

孙群, 张克峰, 王珊, 等. 不同改性剂制备新型吸附剂除氟的研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(6): 26-37, 70.
SUN Q, ZHANG K F, WANG S, et al. Research progress on preparation of novel adsorbents for defluorination by different modifiers[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(6): 26-37, 70.

不同改性剂制备新型吸附剂除氟的研究进展

孙 群¹, 张克峰¹, 王 珊^{1,2,*}, 徐迎鑫¹, 姜淑秋¹, 从相臣¹

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 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)

摘 要 【目的】 由于地质原因和含氟工业污水的排放, 地表水和地下水环境受到氟离子污染。氟元素对于人体健康至关重要, 但摄入过量的氟会对健康造成严重影响。吸附技术因其在去除水中氟离子方面的高效性和简便性, 已被广泛研究和应用。但传统吸附剂吸附氟离子效果较差, 有的甚至会造成二次污染。经改性剂改性后制备的新型吸附剂, 综合了吸附快、吸附量大、性能优良等优点, 可有效去除水体中的氟离子。【方法】 文章依据金属材料、酸碱和有机物等改性剂的类别划分, 综述了吸附剂经相应改性处理后除氟性能的研究进展, 系统介绍了不同金属材料(过渡金属、碱土金属、稀土金属、后过渡金属等)的除氟效果。【结果】 金属材料改性主要通过化学修饰手段调控吸附剂的表面结构及官能团组成, 从而实现对氟离子的高效去除; 酸碱改性通常作为预处理步骤, 多与其他改性方法协同使用; 而有机物改性在实际应用中相对较少, 其作用机理同样基于改变吸附剂表面理化性质来增强除氟性能。此外, 文章探讨了 pH、共存离子等因素对除氟效能的影响, 并对吸附机理进行了研究。最后对吸附法除氟技术研究方向和应用前景进行展望。【结论】 尽管改性后制备的新型吸附剂在除氟性能上有所提升, 但其吸附效果通常仅在中性及酸性条件下表现优异。未来研究应重点关注吸附剂对 pH 环境的适应性优化, 以拓展其在不同 pH 条件下的实际应用潜力。

关键词 除氟 吸附法 改性剂 影响因素 机理

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)06-0026-13

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.06.004

Research Progress on Preparation of Novel Adsorbents for Defluorination by Different Modifiers

SUN Qun¹, ZHANG Kefeng¹, WANG Shan^{1,2,*}, XU Yingxin¹, JIANG Shuqiu¹, CONG Xiangchen¹

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract [Objective] Due to geological reasons and the discharge of fluorine-containing industrial wastewater, the surface water and groundwater environment has been contaminated by fluoride ions. Fluorine ion is crucial for human health, but excessive intake of fluorine can have a serious impact on health. Adsorption technology has been widely studied and applied due to its high efficiency and simplicity in removing fluoride ions from water. However, the adsorption effect of traditional adsorbents for fluoride ions is poor, and some may even cause secondary pollution. The new type of adsorbent prepared after modification with a modifier integrates the advantages of fast adsorption, large adsorption capacity and excellent performance, and can effectively remove fluoride ions from water bodies. [Methods] Based on the classification of modifiers such as metallic materials, acids and bases, and organic substances, this paper reviews the research progress on the fluoride removal performance of adsorbents after corresponding modification treatments, and systematically introduces the fluoride removal effects of different metallic materials (transition metals, alkaline earth metals, rare earth

[收稿日期] 2024-02-28

[基金项目] 国家重点研发计划(2022YFC3203705); 山东建筑大学博士科研基金(X20037Z)

[作者简介] 孙群(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: 17861509219@163.com。

[通信作者] 王珊(1987—), 女, 硕士生导师, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: 14045@sdjzu.edu.cn。

metals, post-transition metals, etc. [Results] The modification of metallic materials mainly regulates the surface structure and functional group composition of adsorbents through chemical modification means, thereby achieving efficient removal of fluoride ions. Acid-base modification is usually used as a pretreatment step and is often combined with other modification method. However, organic modification is relatively rare in practical applications, and its mechanism of action is also based on changing the physical and chemical properties of the adsorbent surface to enhance the fluoride removal performance. In addition, the article explores the influence of factors such as pH and coexisting ions on the fluoride removal efficiency, and studies the adsorption mechanism. Finally, the research directions and application prospects of fluoride removal technology by adsorption method are prospected. [Conclusion] Although the new adsorbent prepared after modification has improved the fluoride removal performance, its adsorption effect is usually excellent only under neutral and acidic conditions. Future research should focus on the adaptive optimization of adsorbents to pH environments to expand their practical application potential under different pH conditions.

Keywords defluorination adsorption method modifier influencing factor mechanism

氟是人体必需的微量元素之一,适量的氟能加强人体骨骼的强度,预防龋齿,但人体长期摄入过量的氟不仅会引起氟斑牙和氟骨症等疾病,还会对人体的免疫系统、肾脏、胃肠道等产生不利影响,甚至会增加患癌症的几率,如膀胱癌、子宫癌、结肠癌等。因此,降低含氟污染水体中的氟浓度已成为当务之急^[1]。吸附法除氟具有简单、经济、高效等优势,但很多吸附剂存在缺点,如活性氧化铝除氟面临 Al^{3+} 溶出的风险;沸石等其他吸附剂除氟效果则相对较差。所以,研究人员十分重视研究改性原材料制备新型吸附剂,来提高其吸附性能。王东田等^[2]用氢氧化钠改性活性氧化铝,改性后的饱和吸附量是未改性氧化铝的 2.3 倍。Tao 等^[3]将 2 mmol 硝酸盐 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和 0.5 mmol $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于混合溶剂通过溶剂热方法合成除氟吸附剂 (Ce-AlOOH),选择草酸作为一种有效的改性剂,以改善吸附性能,在 Ce-AlOOH 中铈 (Ce) 以 CeO_2 的形式存在,在吸附过程中保持了较好的稳定性,未改性 Ce-AlOOH 在吸附平衡时可以达到 62.8 mg/g 的吸附容量,但是,草酸改性可显著地将吸附容量提高到 90 mg/g。Liu 等^[4]对天然和改性三水铝石生产的低成本吸附剂进行了除氟评估,最佳除氟条件:反应温度控制在 298 K,三水铝石添加量为 40 000 mg/L,接触反应时间为 120 min。天然三水铝石吸附容量为 0.518 mg/g, La^{3+} 改性三水铝石吸附容量为 0.673 mg/g。以上可以看出通过改性后,吸附剂的除氟能力得到了提高,一般通过金属类物质改性除氟的研究比较多,同时酸碱改性和有机物改性也取得不错的效果。

以 Web of Science 数据库为基础,以“modified、fluoride、removal”为关键词,对近 10 年通过改性除

氟的文献进行检索,如图 1 所示。由图 1 可知,文章整体上呈现出逐年增加的趋势,2020 年的文章数量大约为 2014 年的 3 倍,表明此领域的研究发展迅速,处于快速上升阶段,因此对改性得到新型除氟剂进行综述就显得尤为重要。

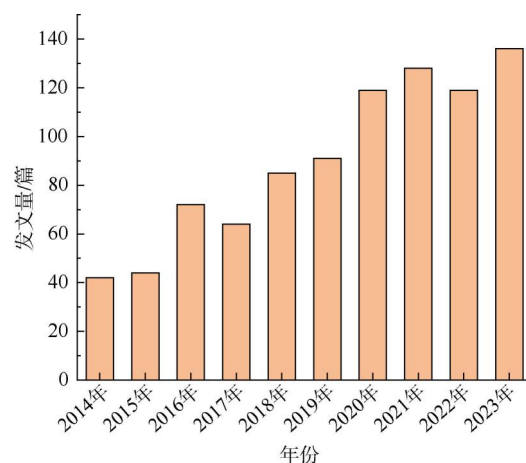


图 1 2014 年—2023 年关键词为“modified、fluoride、removal”相关文献的年度发文趋势

Fig. 1 Annual Publication Trends of the Literatures Related to the Keywords "Modified, Fluoride, Removal" from 2014 to 2023

1 改性后新型吸附剂除氟的应用进展研究

1.1 金属材料改性

由于氟离子具有较高的电亲和力,一些金属氧化物和金属离子被用来提高吸附剂对氟的吸附能力,它们负载在被改性材料上,在各种化学修饰中显得更加合适和有吸引力。主要的金属类改性有过渡金属改性、碱土金属改性、稀土金属改性、铝金属类改性和多金属改性。

1.1.1 过渡金属改性吸附剂

过渡金属类改性可以改变吸附剂的孔隙结构、

增大比表面积,增强吸附剂对氟离子的吸附能力^[5]。过渡金属类改性剂主要有铁、锆、锰等金属或金属化合物。

(1) 铁金属类改性

吸附剂的可重复使用性非常重要,在水处理应用中使用外部磁场可以促进从水中回收磁性吸附剂。铁改性可以赋予吸附剂磁性,提高可回收性,同时铁金属类改性剂还具有成本低、获取容易、改性效果好的特点,这使得铁金属类改性剂有广泛的应用。Ning 等^[6]为了提高氟去除率,提出了一种铁修饰水处理残留物(WTR)合成新型吸附剂(Fe-WTR)的方法,在 pH 值=6.5 时,WTR 和 Fe-WTR 对氟的最大吸附量分别为 6.09 mg/g 和 16.09 mg/g,新型吸附剂除氟效果提升显著。Baskan 等^[7]对铁改性斜发沸石进行了研究,结果表明与 Freundlich 等温线和拟二级动力学模型具有良好的相容性。当溶液 pH 值为 11 时,初始氟质量浓度为 50 mg/L 时,铁改性斜发沸石的吸附量为 1.72 mg/g。Kang 等^[8]以硅铝酸钠化合物(4A 沸石)为骨架,通过负载吸附含铁离子溶液中的 Fe^{3+} ,对沸石进行改性,形成配位金属中心。结果表明,改性沸石对水中氟具有良好的吸附能力,当氟质量浓度为 4~25 mg/L 时,可去除 99.0% 以上的氟,静态饱和吸附量为 20.1 mg/g。Chen 等^[9]通过原位共沉淀法制备矿渣基氧化铁改性地质聚合物复合材料($\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{PGMs}$)来处理氟离子。铁离子的添加显著提高了吸附剂的吸附性能(59.55 mg/g)和吸附速率。

在铁改性沸石除氟研究中,不难发现,对氟的去除效果存在差别。主要原因是其中一个改性的是天然沸石,另一个改性的是 4A 沸石即人工合成沸石,4A 沸石有着更小的孔径,更大的比表面积,所以改性后表现出更好的氟吸附效果。由此可以联想到其他通过改性天然材料的吸附剂,是否也可以通过人工处理,提高被改性材料的除氟能力,以此来提高吸附剂的吸附效果,但往往人工处理的加入就会提高成本,这就要求要在吸附效率与经济效益之间做到平衡。

(2) 锆金属类改性

锆对氟离子有很强的选择性亲和力,已成为环境应用中的有用材料,它价格低廉、无毒、化学稳定性强,并且在较宽的 pH 范围内不溶于水,同时锆金属类改性剂除氟效果好,所以经常被用来处理含氟

废水。Robledo-Peralta 等^[10]对橙子和苹果的果皮进行碱处理、羧化和锆浸渍改性。结果表明,生物吸附剂的表面积和组成发生了变化,最显著的变化是表面粗糙度的增加和锆的浸渍。在 pH 值为 3.5 的条件下,通过批量试验,确定了橙皮和苹果皮生物吸附剂的最大吸附量分别为 4.854 mg/g 和 5.627 mg/g。Liu 等^[11]合成了 Zr(IV) 浸渍的磁性壳聚糖氧化石墨烯,用于批量去除水溶液中的氟离子。Elovich 动力学模型和 Koble-Corrigan 等温线模型可以很好地描述氟离子的吸附。吸附剂在温度为 313 K 下对氟离子的吸附容量为 8.84 mg/g。其除氟性能出色,是因为 Zr 附着在吸附剂上,形成的质子化基团 $\text{Zr}-\text{OH}^{2+}$ 可以和氟离子发生静电吸附作用,同时氟离子还可通过与 $\text{Zr}-\text{OH}$ 中的 $-\text{OH}$ 交换而去除,这可能归因于锆的中心原子具有 7 个配位数,导致与高电负性氟离子的配体交换反应更容易。此外, ZrO^{2+} 和氟离子之间发生了路易斯酸碱相互作用也促进了对氟离子的去除。通过优化改性方法,也可以提高吸附剂的除氟性能。例如,Pang 等^[12]采用滴涂法和浸泡法分别制备了锆改性活性炭纤维(Zr-ACF)。使用相同数量的化学物质,由于 Zr(IV) 更有效地加载到 ACF 上,滴涂法获得了比浸泡法高 5.5 倍的氟吸附能力。25 °C 时最大氟吸附量为 28.50 mg/L,滴涂法制备的 Zr-ACF 吸附性能显著提高,化学耗量降低,是一种很有前途的除氟吸附剂。

(3) 锰金属类改性

二氧化锰(MnO_2)具有氧化和吸附性能,目前许多研究人员正在使用 MnO_2 作为改性剂来提高吸附剂的除氟性能。Hue 等^[13]通过共沉淀法制备了 MnO_2 改性的天然红土(MDL),作为吸附剂去除水中的磷和氟。MDL 对磷酸盐和氟的最大吸附量分别为 31.25 mg/g 和 10.99 mg/g。吸附过程分别遵循 Langmuir 和 Freundlich 等温模型。Sivasankar 等^[14]研究表明, MnO_2 改性罗望子皮吸附剂对氟的吸附为化学吸附,吸附容量为 1.99 mg/g,当 NO_3^- 和 Cl^- 同时存在时,氟的去除率保持在较高的范围内,这反映了锰金属吸附剂具有良好的选择性。Tripathy 等^[15]研究了 MnO_2 涂层活性氧化铝(MCAA)对氟的吸附。当 50 mL 水中含有 10 mg/L 的氟时,MCAA 可以在 pH 值为 7 时处理 3 h,吸附剂用量为 8 000 mg/L 时,吸附容量达 1.225 mg/g。

MCAA 吸附氟离子的机制是物理吸附以及颗粒内扩散。

1.1.2 碱土金属改性

(1) 钙金属类改性

钙金属类改性在除氟研究中已经非常成熟。Roy 等^[16]用钙浸渍二氧化硅与二氧化钛合成新型吸附剂,吸附剂除氟符合 Langmuir 等温线和准二级吸附动力学方程。采用响应面法找到了除氟的最佳操作条件,在 10 000 mg/L 吸附剂剂量、333 K 温度和 70 min 接触时间下,对氟离子的吸附容量可达 4.62 mg/g。Wang 等^[17]采用水热法高温焙烧制备了钙改性 Mg-Zr 混合金属氧化物(CCMZ),并对其进行了氟吸附研究,CCMZ 为三维海绵状结构。所得到的微观结构特征显著增强了氟的迁移和扩散,吸附容量可达 144.05 mg/g。Dehghani 等^[18]采用中心复合反应曲面法,对氯化钙改性番红花叶制备的活性炭进行了氟吸附的试验设计和优化。研究了初始氟浓度、pH、吸附剂用量、吸附时间等自变量对脱氟效率的影响。在最佳条件下(初始氟质量浓度为 6.5 mg/L, pH 值为 4.5, 吸附剂用量为 15 000 mg/L, 时间为 70 min), 氟的吸附容量为 0.37 mg/g。

(2) 镁金属类改性

李向霞等^[19]利用负载法制备氯化镁改性煤渣除氟吸附剂(MgMC), 研究结果表明, 当吸附剂投加量为 30 000 mg/L, 氟离子溶液的质量浓度为 30 mg/L, pH 值为 2~11 时, MgMC 吸附氟的效率均达到 90% 以上。其吸附量最大值为 63.694 mg/g。近些年, 纳米材料吸附剂因其颗粒小, 比表面积大, 活性位点多, 作为改性剂出现的频率升高, 在改性除氟方面有着越来越重要的作用。Zhang 等^[20]采用简便的湿化学方法制备了一种新型低成本吸附剂氧化镁多孔纳米片改性浮石(MgO@Pumice), MgO@Pumice 在中性条件下吸附容量大于 37.9 mg/g。该吸附剂在较宽的 pH 值范围(2~10)内具有较高的除氟能力。MgO@Pumice 吸附氟后, 其羟基的比例下降, 而 H₂O 和 O²⁻ 的比例变化不大, 这也表明配体交换在其中起到了很大的作用。Dayananda 等^[21]合成了负载氧化镁纳米颗粒的介孔氧化铝, 合成的吸附剂具有大表面积和介孔结构, 含有更多的羟基, 同时 F⁻ 和 OH⁻ 具有相近的离子半径, 且它们在本质上是等电的, 所以离子交换作用得到加强。氧化镁纳

米颗粒负载在介孔 Al₂O₃ 上可使 Al₂O₃ 的氟吸附量从 56% 提高到 90% (初始氟质量浓度为 10 mg/L) 最大吸附量为 37.35 mg/g。结果表明, 用新合成的吸附剂处理氟质量浓度为 5 mg/L 和 10 mg/L 的水, 处理后水中的氟质量浓度小于 1 mg/L, 效果良好。

1.1.3 稀土金属改性

稀土离子属于硬酸, 极易与硬碱如氟离子结合, 故稀土金属吸附剂对氟有较高的去除率, 但大量使用, 会提高成本, 目前一般将稀土金属负载到支撑材料上制备吸附剂来降低成本。常用的稀土金属主要有镧、铈等。

(1) 镧金属类改性

Habibi 等^[22]用氯化镧改性桉柳生物炭, 改性后的生物炭对氟离子最大吸附量为 164.23 mg/g。即使在 6 次可重复使用循环中, 吸附剂也能够去除超过 50% 氟离子, 这归因于氯化镧改性后, 由于 La³⁺ 的存在, 静电吸引、路易斯酸碱相互作用和离子交换促进了氟吸附。Lai 等^[23]用镧改性沸石来脱除硫酸锌溶液中的氟, 在 303 K 和 313 K 时, 理论最大吸附容量分别为 20.83 mg/g 和 23.04 mg/g。吸附剂用量为 15 000 mg/L 时, 工业硫酸锌溶液中的氟质量浓度由 98.05 mg/L 降至 44.09 mg/L。Langmuir 等温线模型的吻合程度高于 Freundlich 等温线模型, 表明其为单层均匀吸附。Dubinin-Radushkevich 和 Temkin 等温线模型表明, 氟吸附过程主要是范德华力的物理吸附, 氟的去除是吸热吸附。Cai 等^[24]合成了一种新型的镧插层层状双氢氧化物, 即镧改性掺杂 Li/Al-层状双氢氧化物(LDH), 用于水中高效除氟。负载镧的 LDHs 的最大氟容量为 35.4 mg/g。在较宽的 pH 值范围(5~9)内, 表现出比 Li/Al-LDH 更好的氟吸附性能, 其工作容量是 Li/Al-LDH 的 2 倍, 是活性氧化铝的 7 倍。与原始吸附剂相比, 氟离子吸附后, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析新型吸附剂的 OH⁻ 的峰面积下降, 表明配体交换加强了氟离子的去除, 同时检测到溶液中氯离子的浓度增加, 表明其与氟发生了离子交换。

(2) 铈金属类改性

铈是一种典型的稀土元素, 有着广泛的应用。Yao 等^[25]以 Ce(NO₃)₃·6H₂O、NaOH 和纤维素膜通过水热法制成生物质纤维素 CeO₂ 纳米复合膜(BCCM), 吸附试验表明, BCCM 的最大氟吸附容量为 48.0 mg/g。此外, 对吸附剂进行羧化, 将其改性

制成新的吸附剂,对氟离子的去除有更好的效果。Wang 等^[26]将好氧颗粒(AG)进行羧基化,掺入铈制备改性颗粒(Ce-MAG),用于去除水溶液中的氟离子。在中性 pH 条件下,Ce-MAG 对氟离子的吸附量为 45.80 mg/g,比原生 AG 的吸附量提高了 359%。Viswanathan 等^[27]将壳聚糖珠(CB)先通过羧化,然后与铈螯合以增强其除氟能力。羧化壳聚糖珠(CCB)氟吸附量为 1.385 mg/g,将 Ce^{3+} 离子加入 CCB 进行改性后,发现其氟吸附量为 4.798 mg/g,而原 CB 氟吸附量仅为 0.052 mg/g。改性条件的变化也是制备吸附剂值得注意的地方。唐伟博等^[28]用铈改性陶瓷颗粒,发现煅烧温度越高,改性的陶粒吸附氟离子的效果越差,煅烧温度在 100 ℃ 下吸附效果较好,最大吸附量可达 17.5 mg/g。煅烧温度过高,导致陶粒结构发生改变,同时陶粒部分烧结,使改性陶粒的比表面积减小,最终吸附效果变差。

在过渡金属、碱土金属、稀土金属这 3 类改性剂中,一般来说经过稀土金属改性后的吸附剂饱和吸附量相对较大,但稀土金属成本较高,过渡金属、碱土金属相对易获取,成本低,所以就产生了其他金属与稀土金属联合改性,来降低成本、提高氟去除率的方法。但具体采用哪种改性剂,应根据处理水体实际情况和经济效益来选择。铝金属类改性剂则具有比表面积大、吸附性能好的特点。

1.1.4 后过渡金属改性

后过渡金属中最常用的就是铝,铝金属改性剂比较便宜,效果相对较好,所以应用广泛。Shi 等^[29]

采用浸渍法制备了铝改性吸附材料,考察对氟的去除情况,氟的吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 吸附等温线,在 30 ℃ 下,铝改性吸附材料的吸附容量为 3.319 0 mg/g。表明铝改性吸附剂具有较好的经济效益和吸附效率。Teutli-Sequeira 等^[30]研究了铝改性赤铁矿、沸石凝灰岩和方解石对水溶液和饮用水中氟离子的去除情况。用电化学方法对赤铁矿、沸石凝灰岩和方解石进行了铝改性。它们的吸附过程最适合 Langmuir-Freundlich 等温线模型。铝改性沸石获得了最高的氟吸附容量(水溶液和饮用水氟吸附量分别为 10.25 mg/g 和 1.16 mg/g)。其中氟离子吸附的主要机制是异质材料上的化学吸附。岳浩伟^[31]采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对核桃壳生物炭进行改性,吸附剂在 pH 值为 4~8 时均可以有效去除水体中的氟,吸附过程符合准二级动力学模型,最大吸附量通过 Langmuir 模型拟合为 24.30 mg/g。其制备过程如图 2 所示。Jin 等^[32]采用简单的溶液法制备非晶态氧化铝改性膨胀石墨($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EG}$)复合材料,然后在 450 ℃ 下热处理 2 h,去除水溶液中的微量氟离子。改性后氟离子与羟基发生配体交换形成了 $\text{Al}-\text{F}$ 键,使得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EG}$ 对氟的吸附效果提高,去除率达 94.4%,吸附量达 1.18 mg/g。此外,值得注意的是,改性剂的量不是越多越好,为了除氟率的稳定,改性剂的量应适度。米璇等^[33]以凹凸棒土为载体,用硫酸铝溶液改性得到吸附剂。做了硫酸铝浓度对吸附性能的影响试验,吸附剂对氟离子的去除率随着改性剂浓度的提高而增加,当硫酸铝浓度为 0.06 mol/L 时,吸附效果最佳,但浓

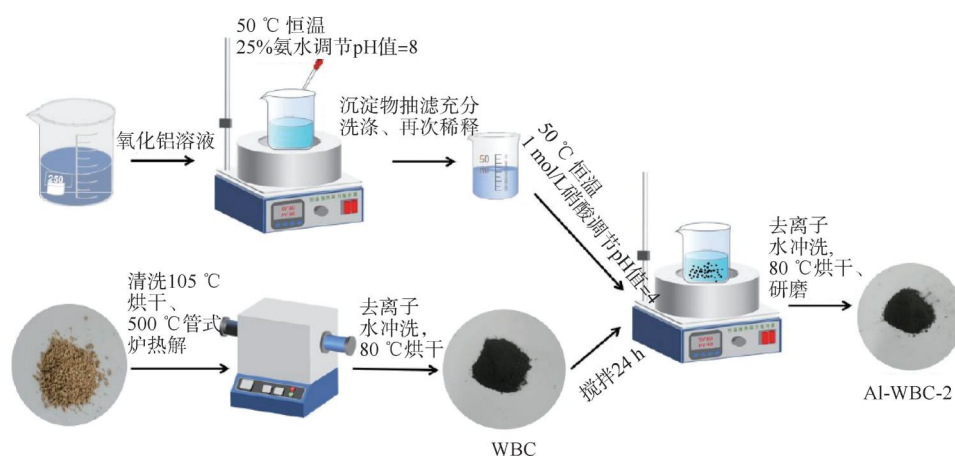


图 2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载生物质炭的制备^[31]

Fig. 2 Preparation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Supported Biochar^[31]

度的继续增大,凹凸棒土的孔道会被堵塞,影响其吸附效果。

1.1.5 多种金属改性

为了进一步提高材料吸附性能,研究者将2种或2种以上金属掺杂去改性原材料,可以使其获得更大的吸附量。因为他们与被改性物质相互作用,使吸附剂更有利于吸附氟离子,提高其去除率。尤其稀土金属与其他金属联用比较常见,不仅可以提高除氟效果,对降低成本也有重要作用。Hou等^[34]合成了铝铁共改性稻草生物炭,其含有无定形的铁和铝氧化物,可有效吸附氟离子。对氟离子的吸附主要受静电引力和离子交换驱动。在pH值为7.0时,吸附剂的最大氟吸附容量达到6.85 mg/g,Shang等^[35]利用柚子皮作为生物载体制备了双金属Zr-La氢氧化物复合材料(Zr-La-PP),用于水溶液中氟的吸附。Zr-La双金属氢氧化物在柚子皮材料上聚集,通过不同温度下的吸附试验发现,Zr-La-PP对氟的吸附效率随着温度的升高而提高。与传统树脂相比,Zr-La-PP的选择性非常显著。吸附剂在较宽的pH范围内表现出良好的稳定性能,5次后吸附效率仍保持在90%以上。Gitari等^[36]合成了三金属镁/铈/锰氧化物改性硅藻土(DE),与硅藻土相比,新型吸附剂比表面积增大,其X射线衍射图显示,该吸附剂没有出现晶体材料所特有的衍射峰,所以为非晶态,因此不含结晶矿物相,这种特性使其更适合除氟。当吸附剂用量为6 000 mg/L(接触时间为60 min,混合转速为200 r/min,温度为297 K)时,初始氟质量浓度为10~60 mg/L的溶液除氟率大于93%。在初始氟质量浓度为100 mg/L时,吸附剂的最佳吸氟量为12.63 mg/g。对极端环境的适应性,是综合评判吸附剂好坏的重要指标,同时也是研究的重点内容。就比如吸附剂对pH的适应,较宽的pH适用范围可以使吸附剂更好地适应水体pH的变化,除氟效果更为理想。例如,刘咏等^[37]通过改性剂来增加了pH适用范围。通过铝盐和钙盐对腐植酸钠进行改性,制备了新型吸附剂(MMNaA)。与 γ - Al_2O_3 相比,MMNaA适用的pH范围更广。

1.2 其他改性方式

1.2.1 酸碱改性

通过酸、碱溶液改性制备新的吸附剂,其表面会被活化。酸碱改性不仅改变了吸附剂的表面特性,增强其对氟离子的亲和力,同时可为氟离子的交换

提供更多的活性位点,从而提高吸附效果。李德贵等^[38]用聚硅酸对活性氧化铝进行改性,研究表明,改性活性氧化铝能将水中的氟离子质量浓度从9.5 mg/L降低到0.89 mg/L,吸附容量提高了30%。Yousefi等^[39]研究结果表明,在最佳吸附条件下,用盐酸和氢氧化钠对浮石进行改性,都可以使浮石表面吸附水溶液中的氟,最大吸附量为65.5 mg/g。不过有时酸碱改性对吸附效果提升有限,需要与其他改性方法一起使用,比较常见的就是微波改性。微波改性是利用超高频电磁波对吸附材料进行穿透、吸收、加热、成孔,改变吸附剂表面结构并增加其比表面积。Guan等^[40]以天然樟子松木屑炭为原料,采用磷酸-微波法制备改性樟子松木屑炭(MMSC),改性后吸附剂比表面积增加,并且形成的 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 还会与 F^- 进行离子交换。在高氟水源水中,MMSC对氟离子的吸附容量可达0.885 mg/g。李环等^[41]为了提高除氟率,使用微波和氢氧化钙同时改性的方法,对粉煤灰进行处理,此方法不仅改变了粉煤灰的表面结构,同时氢氧化钙改性后会发生化学反应生成CaF沉淀,有利于对氟离子的去除。在最佳除氟条件下,对氟的吸附容量可达9.997 mg/g。

1.2.2 有机物改性

有机物改性同金属改性和酸碱改性相比,应用较少。Wang等^[42]以柚皮为原料,采用缓慢热解法制备生物炭,将聚吡咯(PPy)负载到生物炭上,研制了一种新型吸附剂。这种PPy改性生物炭主要通过阴离子交换行为,显著提高了氟的吸附能力。最大吸附容量在温度为 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 和pH值为 (6.5 ± 0.1) 时为18.52 mg/g。Aloulou等^[43]用十六烷基三甲基溴化铵改性了天然土耳其沸石,改性后吸附剂的表面电荷从负电荷变为正电荷。然后通过静电吸附去除氟离子。当初始氟质量浓度为10 mg/L时,在最佳条件下,氟质量浓度可降至1.5 mg/L。用Langmuir等温线描述了氟在改性沸石上的吸附,最大吸附容量为2.994 mg/g。

综上所述,各类改性剂都有其突出的特点,铁改性可以赋予吸附剂磁性,提高可回收性。锆对氟离子有很强的选择性亲和力,它价格低廉、无毒、化学惰性,所以经常被用来处理含氟废水。稀土金属易于与氟离子结合,往往成本较高,通过改性负载在其他材料上,降低成本的同时也保证了其吸附性能。酸碱改

性和有机物改性虽然研究相对较少,但酸碱常常用于对吸附材料的预处理,同时有机物改性除氟的效果也

不容忽视。本文统计了一些吸附剂最大吸附容量、最佳 pH、吸附等温线类型等,如表 1 所示。

表 1 一些吸附剂的除氟性能
Tab. 1 Fluoride Removal Properties of Some Adsorbents

吸附剂	改性方式	最大吸附容量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	pH 值	吸附等温线	参考文献
铁修饰水处理残留物	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16.09	3	Langmuir	[6]
Fe_2O_3 改性多孔聚合物复合材料	Fe_2O_3	59.55	—	Langmuir	[9]
锆改性磁性壳聚糖氧化石墨烯	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	8.84	4~8	Koble-Corrigan	[11]
锆改性活性炭纤维	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	28.5	5	Langmuir	[12]
MnO_2 改性天然红土	MnO_2	10.99	6	Langmuir	[13]
钙改性 Mg-Zr 混合金属氧化物	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	144.05	4	Freundlich	[17]
MgO 多孔纳米片改性浮石	氧化镁	37.35	4	Langmuir	[20]
镧改性生物炭	氯化镧	164.23	6	Langmuir	[22]
镧改性沸石	La	23.04	—	Langmuir	[23]
生物质纤维素 CeO_2 纳米复合膜	CeO_2	48.0	3	Freundlich	[25]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性核桃壳	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	24.30	4~8	Langmuir	[31]
HCl 改性浮石	HCl	65.5	6	Langmuir	[39]

2 影响因素

2.1 pH

pH 是影响吸附剂除氟的一个重要因素,溶液的 pH 会影响吸附剂、化学溶液和吸附剂官能团中可用的结合位点的性质^[44]。吸附量与吸附剂零电荷点 (pH_{pzc}) 相关,并且氟化氢 (HF) 会在水中解离 (pH 的酸解离常数为 pK_a), 随着环境 pH 的变化,这 2 个方面对吸附剂除氟有着很大的影响, pH 过低, HF 没有完全解离, pH 过高, 会产生静电排斥, 同时 OH^- 会与氟离子产生竞争, 有时金属离子还会和 OH^- 生成沉淀物, 减少了吸附剂的孔隙率。通常静电吸附和离子交换在不同 pH 时的作用程度不同, 这也大大提高了吸附剂对于环境的适配性, 增强了除氟的效果。

Issabayeva 等^[45]用壳聚糖对棕榈壳活性炭进行改性制备新型吸附剂 (PSAC-Ch), PSAC-Ch 的 pH_{pzc} 为 7.8。当 pH 值为 7 时, PSAC-Ch 对氟离子去除率最高, 此时 pH 小于 pH_{pzc} , 吸附剂表面带正电, 静电吸引起主要作用; 但是当 pH 更小时, 去除率会下降, 这是因为 pH 过低, HF 没有完全解离; 当 pH 大于 pH_{pzc} 时, 吸附剂表面带负电, 会与氟离子产生静电排斥, 此时主要是配体交换和氢键起作用, 随着 pH 的升高, OH^- 会与 F^- 相互竞争, 除氟效果变得越

来越差。Wang 等^[46]利用镧改性骨废物除氟, 材料 pH_{pzc} 的 pH 值为 11.4, pH 值小于 11.4 时, 材料表面具有丰富的正电荷, 利于氟离子的静电吸引。pH 值为 2.5~10.0 时氟的去除效率超过 91%。随着初始 pH 增加, 氟化物的去除率明显下降。王恩伟等^[47]采用浸渍法将铁离子、铝离子负载于生物炭除氟的研究中, 改性生物炭在 pH 值为 3~11 时对氟离子均具有很高的去除率, 最高可达 99.99%, 说明所制备的改性生物炭具有较大的酸碱适应范围。同时, 氟离子去除率随 pH 的增加总体呈现先增加后降低的趋势。溶液 pH 越高, 生物炭表面会生成更多的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 堵塞生物炭的孔隙, 从而降低除氟效果。

通常经改性后的吸附剂, 在较高 pH 时的处理效果会变差。 pH_{pzc} 高的吸附剂, 静电吸附起主要作用的 pH 范围宽 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), 当 pH 大于 pH_{pzc} 时, 离子交换是除氟的主要作用; 但是与低 pH 时相比 (即静电吸附是主要作用的 pH 区间), 除氟率是下降的, 并且 pH 越高, 下降幅度越大, 所以制备高 pH_{pzc} 的吸附剂对于应对吸附剂在较高 pH 下除氟能力较差的情况, 可以提供一种解决思路, 所以在今后研究过程中如何扩大其 pH 的有效作用范围, 是非常值得研究的。

2.2 共存离子

氟污染废水中存在硫酸盐、氯化物、硝酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐等,这些阴离子在吸附过程中与氟离子竞争,影响吸附剂除氟。不同环境、不同改性剂等条件下,离子的影响程度大不相同。Jia 等^[48]通过共沉淀法合成了镧和铁双金属负载沸石,研究了 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子对氟离子去除的影响,高质量浓度的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- (质量浓度大于30 mg/L)会降低氟离子的吸附。其原因是 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度的增加导致溶液 pH 的增加,溶液中的 OH^- 对氟离子的吸附起竞争作用,占据氟离子吸附的位置。 SO_4^{2-} 对氟离子的吸附影响较小。Chen 等^[49]采用共浸渍法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 复合材料,研究了溶液中阴离子共存对除氟的影响。结果显示,共存阴离子的存在将影响 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 对氟的去除。共存阴离子对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 除氟效果的影响顺序为碳酸盐>硫酸盐>硝酸盐>氯化物。这些阴离子对氟吸附的影响可能是由于添加的阴离子对氟吸附产生竞争性和抑制性作用。Mohan 等^[50]提出离子相互作用对吸附的影响,也可以用其他离子存在时对氟离子的吸附容量 Q_{mix} 与单独存在时对氯化物的吸附容量 Q_0 的比值来表示。当 $Q_{\text{mix}}/Q_0>1$ 时,其他离子的存在促进了吸附;当 $Q_{\text{mix}}/Q_0=1$ 时,不存在影响;当 $Q_{\text{mix}}/Q_0<1$ 时,其他离子的存在抑制了吸附。Wallace 等^[51]在利用钙改性牛粪生物炭(Ca-DM500)去除水中氟的研究中,就运用了上述理论,他们研究了 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的 Q_{mix}/Q_0 值,分别为0.47、0.44和0.75,表明3种阴离子抑制了Ca-DM500对氟的去除。

在试验中共存离子有着较高浓度的前提下,可能对除氟的效果影响很大,但实际水体中 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 离子浓度一般不高,这种情况下共存离子在实际水体中的影响就相对较小。

2.3 其他影响因素

天然有机物(NOM)存在于所有饮用水源中。它是一种复杂的混合物,由环境中的动植物分解而形成,在除氟的过程中可能会产生影响。Rashid 等^[52]用柠檬酸改性颗粒活性炭强化除氟,并研究了NOM对吸附氟的影响。以苏旺尼河 NOM 为试验对象,研究 NOM 对活性炭吸附氟的影响。初始氟离子质量浓度固定在10 mg/L,同时使用3种不同质

量浓度的 NOM(0、1 mg/L 和 10 mg/L)。低浓度 NOM 的存在对氟离子的去除没有任何影响。但在高质量浓度(10 mg/L)下,去除率下降了20%。氟离子初始浓度的影响也不能忽视,增加其初始浓度就会需要更多的氟离子附着位点,当吸附剂量一定时,随着氟离子初始浓度的增大,氟离子去除率上升趋势会趋于平缓,由此可确定一定量的吸附剂的最大氟离子吸附量。Abri 等^[53]合成了一种新的壳聚糖衍生物,用于制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 纳米磁性复合材料。当氟离子初始质量浓度为2 mg/L时,其吸附量最大,进一步增加初始浓度会导致氟离子去除率降低。这可能是由于在高氟离子浓度下,表面活性位点被完全覆盖,没有可用的活性位点。

3 吸附机理

吸附剂在改性后的孔隙率和比表面积可能会减小,但是其吸附氟的能力会变强,原因就是改性后加强了其吸附机理的作用效果。吸附剂吸附氟离子的机理主要有离子交换、静电吸引、配体交换、氢键等,其机理如图3所示。它们往往不是单一机理起作用。前面两部分涉及除氟的机理,已经做了简单的介绍,现对其全面总结。

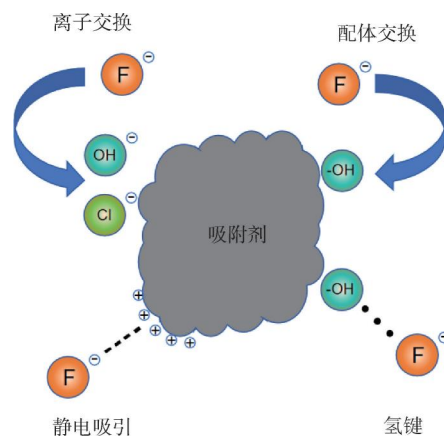


图3 氟离子吸附机理

Fig. 3 Mechanism of Fluoride Ion Adsorption

3.1 离子交换

离子交换主要是通过 OH^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等与氟离子进行交换,将氟离子负载在吸附剂上,以达到去除氟离子的目的。Basu 等^[54]用海藻酸盐改性氧化铝的除氟机理被认为是氟离子和 OH^- 的置换,氟离子和氢氧根离子与铝离子形成 $\text{Al}_n\text{F}_m(\text{OH})_{3n-m}$ 络合物。冯江涛等^[55]用钙、镁离子改性 TiO_2 除氟,吸附

剂表面存在的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 在吸附过程中氟离子与 NO_3^- 发生了离子交换,生成了难溶的 CaF_2 与 MgF_2 而被去除;Medellin-Castillo 等^[56] 在研究骨炭和羟基磷石灰(HAP)对氟的吸附时指出,HAP的吸附机理为 PO_4^{3-} 与溶液中的氟离子交换,氟离子进入吸附剂表面,而 PO_4^{3-} 释放到溶液中。

3.2 静电吸引

静电吸引是通过吸附剂上的带正电的物质与带负电的氟离子相互吸引发生作用。静电吸引可大致分为两类,一类是通过金属改性,使被改性材料负载上带正电的金属离子或生成了带正电的物质。Ekka 等^[57] 制备了新型离子液体改性 γ -氧化铝,根据软硬酸碱原理, Al^{3+} 是一种硬质酸,氟离子为硬质碱。 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 形式存在,并通过静电吸引力与氟离子结合。徐雷等^[58] 在硫酸铁改性活性氧化铝除氟中指出,吸附剂新生成了 SOFe^{2+} ,吸附剂表面酸性位点增多且静电吸引能力增强。Díaz-Flores 等^[59] 合成一种镧离子修饰的壳聚糖-沸石复合材料,以改善其对氟离子的吸附性能,结果表示氟在复合材料表面的吸附可以用静电吸引来解释。在 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,复合物表面获得了有利于氟离子吸附的正电荷。由于氟离子的尺寸和高电负性被归类为强阴离子,而镧离子被归类为强金属离子,两者之间发生静电吸引。另一类是通过羟基、胺基等的质子化,使其带正电荷;Sahu 等^[60] 制备了聚邻甲苯胺改性磷酸镧纳米复合吸附剂,其表面由于羟基和胺基的质子化作用,通过静电吸引增强了氟的结合,在离子交换与静电吸引这 2 种机理起主要作用的情况下,在不同 pH 区间,这 2 种作用也有主次之分。

3.3 配体反应

配体反应是比较常见的作用机理。经过金属改性后,通常都会形成以金属离子为中心的配体材料。氟离子发生配体交换而被去除。李轶等^[61] 制备了载铁 001×7 改性树脂来除氟,除氟机理依赖于氟离子与 Fe^{3+} 生成配位化合物,从而具有一定的除氟能力。蔡莉等^[62] 以亚氨基磷酸树脂为骨架,经浸渍螯合吸附锆;构建了以锆为中心离子的配体交换材料,氟以配体形式结合在中心离子锆上,以达到除氟的目的。Yang 等^[63] 为了克服天然沸石的除氟效率普遍较低的缺点。制备并测试了锰-钛改性沸石,除

氟效果提高的原因之一就是吸附剂表面基团和氟离子之间会发生配体交换。

3.4 氢键

氢键是氢原子与电负性大的原子以共价键的形式结合而成,由于氟的电负性很大,在含有氢原子的羟基、羧基等环境中,比较容易生成氢键,除氟的过程中氢键也起着一定的作用。Chen 等^[64] 通过试验描述了 1 个基于硼的双功能路易斯酸/氢键供体平台,得出了硼酸官能团与氟化物客体能发生强烈的作用而形成 $\text{B}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{B}$ 促进了对氟的强结合。陈缜缜^[65] 用 CaCl_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备钙铁镁(CIM)三元纳米复合氧化物,探究了除氟效果的研究,并指出可能的机理是氟离子与含羟基类吸附剂之间特有的氢键作用,形成 $\text{M}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ 。

4 结论与展望

水环境中的氟污染会严重影响人体健康和生态环境,吸附法作为一种简单、高效的方法,常常被用于氟污染的研究,但传统吸附剂往往去除效果较差,通过改性的方法获得新型的吸附剂,其比表面积、孔隙率体积、表面物理化学性质可能会发生变化,可以达到更好的除氟效果。同时 pH、共存离子、有机物、初始的氟离子浓度都会对除氟产生影响。其中吸附剂对于氟离子的去除机制包括离子交换、静电吸引、配体交换、氢键等,尽管改性后的吸附剂表现出不错的效果,但今后研究中还应注意以下问题。

(1) 金属改性吸附材料使用过程中尤其是低 pH 条件下,存在金属离子析出问题,导致二次污染。因此制备性能稳定且高效的材料仍然是今后的主要研究方向。

(2) 各类除氟吸附剂往往只在中低 pH 下效果显著,在较高 pH 下效果骤降,提高吸附剂在高 pH 下的适应性亟待解决。

(3) 改性剂和吸附剂的选用要本着以废除氟的原则,主动考虑对环境有污染的垃圾废料,这样既解决了废料的处理问题,同时也除了氟。

(4) 纳米(1~100 nm)吸附剂因其颗粒小、比表面积大、活性位点多和纳米效应,具有较好的除氟性能。纳米金属类的研究也越来越多,但是纳米材料存在纳米颗粒二次污染的风险,在实际应用中还需综合评估。

(5) 吸附剂的再生是衡量吸附剂好坏的一个重要标准,金属材料除氟性能较好,但是若不能循环利用,会造成严重浪费,所以在高效吸附材料研发时,必须考虑吸附剂的再生和循环利用。

参考文献

- [1] OZSVATH D L. Fluoride and environmental health: A review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2009, 8(1): 59–79.
- [2] 王东田, 尹方平, 杨兰. 改性活性氧化铝的除氟效能及再生方法研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(6): 55–58.
WANG D T, YIN F P, YANG L. Research on the defluorination capacity and regeneration of modified activated alumina [J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(6): 55–58.
- [3] TAO W, ZHONG H, PAN X, et al. Removal of fluoride from wastewater solution using Ce-AlOOH with oxalic acid as modification [J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 384: 121373. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121373.
- [4] LIU X, WANG Y, CUI X, et al. Fluoride removal from wastewater by natural and modified gibbsite [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 66(1): 658–668.
- [5] 赵晓钰, 宋兆阳, 乔庆东. 等. 吸附除氟氧化铝改性研究进展[J]. *当代化工*, 2022, 51(9): 2166–2170.
ZHAO X Y, SONG Z Y, QIAO Q D, et al. Research progress on modification of alumina for adsorption defluorination [J]. *Modern Chemical*, 2022, 51(9): 2166–2170.
- [6] NING K, ZHENG S, HE Y, et al. Removal of fluoride from aqueous solutions through Fe (Ⅲ) modified water treatment residues [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 382: 135374. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135374.
- [7] BASKAN M B, BIYIKLI A R. The adsorption of fluoride from aqueous solutions by Fe, Mn, and Fe/Mn modified natural clinoptilolite and optimization using response surface methodology [J]. *Water Environment Research*, 2021, 93(4): 620–635.
- [8] KANG Y, LIU J, SU S L. Study on adsorption and remove of fluorine from water by modified zeolite [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 726: 2295 – 2299. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.726–731.2295.
- [9] CHEN F, WANG K, SHAO L, et al. Synthesis of Fe₂O₃-modified porous geopolymer microspheres for highly selective adsorption and solidification of F⁻ from waste-water [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 178: 107497. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107497.
- [10] ROBLEDO-PERALTA A, GARCÍA-QUIÑONEZ L V, RODRÍGUEZ-BELTRÁN R I, et al. Zr-based biocomposite materials as an alternative for fluoride removal, preparation and characteristics [J]. *Polymers*, 2022, 14(8): 1575.
- [11] LIU M, ZANG Z, ZHANG S, et al. Enhanced fluoride adsorption from aqueous solution by zirconium (IV)-impregnated magnetic chitosan graphene oxide [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 1759 – 1768. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.116.
- [12] PANG T, CHAN T S A, JANDE Y A C, et al. Removal of fluoride from water using activated carbon fibres modified with zirconium by a drop-coating method [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126950. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126950.
- [13] HUE N T, TUNG N H. Study on simultaneous adsorption of phosphate and fluoride from water environment by modified laterite ore from northern Vietnam [J]. *Green Processing and Synthesis*, 2018, 7(2): 89–99.
- [14] SIVASANKAR V, RAMACHANDRAMOORTHY T, CHANDRAMOHAN A. Fluoride removal from water using activated and MnO₂-coated Tamarind Fruit (*Tamarindus indica*) shell: Batch and column studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177 (1/2/3): 719 – 729. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.091.
- [15] TRIPATHY S S, RAICHUR A M. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina [J]. *Journal of hazardous materials*, 2008, 153(3): 1043–1051.
- [16] ROY S, KUMAR P. Comparative review of defluorination efficiency in wastewater [J]. *International Journal of Prevention and Control of Industrial Pollution*, 2021, 7(1): 15–21.
- [17] WANG X, PFEIFFER H, WEI J, et al. 3D porous Ca-modified Mg-Zr mixed metal oxide for fluoride adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131371. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131371.
- [18] DEGHANI M H, FARHANG M, ALIMOHAMMADI M, et al. Adsorptive removal of fluoride from water by activated carbon derived from CaCl₂-modified *Crocus sativus* leaves: Equilibrium adsorption isotherms, optimization, and influence of anions [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2018, 205(7): 955 – 965.
- [19] 李向霞, 王丽娟, 沈俊菊. 氯化镁盐改性煤渣的制备和吸附 F⁻ 研究 [J]. *山西师范大学学报 (自然科学版)*, 2016, 30(3): 47–52.
LI X X, WANG L J, SHEN J J. Removal of fluoride from water using magnesium chloride modified cinder [J]. *Journal of Shanxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2016, 30(3): 47–52.
- [20] ZHANG Y, XU G S, XU M D, et al. Preparation of MgO porous nanoplates modified pumice and its adsorption performance on fluoride removal [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 160953. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160953.
- [21] DAYANANDA D, SARVA V R, PRASAD S V, et al. Synthesis of MgO nanoparticle loaded mesoporous Al₂O₃ and its defluorination study [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 329: 1–10. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.057.

- [22] HABIBI N, ROUHI P, RAMAVANDI B. Modification of tamarix hispida biochar by lanthanum chloride for enhanced fluoride adsorption from synthetic and real wastewater[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2019, 38(s1): 298–305.
- [23] LAI Y, KAI Y, CHAO Y, et al. Thermodynamics and kinetics of fluoride removal from simulated zinc sulfate solution by La(III)-modified zeolite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(4): 783–793.
- [24] CAI J, ZHAO X, ZHANG Y, et al. Enhanced fluoride removal by La-doped Li/Al layered double hydroxides [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 509: 353–359. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.038.
- [25] YAO G, ZHU X, WANG M, et al. Controlled fabrication of the biomass cellulose-CeO₂ nanocomposite membrane as efficient and recyclable adsorbents for fluoride removal [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(16): 5914–5923.
- [26] WANG X H, SONG R H, YANG H C, et al. Fluoride adsorption on carboxylated aerobic granules containing Ce(III) [J]. Bioresource technology, 2013, 127: 106–111. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.127.
- [27] VISWANATHAN N, MEENAKSHI S. Enhanced and selective fluoride sorption on Ce(III) encapsulated chitosan polymeric matrix[J]. Journal of applied polymer science, 2009, 112(3): 1114–1121.
- [28] 唐伟博, 江嘉翔, 肖治国, 等. 铈改性多孔陶粒处理高氟地下(表)水的试验研究[J]. 环保科技, 2020, 26(1): 8–15.
- TANG W B, JIANG J X, XIAO Z G, et al. Experimental study on the treatment of high fluoride underground (surface) water with Cerium modified porous ceramics [J]. Environmental Protection and Technology, 2020, 26(1): 8–15.
- [29] SHI S, ZHAO K, ZHAO Q, et al. Fluoride adsorption comparison from aqueous solutions using Al- and La-modified adsorbent prepared from *Polygonum orientale* linn [J]. Water, 2022, 14(4): 592.
- [30] TEUTLII-SEQUEIRA A, SOLACHE-RÍOS M, MARTÍNEZ-MIRANDA V, et al. Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions[J]. Journal of colloid and interface science, 2014, 418: 254–260. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.12.020.
- [31] 岳浩伟. 载铝核桃壳生物质炭的制备及其除氟效能研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2023.
- YUE H W. Study on preparation and defluorination efficiency of aluminum-loaded walnut shell biochar [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2023.
- [32] JIN H, JI Z, YUAN J, et al. Research on removal of fluoride in aqueous solution by alumina-modified expanded graphite composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 620: 361–367. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.09.143.
- [33] 米璇, 郭睿, 王文姬. 铝改性凹凸棒土吸附剂在含氟废水中的应用[J]. 非金属矿, 2019, 42(4): 86–89.
- MI X, GUO R, WANG W J. The Adsorbent of attapulgite modified with aluminum applicated in fluorine-containing wastewater[J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(4): 86–89.
- [34] HOU C, XIU W, GUO H, et al. Application of Al-Fe Co-modified rice-straw biochar to fluoride removal: Synthesis, optimization, and performance [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2023, 234(3): 169.
- [35] SHANG Y, XU X, GAO B, et al. Highly selective and efficient removal of fluoride from aqueous solution by Zr-La dual-metal hydroxide anchored bio-sorbents [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 199: 36–46. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.162.
- [36] GITARI W M, IZUAGIE A A, GUMBO J R. Synthesis, characterization and batch assessment of groundwater fluoride removal capacity of trimetal Mg/Ce/Mn oxide-modified diatomaceous earth[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(1): 1–16.
- [37] 刘咏, 刘娅, 任越琳, 等. 金属离子改性腐植酸钠吸附剂的制备及其除氟性能[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 942–950.
- LIU Y, LIU Y, REN Y L, et al. Synthesis and defluorination performance of humic acid sodium base adsorbent modified by metalion [J]. China Environmental Science, 2014, 34(4): 942–950.
- [38] 李德贵, 覃铭, 苏艳丽. 聚硅酸改性对活性氧化铝除氟性能的影响[J]. 应用化工, 2014(10): 1847–1849.
- LI D G, TAN M, SU Y L. Influence on fluoride removal performance of activated alumina modified with polysilicate [J]. Applied Chemical Industry, 2014(10): 1847–1849.
- [39] YOUSEFI M, ARAMI S M, TAKALLO H, et al. Modification of pumice with HCl and NaOH enhancing its fluoride adsorption capacity: Kinetic and isotherm studies [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2019, 25(6): 1508–1520.
- [40] GUAN X, ZHOU J, MA N, et al. Studies on modified conditions of biochar and the mechanism for fluoride removal [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(2): 440–447.
- [41] 李环, 周笑绿, 商菲. 含氟废水处理中粉煤灰改性条件研究[J]. 工业安全与环保, 2012, 38(11): 50–53.
- LI H, ZHOU X L, SHANG F. Research on modification conditions of fly ash in wastewater treatment containing fluorine [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2012, 38(11): 50–53.
- [42] WANG J, CHEN N, LI M, et al. Efficient removal of fluoride using polypyrrole-modified biochar derived from slow pyrolysis of pomelo peel: Sorption capacity and mechanism [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26: 1559–1572. DOI:

- 10.1007/s10924-017-1061-y.
- [43] ALOULOU H, GHORBEL A, ALOULOU W, et al. Removal of fluoride ions (F^-) from aqueous solutions using modified Turkish zeolite with quaternary ammonium [J]. Environmental technology, 2021, 42(9): 1353-1365.
- [44] MUKHERJEE S, HALDER G. A review on the sorptive elimination of fluoride from contaminated wastewater[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2018, 6(1): 1257-1270.
- [45] ISSABAYEVA G, WONG S H, PANG C Y, et al. Fluoride removal by low-cost palm shell activated carbon modified with prawn shell chitosan adsorbents [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2021: 1-10. DOI: 10.1007/s13762-021-03448-2.
- [46] WANG L, XIE Y, YANG J, et al. Insight into mechanisms of fluoride removal from contaminated groundwater using lanthanum-modified bone waste[J]. RSC advances, 2017, 7(85): 54291-54305.
- [47] 王恩伟, 卫军华, 陈红, 等. 改性生物质炭对水中氟离子的吸附研究[J]. 广东化工, 2022, 49(15): 64-67.
WANG E W, WEI J H, CHEN H, et al. Study on adsorption of fluoride ions in water by modified biochar [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(15): 64-67.
- [48] JIA C, FAN Y, JIANG R, et al. Preparation of La(III), Fe(III) modified zeolite molecular sieves for the removal of fluorine from water[J]. Water, 2022, 14(19): 2946.
- [49] CHEN F, LÜ F, LI H, et al. Evaluation of fluoride adsorption in solution by synthetic Al_2O_3/CeO_2 : A fixed-bed column study [J]. Water Environment Research, 2021, 93(11): 2559-2575.
- [50] MOHAN D, SHARMA R, SINGH V K, et al. Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: Equilibrium uptake and sorption dynamics modeling [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(2): 900-914.
- [51] WALLACE A R, SU C, CHOI Y K, et al. Removal of fluoride from water using a calcium-modified dairy manure-derived biochar [J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 146(12): 04020128.
- [52] RASHID U S, BEZBARUAH A N. Citric acid modified granular activated carbon for enhanced defluoridation[J]. Chemosphere, 2020, 252: 126639. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126639.
- [53] ABRI A, TAJBAKHSH M, SADEGHI A. Adsorption of fluoride on a chitosan-based magnetic nanocomposite: Equilibrium and kinetics studies[J]. Water Supply, 2019, 19(1): 40-51.
- [54] BASU H, SINGHAL R K, PIMPLE M V, et al. Synthesis and characterization of alumina impregnated alginate beads for fluoride removal from potable water[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224: 1-12. DOI:10.1007/s11270-013-1572-7.
- [55] 冯江涛, 张娟涛, 闫炫冶, 等. 钙镁离子改性 TiO_2 对水中氟离子的吸附行为[J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(11): 49-61.
FENG J T, ZHANG J T, YAN X Y, et al. Adsorption of fluoride ions in water by Ca^{2+} and Mg^{2+} modified TiO_2 [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, 56(11): 49-61.
- [56] MEDELLIN-CASTILLO N A, LEYVA-RAMOS R, PADILLA-ORTEGA E, et al. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4014-4021.
- [57] EKKI B, DHAKA R S, PATEL R K, et al. Fluoride removal in waters using ionic liquid-functionalized alumina as a novel adsorbent[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 151: 303-318. DOI:10.1016/j.jclepro.2017.03.061.
- [58] 徐雷, 马培根, 丁文明. 硫酸铁改性活性氧化铝除氟性能及机理探究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(6): 18-24.
XU L, MA P G, DING W M. Defluorination performance of activated alumina modified by ferric sulfate [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2017, 44(6): 18-24.
- [59] DÍAZ-FLORES P E, ARCIBAR-OROZCO J A, FLORES-ROJAS A I, et al. Synthesis of a chitosan-zeolite composite modified with La(III): Characterization and its application in the removal of fluoride from aqueous systems[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2021, 232(6): 235.
- [60] SAHU S, MALLIK L, PAHI S, et al. Facile synthesis of poly o-toluidine modified lanthanum phosphate nanocomposite as a superior adsorbent for selective fluoride removal: A mechanistic and kinetic study[J]. Chemosphere, 2020, 252: 126551. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126551.
- [61] 李轶, 张林生. 载铁 001×7 改性树脂的除氟性能与机理研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(6): 61-63, 105.
LI Y, ZHANG L S. Study on the properties and mechanism of carrying Fe 001×7 modified resin for fluoride removal [J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(6): 61-63, 105.
- [62] 蔡莉, 刘建, 王康乐. 改性亚氨基膦酸树脂的制备与除氟性能研究[J]. 应用化工, 2014, 43(1): 5-8.
CAI L, LIU J, WANG K L. Study on preparation of modified imino phosphonate acid resin and its performance of remove of fluorine[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(1): 5-8.
- [63] YANG B, SUN G, QUAN B, et al. An experimental study of fluoride removal from wastewater by Mn-Ti modified zeolite[J]. Water, 2021, 13(23): 3343.

(下转第 70 页)

- in Huangpu River by ozone-biological activated carbon and analysis of functional microbial communities [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
- [39] 杨宁, 许咏穗, 侯英娜, 等. 水厂臭氧-生物活性炭工艺对短链 PFCs 及 DOM 去除特性的中试[J]. 净水技术, 2024, 43(5): 80-91, 142.
- YANG N, XU Y S, HOU Y N, et al. Pilot test of O₃-BAC process for characteristics of short-chain PFCs and DOM removal in WTP[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(5): 80-91, 142.
- [40] 葛鑫燃, 林涛, 张雪. 太湖流域某水厂水源水至龙头水过程中全氟化合物(PFCs)变化规律及健康评估研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(4): 350-358.
- GE X R, LIN T, ZHANG X. Study on the variation and health assessment of perfluorinated compounds(PFCs) from source water to tap water of a waterworks in Taihu Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(4): 350-358.
- [41] 周浩, 孙敏. 净水厂中全氟化合物分布特征及 UV/SO₃²⁻ 的去除机理[J]. 中国给水排水, 2017, 33(19): 6-10, 15.
- ZHOU H, SUN M. Distribution of perfluorinated compounds in water supply plant and its reductive degradation by UV/SO₃²⁻ [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(19): 6-10, 15.
- [42] WANG X L, CHEN Z Y, WANG Y L, et al. A review on degradation of perfluorinated compounds based on ultraviolet advanced oxidation [J]. Environmental Pollution, 2021, 291: 118014. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118014.
- [43] CAO M H, WANG B B, YU H S, et al. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 1143-1146. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.030.
- [44] ZHI Y, ZHAO X, QIAN S, et al. Removing emerging perfluoroalkyl ether acids and fluorotelomer sulfonates from water by nanofiltration membranes: Insights into performance and underlying mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298: 121648. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121648.
- [45] LI M, SUN F Y, SHANG W T, et al. Removal mechanisms of perfluorinated compounds (PFCs) by nanofiltration: Roles of membrane-contaminant interactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126814. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126814.
- [46] MASTROPIETRO T F, BRUNO R, PARDO E, et al. Reverse osmosis and nanofiltration membranes for highly efficient PFASs removal: Overview, challenges and future perspectives [J]. Dalton Transactions, 2021, 50(16): 5398-5410.
- [47] FRANKE V, ULLBERG M, MCCLEAF P, et al. The price of really clean water: Combining nanofiltration with granular activated carbon and anion exchange resins for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water production[J]. ACS ES&T Water, 2021, 1(4): 782-795.
- [48] SAFULKO A, CATH T, LI F, et al. Rejection of perfluoroalkyl acids by nanofiltration and reverse osmosis in a high-recovery closed-circuit membrane filtration system [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326: 124867. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124867.
- [49] APPLEMAN T D, HIGGINS C P, QUIÑONES O, et al. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U. S. full-scale water treatment systems[J]. Water Research, 2014, 51: 246-255. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.067.
- [50] 滕玥. 加快推进氟化工行业新污染物治理[J]. 环境经济, 2023(17): 18-21.
- TENG Y. Accelerate the new pollutant treatment in the fluorine chemical industry [J]. Environmental Economy, 2023(17): 18-21.
- [51] 李嘉旭, 徐娇, 张建君, 等. 氟化工清洁生产评价指标体系的构建与探索[J]. 有机氟工业, 2023(4): 54-58.
- LI J X, XU J, ZHANG J J, et al. Add to favorite clean production evaluation index system for fluorine chemical industry [J]. Organo-Fluorine Industry, 2023(4): 54-58.

(上接第 37 页)

- [64] CHEN C H, GABBAI F P. Exploiting the strong hydrogen bond donor properties of aborinic acid functionality for fluoride anion recognition [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(2): 521-525.
- [65] 陈缙缙. 诱导结晶除氟方法及新型纳米除氟滤料的构筑与机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- CHEN Z Z. Construction and mechanism of induced crystallization method to remove fluoride and new nano filter materials for defluorination [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.