

Preparation and Application of Zirconium Loaded Biological Composite Adsorbent for Defluorination

Xiaofen Wu*, Xiaoyu Xie, Yuhua He, Kangna Zhang, Jiayu Feng, Yuqin Mao, Yin Lu[#]

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang
Email: 1736798544@qq.com, [#]luyin_zjsru@aliyun.com

Received: May 25th, 2020; accepted: Jun. 8th, 2020; published: Jun. 15th, 2020

Abstract

Zirconia was immobilized on the inner surface of the foramen of the eggshell of *Artemiasalina* by surface settling technology to prepare zirconia loaded biological composite (LC-Zr). The results of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) show that the pore canal is only reduced on the basis of the original size, and there is no particle agglomeration and pore blockage phenomenon. The particle size of zirconia is not more than 50 nm, and it is loaded onto the inner surface of the eggshell pore by coating. It is proved that the pore presents progressive ladder distribution of the eggshell and conventional distribution of the eggshell compared with the traditional carrier material; the carrier material has the double action mechanism of large pore enhanced mass transfer effect, and has obvious advantages. Through the study of adsorption performance, it was found that in the presence of conventional anions SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- 100 mL of fluorine-containing sewage ($\text{F}^- = 10.00 \text{ mg/L}$) was only added with 0.8 g of LC-Zr for 30 min with a fluorine removal rate of 91.73%, and the adsorption of LC-Zr on fluorine ions was basically not affected by pH value. The kinetic experiments also showed that LC-Zr had a large adsorption capacity and a good defluorination effect. The research preliminarily proved that the eggshell of the foraminifera played a unique role in the preparation of zirconium loaded composite adsorbent, which provided a theoretical basis for the purification of fluorine-containing wastewater and the development of environment-friendly composite adsorbent.

Keywords

Zirconia, Eggshell of *Artemiasalina*, Bio-Composite Adsorbents, Fluorine

除氟载锆生物复合吸附剂的制备及应用

吴晓芬*, 谢肖宇, 何雨桦, 张康娜, 冯佳宇, 毛玉琴, 陆胤[#]

*第一作者。

[#]通讯作者。

文章引用: 吴晓芬, 谢肖宇, 何雨桦, 张康娜, 冯佳宇, 毛玉琴, 陆胤. 除氟载锆生物复合吸附剂的制备及应用[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(4): 242-251. DOI: 10.12677/hjct.2020.104031

浙江树人大学, 生物与环境工程学院, 浙江 杭州
Email: 1736798544@qq.com, #luyin_zjsru@aliyun.com

收稿日期: 2020年5月25日; 录用日期: 2020年6月8日; 发布日期: 2020年6月15日

摘要

通过表面沉降技术将氧化锆固载到用丰年虫卵壳孔道内表面, 制备载氧化锆生物复合材料(LC-Zr)。扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、透射电镜(TEM)及X衍射(XRD)观察结果显示孔道只是在原有大小的基础上缩小, 无颗粒团聚及孔道堵塞现象, 氧化锆颗粒粒径未超过50 nm, 以涂布的方式固载到卵壳孔道内表面, 证明孔道呈现递进式阶梯分布的丰年虫卵壳和常规载体材料相比, 具有大孔强化传质效应双重作用机制, 较之传统载体材料表现出明显优势。通过吸附性能研究, 发现在常规阴离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 存在下, 100 mL的含氟污水($\text{F}^- = 10.00 \text{ mg/L}$)仅用0.8 g的LC-Zr投加30 min, 除氟率可达91.73%; 且LC-Zr对氟离子的吸附性基本上不受pH值的影响。动力学实验也表明LC-Zr的吸附容量大, 具有良好的除氟效果。研究初步证明了丰年虫卵壳作为生物载体材料在载锆复合吸附剂的制备中起到的独特作用, 为含氟废水的净化及环境友好型复合吸附剂的研制提供理论基础。

关键词

氧化锆, 丰年虫卵壳, 生物复合吸附剂, 氟

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 材料与方法

氟离子对于人类健康来说是一柄“双刃剑”, 一方面其是人体必需的微量元素之一, 适量摄入可有效预防龋齿[1]; 另一方面, 长期摄入高质量浓度则会影响机体对钙、磷的吸收, 发生代谢和生理功能障碍, 轻者形成氟斑牙, 重者造成骨质疏松、骨变形, 甚至瘫痪[2]。我国是世界上饮水型地方性氟中毒危害最严重的国家之一, 其主要来源是氟矿开采、金属冶炼、工业铝电解及磷肥、陶瓷、电子、玻璃等行业废水的排放。依据国际标准, 饮用水理想的氟含量为0.5~0.8 mg/L [3]。而我国现行《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)规定氟化物浓度限值为1.0 mg/L [4]; 《农村实施<生活饮用水卫生标准>准则》中还规定, 在缺乏其它可选择水源时, 饮用水中氟化物的含量放宽限值为1.5 mg/L [5]。据查, 目前全国约有27个省、市、自治区, 7700多万人饮用水含氟量超标(其中近500万人的饮水含氟量甚至超过5.0 mg/L)。

近40年来, 国内外对含氟水的处理进行了大量的研究, 对除氟工艺及相关的基础理论的研究也取得了一些进展。目前含氟水的除氟方法主要有化学沉淀法、混凝沉淀法、膜分离法、离子交换法、吸附法、电凝聚法和电渗析法等[6]。这些方法中, 混凝沉淀法适合处理高氟废水, 在低氟处理中效价较低; 离子交换法费用高且吸附容量有限, 存在着有机物溶出、生物繁殖污染、不可再生等缺点[7]; 反渗透法缺乏选择性, 且对废水水质要求严格; 电渗析法能耗较大, 且高敏感的膜易被污染; 膜分离法中膜成本较高, 装置复杂, 受水质情况影响较大[8]; 化学沉淀法则多采用含 Ca^{2+} 或 Al^{3+} 材料, 处理过程中产生的 CaF_2 沉淀缓慢, 处理后的氟离子浓度仍在15~20 mg/L, 不能达到国家废水排放标准[9]。所以在工程技术层面,

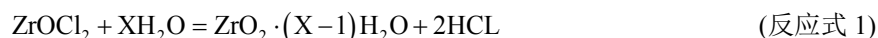
目前只有吸附法除氟较为常用。吸附法除氟效果的高低主要受吸附剂的制约。现有的吸附剂主要有活性氧化铝、骨炭、改性沸石、磷灰石、粉煤灰等。这些吸附剂大多存在吸附容量低、再生工艺复杂、机械稳定性差、产生大量的废弃物等缺点[10]。为此,开发吸附容量高、制备工艺简单且经济实用的除氟吸附材料,具有重大的环境和经济意义。本文以丰年虫卵壳为载体,通过表面沉降技术将氧化锆固载到丰年虫卵壳孔道内表面,从而制备载锆生物复合吸附剂(LC-Zr),在对其性能表征的基础上,进行除氟应用研究。

2. 材料与方法

2.1. LC-Zr 的制备

2.1.1. 氧化锆除氟的原理及瓶颈

多孔微粒氧化锆是一种新型除氟吸附剂[11],可形成巨大的吸附区[12],且不产生二次污染,可被用作废水净化的高效吸附材料。其主要原理为:以水合 ZrO_2 为有效成分,与水体中的氟离子生成不溶于水的络合物 $H_2[ZrF_6]$ (见反应式 1 和反应式 2),从而达到除氟的目的[13]。但氧化锆以无机粉体的形式存在,直接应用于柱吸附或其他流态体系中往往产生较高的压降,存在固液分离困难、流体阻力大的应用瓶颈[14]。因此,怎样结合载体表面孔结构,并提高复合材料性价比是实现该材料工程应用的关键。



2.1.2. 生物载体材料获取条件的筛选

丰年虫(*Artemiasalina*)是水产养殖业重要饵料生物资源,几乎分布于世界各地所有的盐田和高盐盐湖[15]。丰年虫卵壳具有独特的孔结构,其表面孔道呈现递进式阶梯分布,可作为优良载体材料研制复合吸附剂。采用丰年卵的孵化率为指标,对孵化培育的 5 个因素进行正交分析[16],以获得最适卵壳得率:除预照外(有或无),每个因素各包含 4 个水平,分别为: pH(7.0、7.5、8.0、8.5),盐度(5%、10%、20%、40%),温度(25℃、27℃、29℃、31℃),光照强度(500 lux、1000 lux、1500 lux、自然光照)。

2.1.3. 载锆条件的筛选

准确称取 15 g 氧氯化锆($ZrOCl_2$)置于 150 mL 去离子水中,机械搅拌至完全溶解,加入 20%的氢氧化钠来调节溶液 pH 至 7.0,抽滤并洗至中性。干燥后,取活性氧化锆 6 g,加入 5 g 已处理好的丰年虫卵壳,于 150 mL 无水乙醇溶液中 40 KHz 超声 4 h,磁力搅拌 5 h 后,进行原位沉淀反应,在丰年虫卵壳孔道内生成氢氧化锆,并使卵壳全部沉到容器底部。过滤取出卵壳复合物,蒸馏水洗至中性,制得 LC-Zr 吸附材料,封存备用。以氧化锆吸附含量为指标,分别考察丰年虫卵壳、氧化锆和载锆后复合材料在阴干或烘干条件下的固载情况。

2.1.4. 固载程度的分析

称取 1.00 g 的 LC-Zr 置于烧杯中,加入 3.00 g 硫酸和 7.00 mL 浓硫酸,加热溶解,冷却后用稀盐酸定容。以 0.2%二甲酚橙为指示剂,用 0.02 M 二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)标准溶液滴定,计算 LC-Zr 中 Zr 的含量(公式 1)。在此基础上,选择氧化锆含量较高的样品,进行电感耦合等离子体发射光谱法(ICAP6300, Radial, USA)复测卵壳中氧化锆的含量。

$$Zr \text{ 含量} = \frac{V \cdot G \times 0.12322}{G} \times 1000 \times 10 \quad (\text{公式 1})$$

式中: V 为 EDTA-2Na 标准溶液用量, C 为 EDTA-2Na 标准溶液分子浓度, G 为样品重量。

2.2. LC-Zr 的性能表征

2.2.1. LC-Zr 的扫描电镜分析

将载铅前的丰年虫卵壳和载铅后的 LC-Zr 样本按序粘在扫描电镜/能量散射光谱仪(S-4800 II, Hitachi, Japan/Horiba, Japan)的样品托上, 喷金镀膜后利用扫描电镜对 LC-Zr 的形貌及元素组成进行分析。

2.2.2. LC-Zr 的透射电镜分析

利用琥珀研钵研磨卵壳和 LC-Zr 成粉末状, 转入无水乙醇中 40 kHz 下超声(JK-100DVB, 金尼克机械制造公司, 合肥) 30 min, 而后滴于铜网上, 在透射电镜(JEM-2010FX, JEOL, USA)下观察。

2.2.3. LC-Zr 的 X 衍射分析

将载铅前的丰年虫卵壳和载铅后的 LC-Zr 样本放在测试架上, 用 X 衍射仪(DX-6000, Shimadzu, Japan)对 XRD 图谱进行 $K\alpha_2$ 去除和图谱的平滑处理, 根据图谱的实际情况设置寻峰条件, 寻峰后得出峰的相应参数, 测定出元素的价态和成键状态。

2.3. LC-Zr 除氟性能研究

2.3.1. 氟离子的测定方法

采用离子色谱(ICS-5000, Dionex, USA), 选择 4.5 mmol 碳酸钠和 1.4 mmol 碳酸氢钠的混合溶液为流动相, 构建标准曲线, 获得氟离子的线性关系为: $y = 0.0146x - 0.0547 (R^2 = 0.9991)$ 。

2.3.2. LC-Zr 投加量对除氟效果的影响

称取 0.10 g、0.20 g、0.40 g、0.60 g、0.80 g、1.00 g 的 LC-Zr 和同质量的氧化铅, 分别投入 100 mL 自配含氟污水($F^- = 10.00$ mg/L, $SO_4^{2-} = 100.00$ mg/L, $Cl^- = 100.00$ mg/L, $NO_3^- = 100.00$ mg/L, pH = 6), 25°C 恒温振荡 30 min 后, 3000 r 离心 5 min, 离子色谱法测定含氟浓度。后续实验均以最佳投加量为投量参数。

2.3.3. LC-Zr 的投加时间对除氟效果的影响

称取 LC-Zr 和同质量氧化铅, 分别投入 100 mL 自配含氟污水中。25°C 恒温振荡 0 min、10 min、30 min、1 h、3 h、6 h、9 h、12 h 后[17], 离心过滤后, 离子色谱法测定含氟浓度。在 12 h 监测点, 以丰年虫卵壳为空白对照。后续实验均以最佳投加时间为除氟时间参数。

2.3.4. pH 值对 LC-Zr 除氟效果的影响

称取 LC-Zr, 分别加入不同 pH 为 4、5、6、7、8、9、10 的自配含氟污染水 100 mL (由于实际环境中强碱强酸的废水较少, 故模拟工业废水, 选择 pH 在 4~10 的范围), 恒温振荡后离心过滤, 离子色谱法测定含氟浓度。

2.3.5. LC-Zr 的除氟容量测定

称取 6 份等量 LC-Zr, 分别投入 100 mL 氟离子含量分别为 2、5、10、20、30、40 mg/L 的自配含氟污染水 100 mL, 恒温振荡后离心过滤, 离子色谱法测定含氟浓度, 并计算除氟容量(单位 mg/g)。

2.3.6. LC-Zr 的吸附动力学实验

称取 LC-Zr, 加入 100 mL 自配含氟污染水, 置于恒温振荡器中, 在 25 °C 下分别振荡 0 min、1 min、2 min、3 min、5 min、7 min、10 min 时取样, 离心过滤后, 用离子色谱法测定含氟浓度。采用 Lagergren 准一级动力学模型、准二级动力学模型对动力学吸附结果进行拟合: 准一级动力学方程[18]为 $\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t$; 准二级动力学方程[19]为 $t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e$ 。

3. 结果与讨论

3.1. LC-Zr 的制备

3.1.1. 生物载体获得的最佳条件

经正交分析(DPS 5.02 版), pH 值 8.5、盐度 2%、温度 27°C、光照强度 1000 lux、无预照, 丰年虫卵壳获得率最高。该条件孵化 24 h 后, 丰年虫卵壳漂浮于水面或悬浮于水中, 以直径 0.25~0.30 mm 的筛网收集, 去杂质后留存备用。

3.1.2. 载锆条件的筛选

以氧化锆吸附含量(络合滴定及 ICP 法)为考察指标, 通过正交分析(表 1), 可以看出复合材料处理方式的极差位居第一, 是影响载锆含量的关键因子, 其次是氧化锆处理方式, 丰年虫卵壳处理方式的影响最小。从水平优选结果看, 卵壳阴干、氧化锆阴干、复合材料烘干, 则载锆效果最好。

Table 1. Orthogonal design and results of zirconium loading conditions in LC-Zr preparation

表 1. LC-Zr 制备中载锆条件的正交设计及结果

试验号	因素			评价指标 氧化锆含量(%)
	虫卵壳	氧化锆	复合材料	
实验 1	阴干	阴干	阴干	32.412
实验 2	阴干	阴干	烘干	47.942
实验 3	阴干	烘干	阴干	33.425
实验 4	阴干	烘干	烘干	38.151
实验 5	烘干	阴干	阴干	28.698
实验 6	烘干	阴干	烘干	42.203
实验 7	烘干	烘干	阴干	26.672
实验 8	烘干	烘干	烘干	30.048
氧化锆含 量(%)	K_1	37.983	37.308	30.302
	K_2	31.905	32.412	39.586
	R	6.078	6.584	9.284

3.2. LC-Zr 的性能表征

3.2.1. LC-Zr 形貌及元素组成分析

结果显示, 固载前丰年虫卵壳外表面及孔道内表面光滑, 近外层孔径大, 孔道开阔; 深层孔径小, 孔道狭窄, 呈现递进式阶梯分布(图 1(a)内外表面); 载锆后卵壳内外表面有明显附着物, 卵壳孔道变小(图 1(b)), 证明氧化锆已成功固载到卵壳孔道内表面。此外, 孔道只在原有的基础上缩小, 无颗粒团聚及孔道堵塞现象, 说明氧化锆以涂布的方式固载, 具有大孔强化传质效应作用机制, 较之传统载体材料表现出明显优势。

能量散射光谱仪分析结果显示, 丰年虫卵壳固载前样品散射区域未见 Zr 元素(图 2(a)), 但固载后 Zr 元素水平在整个组成中较高(图 2(b)), Zr 元素的质量比仅次于 C 元素居第二位(31.6%)。通过能量散射光谱仪分析结果进一步证实氧化锆已成功固载到卵壳的孔道中。

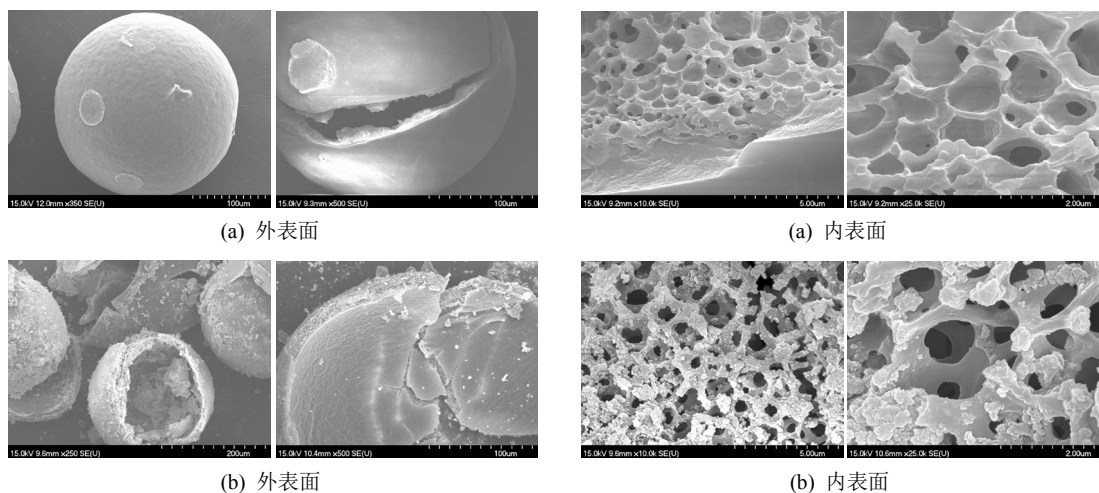


Figure 1. Scanning electron micrograph (SEM) of eggshell before (a) and after (b) zirconium loading
图 1. 载锆前(a)、后(b)卵壳扫描电镜图(SEM)

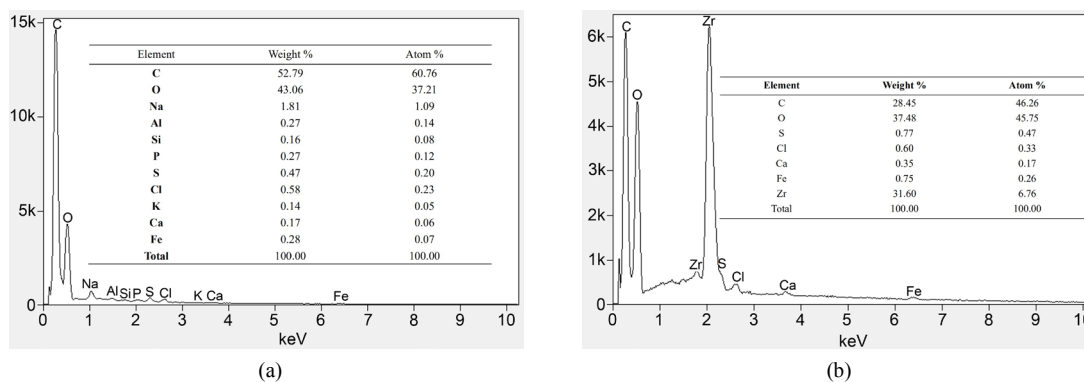


Figure 2. Energy dispersive spectroscopy (EDS) of eggshell before (a) and after (b) zirconium loading
图 2. 载锆前(a)、后(b)卵壳能谱图(EDS)

3.2.2. LC-Zr 固载的氧化锆颗粒观察

透射电镜结果显示, 固载氧化锆前(图 3(a)), 卵壳没有黑色的斑状颗粒, 透明度较高; 固载氧化锆后(图 3(b)), 卵壳内有明显的黑色斑点颗粒, 固载到卵壳孔道内表面的氧化锆颗粒大小最大约为 10~50 nm 之间, 说明丰年虫卵壳起到了微孔纳米模板作用。

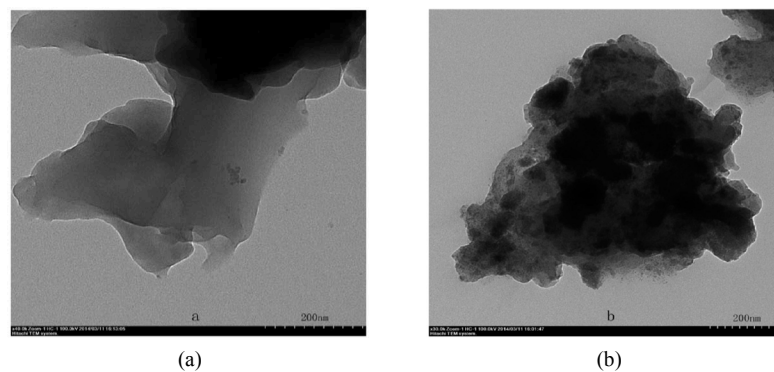


Figure 3. Transmission electron microscopy (TEM) of eggshell before (a) and after (b) zirconium loading
图 3. 载锆前(a)、后(b)卵壳透射电镜图(TEM)

3.2.3. LC-Zr 成分的 X 衍射分析

从图 4 可看出, 丰年虫卵壳因是有机体, 所以杂峰较多; 固载后, 经物相检索后发现, 标准卡中的峰位与测量峰的峰位完全匹配, 且峰强基本相同, 则可以确定锆以二氧化锆无定型形式固载到丰年虫卵壳中。

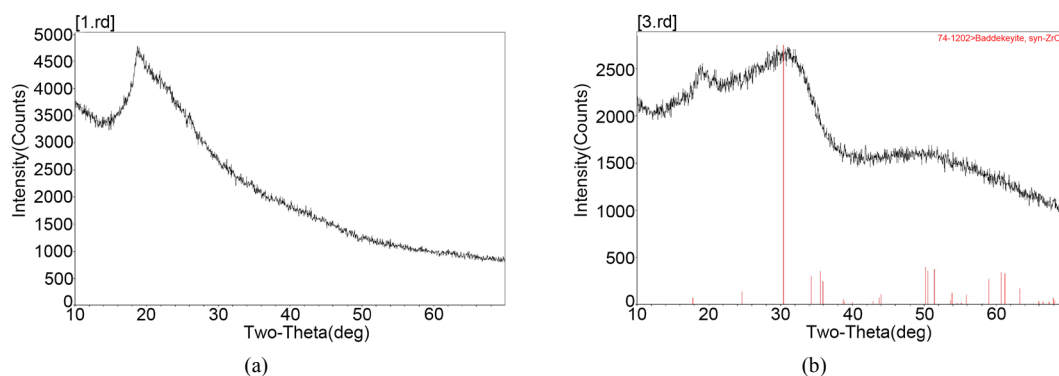


Figure 4. X-ray diffraction (XRD) of eggshell before (a) and after (b) zirconium loading

图 4. 载锆前(a)、后(b)卵壳的 X 衍射图(XRD)

3.3. LC-Zr 的除氟性能

3.3.1. LC-Zr 的投加量及投加时间对除氟效果的影响

对于含氟量 10 mg/L 的废水, LC-Zr 和 ZrO_2 的投加量与除氟效果均呈正相关(图 5); 且在 0.8 g 时除氟效果达我国饮用水标准(除氟率分别达 91.73%和 91.09%), 并趋于稳定; 当投加量大于 0.2 g 时, LC-Zr 的除氟效果要优于等量 ZrO_2 , 说明负载后多孔性的结构更有利于氟离子的去除。从投加时间分析, 丰年虫卵壳本身并无除氟效果, 而等量 LC-Zr 和 ZrO_2 均在 30 min 后达到较稳定的吸附平衡, 且除氟效果相当; 但在等效除氟的前提下, 以丰年虫卵壳载锆除氟远远降低了对 ZrO_2 的需求量, 更为经济和环保。

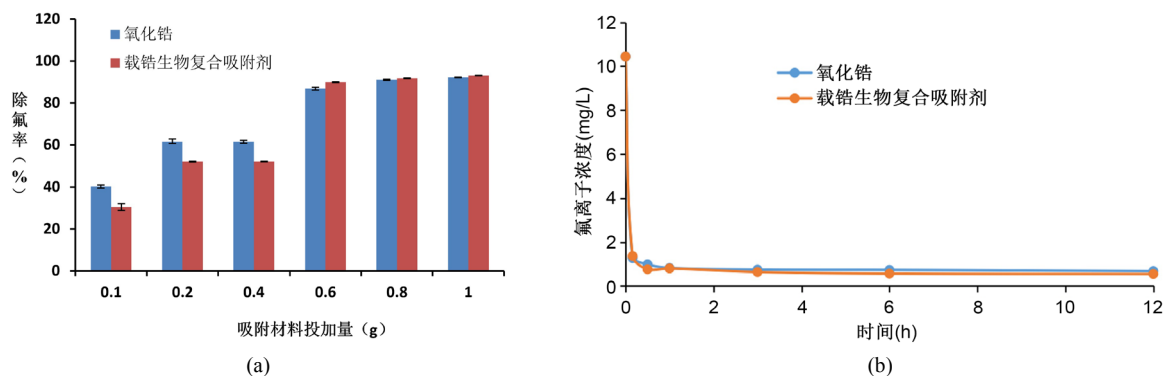


Figure 5. Effect of dosage (left) and dosing time (right) of LC-Zr on defluorination effect

图 5. LC-Zr 的投加量(左)及投加时间(右)对除氟效果的影响

3.3.2. pH 值对 LC-Zr 除氟效果的影响

生物复合吸附材料 LC-Zr 对氟离子的吸附性能随 pH 变化趋势如图 6 所示, 可见 pH 值在 4.0~10.00 范围内, LC-Zr 除氟效果没有显著变化(约为 90.3%~93.0%), 说明 LC-Zr 对氟离子的吸附性基本上不受 pH 值的影响。此外, 吸附平衡后溶液的 pH 值均高于溶液初始的 pH 值, 可能是吸附材料表面的羟基释放到溶液中引起的, 这一点可以说明 LC-Zr 对氟离子的吸附机理可能为离子交换。

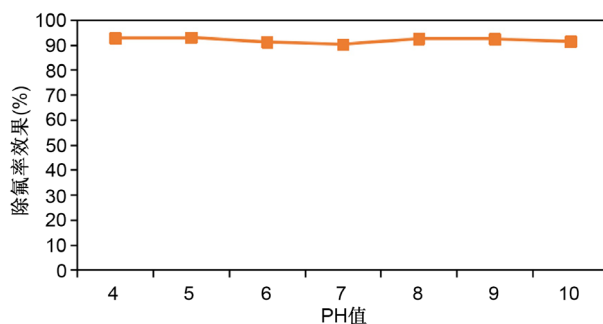


Figure 6. The effect of pH value on the adsorption of fluoride by LC-Zr
图 6. pH 值对 LC-Zr 吸附氟离子的影响

3.3.3. LC-Zr 的除氟容量测定

废水中含氟量越高, LC-Zr 的除氟容量也有较大幅度的增加(图 7), 说明载锆生物复合吸附剂有较强的吸附能力, 在废水除氟方面可以有比较广泛的应用。

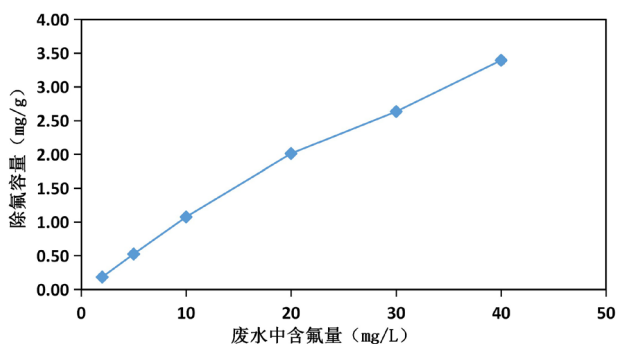


Figure 7. Defluorination capacity of different concentrations of fluoride wastewater by LC-Zr
图 7. LC-Zr 对不同浓度含氟废水的除氟容量

3.3.4. LC-Zr 对废水中氟离子的动力学吸附作用

动力学实验主要是考察接触时间对氟在 LC-Zr 上吸附行为的影响。由图 8 可知, 在较短时间内 LC-Zr 有明显的除氟效果, 废水中的氟离子含量下降较快, 说明 LC-Zr 有较强的除氟能力; 准二级动力学模型拟合[20]结果则更好, R^2 为 0.9724, 吸附速率 k 达 $32.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 表明吸附过程进行得较快, 达到平衡所需时间较短。

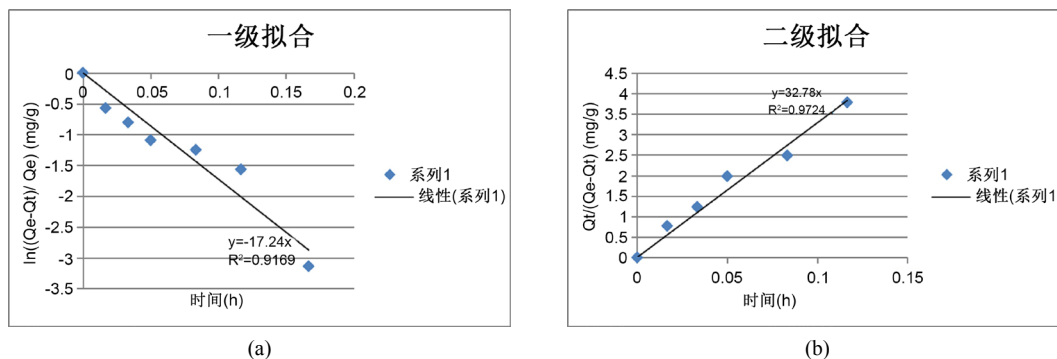


Figure 8. Kinetic curve of adsorption of fluoride by LC-Zr (first and second order fitting)
图 8. LC-Zr 对氟离子吸附动力学曲线(一级、二级拟合)

4. 结论

氧化锆不仅具有较大的吸附容量, 同时还有优异的热、化学稳定性和良好的动力学性能, 被广泛应用于环境领域的研究中[14]。本研究基于吸附法以丰年虫卵壳为载体, 通过表面沉降技术可以将氧化锆成功固载到丰年虫卵壳孔道内表面, 制备一种载锆生物复合吸附剂 LC-Zr, 复合材料基本保持了载体卵壳的外观形貌, 可以有效解决粉体氧化锆由于颗粒细小带来的机械强度不够和水流压头损失的难题。通过 SEM、EDS、TEM 及 XRD 观察 LC-Zr 形貌特征和元素组成, 并研究其对水中氟离子的吸附性能及机理, 揭示了丰年虫卵壳具有纳米吸附剂孔板强化分散效应及大孔强化传质特性的双重作用机制, 较之传统载体材料表现出明显优势, 同时又不会影响氧化锆较大吸附容量的性能, 从而为除氟污水技术积累资料, 提升该类材料的工作效率和应用空间, 达到资源循环利用的目的。后期拟对 LC-Zr 的表体比、孔径分布、热重等进行进一步研究; 并从柱吸附动力学实验、再生实验、竞争离子对吸附除氟的影响等研究角度进一步评估 LC-Zr 除氟性能及工业应用的可能, 使废弃生物资源丰年虫卵壳得到充分利用。

基金项目

浙江省自然科学基金项目(LY18C030003)。

参考文献

- [1] 易春瑶. 华北平原典型区水-土系统氟的迁移转化规律研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
- [2] 王文静, 陈天虎, 谢晶晶, 章菲菲. 镧、铈柱撑蒙脱石除氟剂的制备方法[P]. 中国, CN 103071452 A. 2013.
- [3] 李华, 孔令冬, 时伟宇, 等. 一种用于水中除氟的改性壳聚糖交联树脂及其制备方法[P]. 中国, CN 101249422 A. 2008.
- [4] 中国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准(GB5749-85)[S]. 北京: 中国标准化出版社, 1998.
- [5] 戴向前, 刘昌明, 李丽娟. 我国农村饮水安全问题探讨与对策[J]. 地理学报, 2007, 62(9): 907-916.
- [6] 雷绍民, 郭振华. 氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山, 2012, 430(4): 152-159.
- [7] Praipipat, P., Ei-Moselhy, M.M., Khuanmar, K. and Weerayuttil, P. (2017) Enhanced Defluoridation Using Reusable Strong Acid Cation Exchangers in Al^{3+} from (SAC-Al) Containing Hydrated Al (III) Oxide Nanoparticles. *The Chemical Engineering Journal*, **314**, 192-201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.122>
- [8] Jadhav, S.V., Bringas, E., Yadav, G.D., Rathod, V.K., Ortiz, I. and Marathe, K.V. (2015) Arsenic and Fluoride Contaminated Groundwaters: A Review of Current Technologies for Contaminants Removal. *Journal of Environmental Management*, **162**, 306-325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>
- [9] 程浩铭, 张翠玲, 任昊晔, 陈慧. 化学沉淀法处理高氟废水的工艺条件优化[J]. 兰州交通大学学报, 2018, 37(5): 80-81.
- [10] 段雪, 吕亮, 何静. 一种含氟水的层状结构处理剂及其含氟水的处理方法[P]. 中国, CN 1004135918 C. 2008.
- [11] 张开胜. 纳米吸附材料的设计、制备及水中氟离子去除机理研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.
- [12] 方文根, 李晓迪, 方静, 等. 新型材料的氟化物去除效率: 磁铁矿核/氧化锆壳纳米复合材料[J]. 环境科学, 2019, 40(5): 23-26.
- [13] Tang, D.D. and Zhang, G.K. (2016) Efficient Removal of Fluoride by Hierarchical Ce-Fe Bimetal Oxides Adsorbent: Thermodynamics, Kinetics and Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **283**, 721-729. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.019>
- [14] 满文苍. 载氧化锆生物复合材料的制备及对磷酸盐吸附性能研究[D]: [博士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
- [15] Wang, G.P., Wang, G.Y., Li, F. and Zhang, Y. (2011) Preparation and Characteristics of ZrO_2 -Loaded Fluorideion Adsorbent. *Industrial Water Treatment*, **31**, 34-36.
- [16] 张春丹, 李明云. 影响卤虫培育的环境因子[J]. 水利渔业, 2005, 25(5): 59-60.
- [17] 于桂生. 氟离子吸附剂活性氧化锆的除氟研究[J]. 天津化工, 2003, 17(4): 49-51.

-
- [18] 余贵芬, 青长乐, 牟树森, 魏世强. 汞在腐植酸上的吸附与解吸特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 601-606.
- [19] 孙璇, 李恋卿, 潘根兴, 郑聚锋, 张旭辉, 郑金伟, 俞欣妍, 王家芳. 不同作物原料生物质炭对溶液砒的吸附特性[J]. 农业环境科学报, 2014, 33(8): 1637-1643.
- [20] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 潘根兴, 陈建清, 郭虎. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5): 1002-1003.