 mg/g。除氟机理主要包括纳米氧化铈与氟离子间的离子交换作用和内配位络合作用,如图2所示^[20]。

Lingyun XU等^[21]以玉米淀粉为原料,分别负载Zr、Al、Fe和La的氧化物,制备出PS-Zr、PS-Al、PS-Fe和

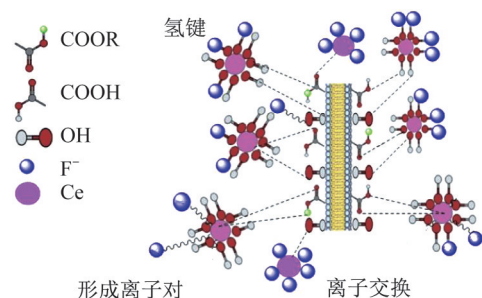


图2 LC-Ce的除氟机理

Fig. 2 Mechanisation of fluoride removal by LC-Ce

PS-La共4种纳米复合吸附剂。PS-Zr、PS-Al对氟的等温吸附过程可以用Langmuir模型表示,且为表面单分子层吸附;PS-Fe、PS-La对氟的等温吸附过程可以用Freundlich模型表示,且为非均质吸附。在pH为3.0~9.0的范围内,PS-Zr具有良好的除氟性能,最大吸附量可达25.41 mg/g,远高于PS-Al(16.40 mg/g)、PS-Fe(14.89 mg/g)和PS-La(17.84 mg/g)。

生物炭是生物质经高温缺氧热解制备的一类高度芳香化、富含碳素的固态物质,具有孔结构发达、比表面积大、表面官能团丰富等特点,适合用作金属氧化物的载体。M. DINESH等^[22]制备了负载磁性氧化铁的玉米秸秆生物炭MCSBC,磁性氧化铁以球形颗粒的形式分散于生物炭孔道内。MCSBC在pH=2.0时具有最佳的除氟性能,且吸附过程符合Langmuir模型与伪一级动力学模型,其对氟离子的最大吸附量为4.11 mg/g。负载磁性氧化铁的生物炭很容易被外部磁场控制,有利于材料从污染水中回收、再利用。

Shunli WAN等^[23]采用一步热解法将氧化镁(MgO)浸渍到生物炭(BC)孔道内,制备出高效除氟复合吸附剂MgO-BC,其对氟离子的吸附过程符合Langmuir模型,最大吸附量可达83.05 mg/g。MgO-BC中生物炭的多孔结构能够通过空间限域作用限制MgO纳米颗粒的聚集,提高其反应活性;负载的纳米MgO通过静电吸引和内配位络合作用实现对污水中氟离子的吸附去除。MgO-BC的除氟机理如图3所示^[23]。

动物甲壳具有一定的孔道结构,也可以用作金属氧化物的载体材料。宋晓昕^[24]将纳米氧化镧负载到卤虫软壳上,制备出新型纳米复合吸附剂ACS-La。卤虫软壳的主要成分是几丁质,含有丰富的羟基和氨基等活性基团。氧化镧颗粒以纳米棒的形式均匀分布在软壳表面,长约20 nm,宽为5~10 nm。ACS-La在pH=6.0时具有最佳的除氟性能,对氟离子的最大吸附量可

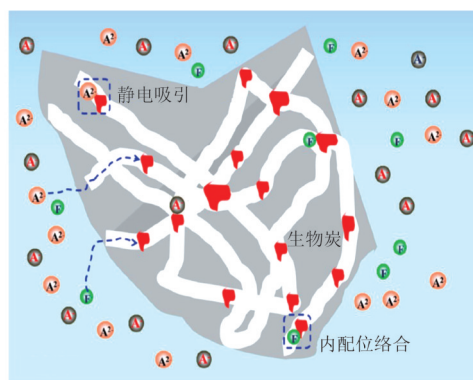
▼—氧化镁; A⁻/A²⁻—阴离子。

图3 MgO-BC的除氟机理

Fig. 3 Mechanisation of fluoride removal by MgO-BC

达124 mg/g,其他共存阴离子对其除氟性能无明显影响。

丝状真菌种类丰富、生长速度快、环境友好,且能够生长成均匀的长纤维,可用作纳米金属氧化物的载体。Weichun YANG等^[25]研制出一种由丝状真菌和纳米氧化铝构建的纳米复合吸附剂FHSA, FHSA的比表面积由真菌菌丝的7.49 m²/g增加至73.43 m²/g。FHSA在较宽的pH范围(pH=3~10)内具有良好的除氟效果,其对氟离子的最大吸附量可达105.60 mg/g,远高于纳米氧化铝(50.55 mg/g)和纯真菌菌丝(22.47 mg/g)。这是由于FHSA中的丝状真菌基体促进了纳米氧化铝的分散,提高了纳米氧化铝的比表面积和反应活性,且真菌表面的功能基团(如羟基、羧基和胺基等)能够促进FHSA对氟离子的吸附。

郭雅丽^[26]利用共沉淀法将纳米氧化锆和纳米氧化镧负载到柚子皮表面,分别制备出单金属纳米复合吸附剂HZO-PP和双金属纳米复合吸附剂Zr-La/PP。结果表明, HZO-PP和Zr-La/PP在pH=3.0时均表现出最佳的除氟性能,二者对氟离子的最大吸附量分别为31.5 mg/g和32.5 mg/g。Zr-La/PP能够与氟离子通过配体交换作用生成ZrF₄、Zr—F/La—F络合物。

S. MANDAL等^[27]以纤维素为载体,利用共沉淀法负载Zn/Al层状双金属氢氧化物,制备出新型纳米复合吸附剂CSLDHs。研究表明,纤维素载体对氟离子的吸附可忽略不计,负载的Zn/Al层状双金属氢氧化物是CSLDHs吸附除氟的主要活性物质;Zn/Al层状双金属氢氧化物对氟的吸附通过双金属氢氧化物层间阴离子与氟的离子交换作用实现。

不同生物质基金属氧化物纳米复合吸附剂对氟离子的吸附性能见表3。

表3 生物质基金属氧化物纳米复合吸附剂的除氟性能

Table 3 Fluoride removal performances of biomass-based metal oxide nanocomposites

纳米复合材料	温度/K	pH	等温吸附模型	氟离子最大吸附量/(mg·g ⁻¹)
LC-Ce ^[20]	298	7.0	Freundlich	212
PS-Zr ^[21]	298	6.5	Langmuir	25.41
MCSBC ^[22]	293	2.0	Langmuir	4.11
MgO-BC ^[23]	318	8.0	Langmuir	83.05
ACS-La ^[24]	333	6.0	Langmuir	124
FHSA ^[25]	298	7.0	Langmuir	105.60
HZO-PP ^[26]	303	3.0	Langmuir	31.5
Zr-La/PP ^[26]	303	3.0	Langmuir	32.5
CSLDHs ^[27]	298	6.5	Langmuir	13.80

2.3 其他金属氧化物纳米复合材料

除大孔树脂和生物质材料外,其他聚合物如海藻酸钙、纳米纤维等也可用作载体材料制备纳米复合吸附剂。陈亮^[28]通过溶胶凝胶法制备了负载铈/锆氧化物的海藻酸钙微球,该吸附剂在 pH=3.0 时具有最佳的除氟性能,对氟离子的最大吸附量可达 136 mg/g;溶液中共存的碳酸根、磷酸根和硫酸根会影响吸附剂的除氟性能,而其他共存阴离子(如氯离子和硝酸根)对其吸附除氟无明显影响。

静电纺丝技术是一种简便快捷、成本低廉的纳米纤维制造工艺。电纺纳米纤维具有比表面积大、稳定性高等优点,可用于制备纳米复合材料。Xuezhu WANG 等^[29]在水合氧化锆(HZO)表面接枝聚乙炔亚胺(bPEI),并通过静电纺丝技术制备出 bPEI-HZO/PAN 纳米纤维。该材料能够在较宽的 pH 范围(pH=2.0~9.0)内实现对氟离子的高效去除,对氟离子的最大吸附量可达 67.51 mg/g。bPEI-HZO/PAN 的除氟机理包括 HZO 与氟离子间的配体交换作用、氢键作用和静电吸引作用,如图 4 所示^[29]。

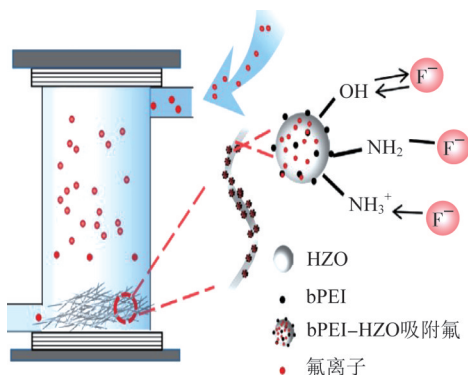


图4 bPEI-HZO/PAN 的除氟机理

Fig. 4 Mechanisation of fluoride removal by bPEI-HZO/PAN

3 结语与展望

吸附法是目前广泛采用的污水除氟技术,其中纳米金属氧化物(Al、Mg、Zr、La、Ce 等的氧化物)比表面积大、反应活性强,且能够通过配体交换作用与氟离子形成内核配位结构实现对氟的选择性吸附去除,在废水除氟领域展现出巨大的应用潜力。为解决纳米金属氧化物尺寸过小带来的诸多应用瓶颈,相关研究人员将其负载至大孔树脂、生物质等多孔材料内制备出系列纳米复合材料,在提高材料稳定性和易操作性的基础上,提升了纳米金属氧化物的反应活性,获得了较为理想的除氟性能。

然而,金属氧化物纳米复合材料的研究仍处于起步阶段,在实现规模化工程应用前仍有许多问题亟待解决:(1)载体和负载金属氧化物之间的构效关系、纳米复合材料与氟离子之间的相互作用机理等方面的研究仍不够深入,有待进一步挖掘和阐明;(2)纳米复合材料的制备工艺仍略显复杂,需进一步优化和开发简便、绿色、低耗的材料制造工艺;(3)纳米复合材料应用于真实复杂污水体系时除氟性能会明显下降,应进一步提升其稳定性以及对氟离子的选择吸附性;(4)纳米复合材料的脱附再生效率仍有待进一步提高,以便长期循环使用。

参考文献

- [1] KARUNANITHI M, AGARWAL M, QANUNGO K. A review of fluoride removal from groundwater [J]. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2019, 63(3): 425-437.
- [2] MURPHY H M, PRIOLEAU M D, BORCHARDT M A, et al. Review: Epidemiological evidence of groundwater contribution to global enteric disease, 1948-2015 [J]. Hydrogeology Journal, 2017, 25(4): 981-1001.
- [3] LI Peiyue, LI Xinyan, MENG Xiangyi, et al. Appraising groundwater quality and health risks from contamination in a semiarid region of northwest China [J]. Exposure and Health, 2016, 8(3): 361-379.
- [4] BISWAS G, KUMARI M, ADHIKARI K, et al. A critical review on occurrence of fluoride and its removal through adsorption with an emphasis on natural minerals [J]. Current Pollution Reports, 2017, 3(2): 104-119.
- [5] LI Peiyue, WU Jianhua, TIAN Rui, et al. Geochemistry, hydraulic connectivity and quality appraisal of multilayered groundwater in the Hongdunzi coal mine, northwest China [J]. Mine Water and the Environment, 2018, 37(2): 222-237.
- [6] MUMTAZ N, PANDEY G, LABHASETWAR P K. Global fluoride occurrence, available technologies for fluoride removal, and electro-

- lytic defluoridation: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(21): 2357-2389.
- [7] YADAV K K, GUPTA N, KUMAR V, et al. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: Bright future in water sustainability[J]. Environment International, 2018, 111: 80-108.
- [8] 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.
- [9] BHATNAGAR A, KUMAR E, SILLANPÄÄ M. Fluoride removal from water by adsorption: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 811-840.
- [10] JAGTAP S, YENKIE M K, LABHSETWAR N, et al. Fluoride in drinking water and defluoridation of water[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(4): 2454-2466.
- [11] HUA Ming, ZHANG Shujuan, PAN Bingcai, et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211/212: 317-331.
- [12] ZHAO Xin, LÜ Lu, PAN Bingcai, et al. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2/3): 381-394.
- [13] PAN Bingcai, XU Jingsheng, WU Bing, 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] 滕洁. 新型胺基强化纳米氧化镧复合材料研制及饮用水深度除氟特性[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- TENG Jie. Efficient fluoride removal in drinking water by ammonium bosted nanocomposite containing lanthanum oxide nanoparticles[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [15] 纪现凯. 纳米磷酸钛及树脂负载磷酸钛复合材料高效净化水中氟离子的性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- JI Xiankai. Titanium phosphate and resin encapsulated titanium phosphate for the efficient removal of fluoride ions from water[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015.
- [16] XU Wenjing, HE Qinglin, ZHANG Shaojun, et al. Adsorption of fluoride from aqueous solutions by polyacrylic acid modified with aluminium[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(3): 1171-1184.
- [17] DONG Shuoxun, WANG Yili. Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal[J]. Water Research, 2016, 88: 852-860.
- [18] 陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 等. 树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1947-1956.
- CHEN Jiakai, NIE Guangze, LIU Zhiying, et al. Performance of polymer-based titanium and zirconium oxides composite adsorbent for simultaneous removal of phosphorus and fluorine from water[J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 1947-1956.
- [19] HOKKANEN S, BHATNAGAR A, SILLANPÄÄ M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity[J]. Water Research, 2016, 91: 156-173.
- [20] NEHRA S, RAGHAV S, KUMAR D. Biomaterial functionalized cerium nanocomposite for removal of fluoride using central composite design optimization study[J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113773.
- [21] XU Lingyun, CHEN Guijie, PENG Chuanyi, et al. Adsorptive removal of fluoride from drinking water using porous starch loaded with common metal ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 160: 82-89.
- [22] DINESH M, SANDEEP K, ANJU S. Fluoride removal from ground water using magnetic and nonmagnetic corn stover biochars[J]. Ecological Engineering, 2014(73): 798-808.
- [23] WAN Shunli, LIN Jingdong, TAO Weixiang, et al. Enhanced fluoride removal from water by nanoporous biochar-supported magnesium oxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(23): 9988-9996.
- [24] 宋晓昕. 镧基生物复合材料高效去除水中微量磷酸盐和氟离子特性研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- SONG Xiaoxin. Study on the performance of efficient removal of trace phosphate and fluoride ions by lanthanum based on biological material[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [25] YANG Weichun, TIAN Shunqi, TANG Qiongzi, et al. Fungus hyphae-supported alumina: An efficient and reclaimable adsorbent for fluoride removal from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 496: 496-504.
- [26] 郭雅丽. 金属氧化物负载生物质基载体复合材料的制备及其除氟性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- GUO Yali. Enhanced removal of fluoride by bio-carrier supported metal oxides nanoparticles[D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [27] MANDAL S, MAYADEVI S. Cellulose supported layered double hydroxides for the adsorption of fluoride from aqueous solution[J]. Chemosphere, 2008, 72(6): 995-998.
- [28] 陈亮. 环境纳米材料的设计、制备及其对水中氟的去除性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- CHEN Liang. Environmental nanomaterials for fluoride removal from water: Design, preparation and property study[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [29] WANG Xuezu, PAN Shunlong, ZHANG Ming, et al. Modified hydrous zirconium oxide/PAN nanofibers for efficient defluoridation from groundwater[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 685: 401-409.

[作者简介] 赵雨(1998—), 硕士。E-mail: 1120940853@qq.com。通讯作者: 杨文澜, 博士, 教授。E-mail: wlyang@yzu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-06-27(修改稿)