

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.17.008

羟基磷灰石吸附处理高氟水源水的效果及机制

黄媛媛^{1,2}, 杨清伟¹, 雷晓玲^{1,2}, 肖琴¹, 冉洪杰¹

(1. 重庆交通大学 河海学院, 重庆 400074; 2. 重庆市科学技术研究院, 重庆 401123)

摘要: 水中氟含量超标对人体健康和生态环境均会产生影响,为有效去除水源水中的氟化物,采用环境友好型的羟基磷灰石(HAP)作为吸附材料,探究HAP对氟化物的去除效能和机制。结果表明,在pH为3、HAP投加量为5.5 g/L、振荡20 min后静置沉淀10 min的条件下,对氟的去除效果最佳,去除率为94.61%,并且去除效果受 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的影响;另外,使用颗粒状的HAP填充吸附柱有较好的吸附效果,但吸附效果弱于粉状HAP。吸附热力学和动力学分析表明,HAP吸附 F^- 遵循Freundlich模型和拟二级动力学模型,属于吸热反应,过程以多层化学吸附为主,并且吸附速率并不只受颗粒内扩散的影响;结合Zeta电位、FT-IR表征和XPS分析,静电相互作用以及羟基与氟离子之间的离子交换是HAP吸附氟离子的主要作用机理。

关键词: 羟基磷灰石; 氟; 吸附; 吸附热力学; 吸附动力学

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)17-0049-08

Hydroxyapatite Adsorption Treatment of High Fluoride Source Water : Effect, Influencing Factors and Mechanism

HUANG Yuan-yuan^{1,2}, YANG Qing-wei¹, LEI Xiao-ling^{1,2}, XIAO Qin¹, RAN Hong-jie¹

(1. College of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Chongqing Academy of Science and Technology, Chongqing 401123, China)

Abstract: The excessive fluorine content in water has an impact on human health and the ecological environment. To effectively remove fluoride from the water source, the environmentally friendly hydroxyapatite (HAP) was employed as an adsorption material to investigate its efficiency and mechanism in fluoride removal. When the pH was 3, the dosage of HAP was 5.5 g/L, with shaking for 20 minutes and static sedimentation for 10 minutes, the removal rate of fluorine reached the maximum of 94.61%, and the removal efficiency was affected by CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^- . Additionally, the adsorption performance of the adsorption column packed with granular HAP was superior, yet it was less potent than that of powdered HAP. The adsorption thermodynamics and kinetics revealed that the adsorption of F^- by HAP conformed to the Freundlich model and the pseudo-second-order kinetic model, and was classified as an endothermic reaction. The process was dominated by multilayer chemisorption, and the adsorption rate was not merely influenced by intraparticle diffusion. The Zeta potential, FT-IR characterization, and XPS analysis indicated that electrostatic interaction and ion exchange between hydroxyl and fluoride ions

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2022TIAD-KPX0133); 重庆市科研机构绩效激励引导专项(cstc2021jxjl20013)

通信作者: 雷晓玲 E-mail: 1362002949@qq.com

constituted the main mechanisms of fluoride ions adsorption by HAP.

Key words: hydroxyapatite; fluorine; adsorption; adsorption thermodynamics; adsorption kinetics

氟是人体必需的微量元素之一,但过量摄入可损害牙齿、骨骼、内分泌及神经系统;同时,氟能使植物光合组织受损伤,出现叶尖坏死等现象^[1]。氟主要通过含氟岩石、化肥、工业颗粒以及煤燃烧排放等释放到水中^[2]。Li等人^[3]发现,奎屯河流域的地下水中氟含量超标。据世界卫生组织统计,有28个国家的饮用水中存在氟浓度超标问题,如印度、南非等国家的地下水中氟浓度超过25 mg/L^[4-5]。

目前,为有效降低水源水中的氟浓度,常采用的除氟方法包括电凝聚、离子交换、化学沉淀、膜过滤、植物修复和吸附等。其中吸附因其效果显著、操作简便和成本低而备受关注,氧化铝、活性炭、离子交换树脂、层状双氢氧化物等新型吸附材料可用于氟的吸附^[6-7]。但部分吸附材料存在吸附容量低和选择性差等问题,因此限制了它们的应用。羟基磷灰石(HAP)是一种磷酸钙矿物质,除了能够去除水中重金属和染料等污染物外,还因其具有高的氟吸附能力和选择性,被广泛用作除氟吸附剂^[8];此外其还具有高稳定性、生物相容性、低成本、可回收和无毒性等优点^[9]。

笔者采用HAP作为吸附材料,探究各因素对除氟的影响,并分析最优工艺条件,同时对粉状HAP进行人工造粒,以探究对除氟的影响,通过吸附热力学和动力学、Zeta电位、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和X射线光电子能谱(XPS)探讨HAP的除氟机制,旨在为去除水源水中的氟化物提供一定参考。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

实验试剂:羟基磷灰石、氟化钠、氢氧化钠、盐酸、碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠等均为分析纯,实验用水为自制超纯水。

实验仪器:恒温振荡器、离子色谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、XPS、Zeta电位分析仪和精密pH计。

1.2 HAP吸附除氟的影响因素实验

在HAP投加量影响实验中,配制3 mg/L的含氟水,并加入0.5~9 g/L的粉状HAP,恒温振荡器以

200 r/min振荡60 min后静沉40 min,再分别取样检测剩余氟浓度;在振荡和沉淀时间实验中,设置不同振荡时间(10~60 min),反应完成后取样检测,根据最佳振荡时间沉淀0~80 min,再次取样检测剩余氟浓度;在pH影响实验中,调节溶液pH为3~11,振荡20 min并沉淀10 min后,分别取样检测剩余氟浓度,同时采用Zeta电位分析仪检测不同pH下的Zeta电位;在模拟实际水体实验中,加入0~300 mg/L不同浓度梯度的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 进行反应,振荡20 min并沉淀10 min后,分别取样检测剩余氟浓度;在HAP颗粒吸附柱实验中,选用滴定管作为吸附柱,HAP颗粒填充高度为30 cm,进水水头保持为5 cm,原水从上往下通过吸附柱,经吸附后取样检测剩余氟浓度。

1.3 氟浓度检测方法

采用离子色谱法检测氟浓度,检测前用0.45 μm 微孔滤膜过滤水样,过滤后放入样品瓶中进行检测。离子色谱仪条件:泵流速为1 mL/min,柱温为30 $^{\circ}\text{C}$,电流为75 mA。

2 结果与讨论

2.1 HAP除氟影响因素分析

2.1.1 HAP投加量对除氟效果的影响

HAP投加量对除氟效果的影响如图1所示。可以看出,当HAP投加量为0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、5、5.5、6、7、8、9 g/L时,随着HAP投量的增加,对氟的去除率逐渐增大。在HAP投加量为9 g/L的条件下,对氟的去除率达到最大;但当投加量从5 g/L增至6 g/L时,水中剩余氟浓度从1.0 mg/L仅降至0.84 mg/L,提高效果并不显著;同时对比振荡和沉淀的去除率,部分静置沉淀后出现氟浓度上升的情况。当增大HAP投加量后,吸附剂的表面积和位点数量增加,提高了对氟的去除率。但持续增加HAP投量后,由于水中氟的初始浓度一定,导致部分HAP未被完全利用,同时水体中的吸附剂会出现团聚现象,阻挡 F^- 向吸附剂表面扩散^[10],故对氟的去除率提升不明显。另外,吸附是动态平衡过程,并且HAP表面的活性位点有限,当活性位点完全被占

据时,剩余 F^- 难以再被吸附,同时吸附的 F^- 也会再次解吸,因此在静置沉淀后,存在部分氟浓度上升的情况。综合分析可知,当HAP投加量为 5.5 g/L 时即可满足饮用水含氟标准要求,因此以该投加量开展后续实验。

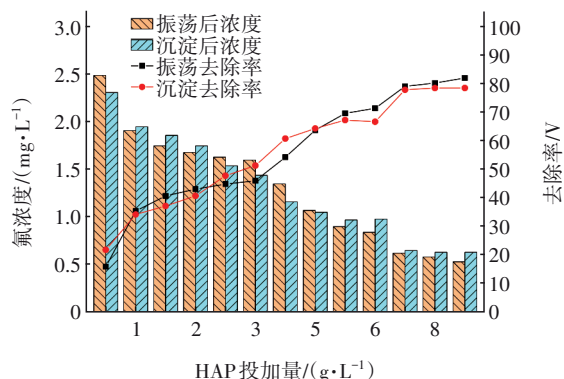


图1 HAP投加量对除氟效果的影响

Fig.1 Effect of HAP dosage on fluoride removal

2.1.2 振荡和沉淀时间对除氟效果的影响

振荡和沉淀时间对除氟效果的影响见图2。

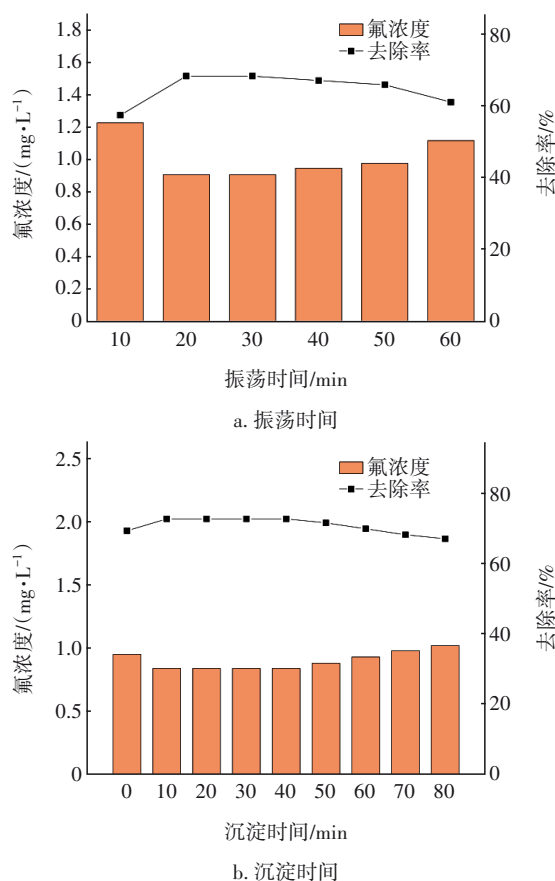


图2 振荡和沉淀时间对除氟效果的影响

Fig.2 Effect of oscillation and sedimentation time on fluoride removal

由图2可知,随着接触时间的增加,振荡和沉淀使HAP除氟效果呈先增强后减弱的趋势,在振荡20 min和沉淀10 min时,对氟的去除率最高,两者去除率均超过65%。在振荡前20 min内,水中氟浓度较高,同时振荡使HAP与 F^- 充分接触,HAP的表面位点可迅速被 F^- 占据,随后在一定时间内即可达到暂时的平衡,但随着时间的延长,原本已经被吸附或与羟基发生置换作用的 F^- 可能发生脱附,导致水中氟浓度再次上升;一般进入HAP晶格后生成的氟磷灰石相不易发生脱附,但根据实验结果,该粉状HAP除氟机理不完全是吸附或者离子交换作用,可能还存在共沉淀作用等。在静置沉淀前10 min内,HAP仍在吸附 F^- ,但吸附效率逐渐减缓,静置10 min后,HAP的表面吸附活性位点基本被 F^- 占据,此时吸附达到平衡,但随着时间的增加,吸附在表面的 F^- 逐渐向HAP内部转移,此过程中可能导致 F^- 的释放,进而影响氟的去除效果,故静置时间不宜过长。

2.1.3 pH对除氟效果的影响

pH对除氟效果的影响如图3所示。可知,随着pH的增加,对氟的去除率逐渐下降,当pH为3时,去除效果最佳,去除率为94.61%。

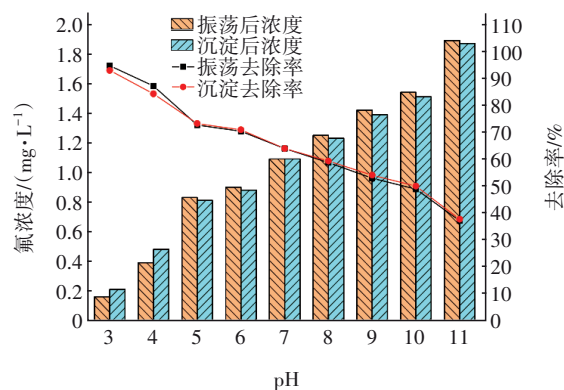


图3 pH对除氟效果的影响

Fig.3 Effect of pH on fluoride removal

由于溶液pH可以改变吸附剂的表面电性,结合图4可知,随着pH的增加,Zeta电位和氟去除率均呈现下降的趋势。当 $pH \leq 6$ 时,Zeta电位值大于0,表明HAP表面带有正电荷,与 F^- 的静电吸引作用加强^[11],去除率较高,并且在酸性条件下,形成的HAP悬浮体相对分子质量较大,聚沉性较好,因此沉淀速度更快。当pH为7~9时,Zeta电位接近于0,HAP表面电荷相对中性,因此降低了对氟的去除效

果。但当 $\text{pH} \geq 10$ 时,Zeta电位小于0,HAP表面带有负电荷,与 F^- 之间会产生微弱的排斥作用,并且随着 pH 的增加,静电排斥力增大,有利于胶体粒子的迁移,因此沉淀速度较慢。另外水中存在较多的 OH^- 与 F^- 发生竞争反应,故对氟的去除效果显著下降。张瑞玲等^[12]和Yadav等^[13]利用花生壳、小麦秆和木屑去除水中 F^- 的研究发现,最佳 pH 条件为酸性。因此,酸性条件下对氟的去除率高于碱性条件,并且HAP除氟还存在静电吸引作用。

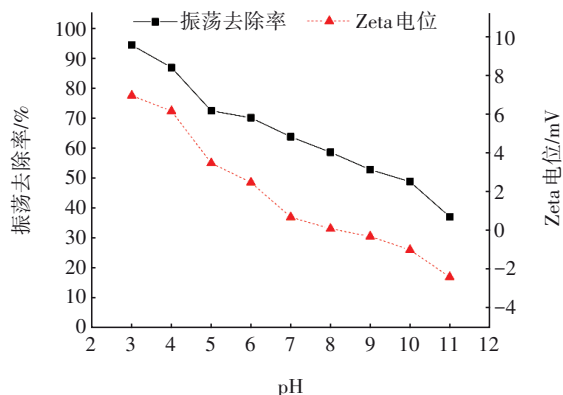
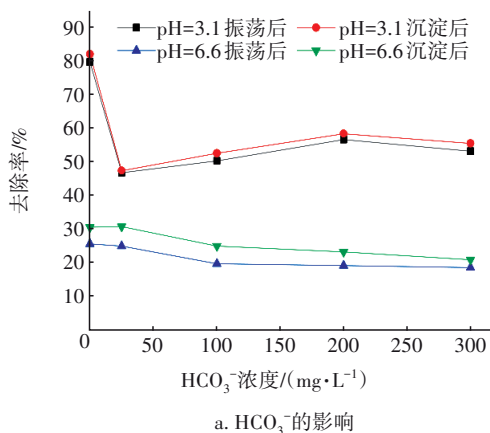


图4 不同 pH 条件下HAP对 F^- 的吸附效果及其表面Zeta电位

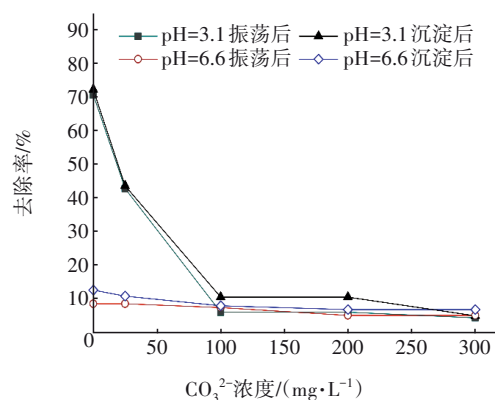
Fig.4 Adsorption effect of HAP on F^- and its surface Zeta potential under different pH conditions

2.1.4 模拟实际水体对除氟效果的影响

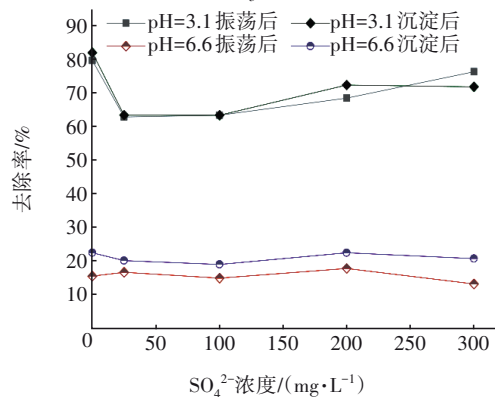
实际水体中存在 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等常见阴离子,在一定程度上会影响除氟效果,并且 pH 对HAP除氟效果影响较大,因此在 pH 为3.1和不调节 pH (6.6)时进行模拟。图5为在不同阴离子存在时HAP的除氟效果。可知,4种阴离子的存在均会对除氟产生抑制作用, CO_3^{2-} 浓度在 100 mg/L 以上时抑制作用最明显。由于吸附剂表面的吸附位点有限,投加的阴离子会与 F^- 产生竞争吸附,占据一定的吸附位点^[14],因此导致溶液中氟去除率下降。



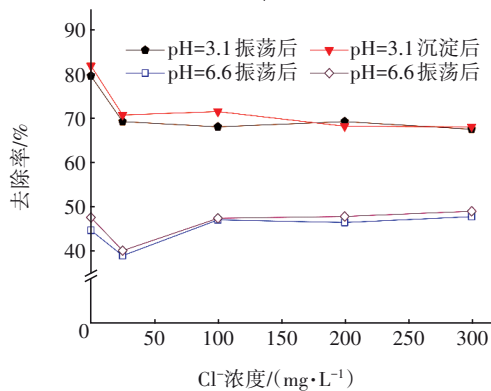
a. HCO_3^- 的影响



b. CO_3^{2-} 的影响



c. SO_4^{2-} 的影响



d. Cl^- 的影响

图5 在不同阴离子存在时HAP的除氟效果

Fig.5 Effect of fluoride removal by HAP in the presence of different concentrations of anions

随着阴离子浓度的增加,对 F^- 和阴离子的吸附达到饱和,氟去除率趋于稳定。 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 在酸性条件下对于HAP除氟效果的抑制作用更加明显,主要因为 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 在水中发生反应,产生的 OH^- 导致溶液 pH 上升,不利于HAP对氟的吸附;另外,由于 HCO_3^- 会自分解产生 H^+ ,故抑制作用弱于 CO_3^{2-} 。结合实验结果可知, Cl^- 和 SO_4^{2-} 对氟的去除会产生影响,但抑制效果不如 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ^[15]。因

此,4种阴离子对除氟效果的抑制作用排序为 $\text{CO}_3^{2-}>\text{HCO}_3^->\text{SO}_4^{2-}>\text{Cl}^-$ 。

2.1.5 HAP颗粒吸附柱对除氟效果的影响

采用人工造粒以探究颗粒HAP对氟化物的吸附效果和再生情况。由于HAP粉末较细、质量较轻,因此采用人工造粒,粒径按0.45~2 mm和大于2 mm进行分类,如图6所示。

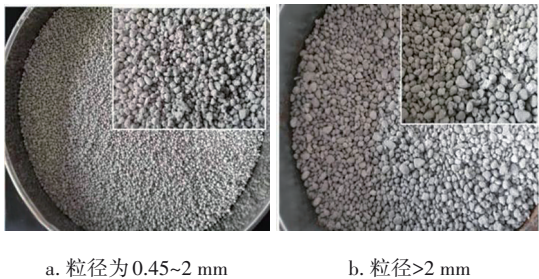


图6 不同粒径的HAP颗粒

Fig.6 HAP granules with different particle sizes

实验结果表明,经不同粒径颗粒HAP处理后出水氟浓度均在1.0 mg/L以下,满足国家饮用水卫生标准,尽管对水中F⁻的吸附效果弱于粉状HAP,但能更快地将水与吸附剂分离。另外,该吸附柱出水流速为93.75 mL/h,吸附不久后出水流速减慢,如图7所示。因吸附柱需保持5 cm的水头,上部颗粒HAP由于长时间的浸润导致分散,并且下部颗粒在水流的作用下导致部分分散,将颗粒间的空隙堵塞导致出水缓慢,同时出水中会带有少量的HAP粉末。通过以上分析可知,颗粒HAP吸附柱能较好地降低氟浓度,但由于人造HAP颗粒凝聚性差,再生使用将受到影响。

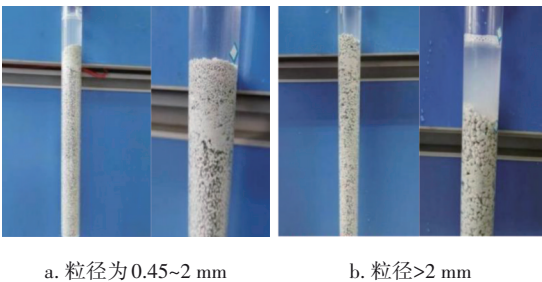


图7 不同粒径HAP吸附柱进水后颗粒的变化

Fig.7 Change of HAP particles in different particle size adsorption columns after water intake

2.2 HAP吸附除氟机制

2.2.1 吸附热力学分析

当pH为6.72、氟浓度为2~6 mg/L时,在20、30和40℃条件下进行吸附除氟实验,吸附量 q_e 和氟平

衡浓度 C_e 的关系如图8所示。可知,随着温度的升高,吸附量逐渐增加,HAP表面活性基团与F⁻之间有效碰撞的机会增加,增强了HAP对F⁻的吸附作用,因此HAP吸附F⁻属于吸热反应。

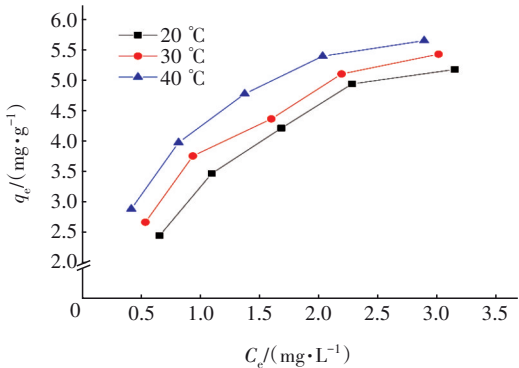


图8 不同温度下HAP的等温吸附曲线

Fig.8 Isotherm adsorption curve of HAP at different temperatures

采用Langmuir和Freundlich模型进行数据拟合,表1为不同温度下两种吸附模型参数。可以看出, Freundlich模型拟合线性相关系数 R^2 最高为0.999,优于Langmuir模型。表明Freundlich模型能更好地描述HAP对F⁻的吸附行为,同时也证明HAP对F⁻是多层吸附过程。此外,1/n的最大值为0.148,小于0.5,表明该吸附反应容易发生。因此该材料可能具有非均相表面、吸附位点分布不均匀和多层吸附等特性。

表1 不同温度下Langmuir和Freundlich吸附模型参数

Tab.1 Langmuir and Freundlich adsorption model parameters at different temperatures

项 目		20℃	30℃	40℃
Langmuir 模型	最大吸附量 $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2.069	2.476	2.862
	吸附常数 $K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.417	0.314	0.247
	R^2	0.957	0.963	0.963
Freundlich 模型	1/n	0.136	0.144	0.148
	吸附常数 $K_F/(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	1.184	1.129	1.086
	R^2	0.991	0.995	0.999

2.2.2 吸附动力学分析

采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型进行吸附动力学分析,HAP对F⁻的不同吸附动力学模型拟合情况见表2。可知,在两种pH条件下,拟二级动力学模型的 R^2 为0.999,均大于拟一级动力学模型和颗粒内扩散模型,表明拟二级动力学模型能更准确地描述HAP吸附F⁻的动

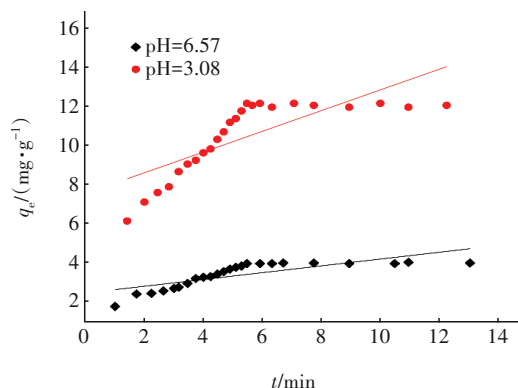
力学过程。另外, Nie等人^[16]制备了Al-HAP并进行吸附除氟实验, 结果表明吸附过程也遵循拟二级动力学模型, 与本实验结果一致。因此, 该吸附过程为化学吸附, 利用吸附剂和吸附质之间交换或共享电子作用^[17]。

表2 HAP对F⁻的吸附动力学模型拟合情况

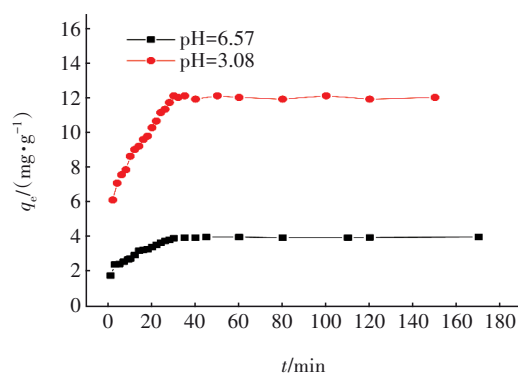
Tab.2 Fitting of adsorption kinetic model of F⁻ by HAP

模型	pH	拟合方程	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
拟一级动力学模型	6.57	$y = -0.023x - 0.067$	0.86	0.546
	3.08	$y = -0.017x + 0.069$	1.17	0.179
拟二级动力学模型	6.57	$y = 0.245x + 0.744$	4.08	0.999
	3.08	$y = 0.081x + 0.242$	12.35	0.999
颗粒内扩散模型	6.57	$y = 0.174x + 2.433$		0.620
	3.08	$y = 0.530x + 7.532$		0.601

在吸附反应中, 颗粒内扩散方程可以判断颗粒内扩散是否为控制吸附速度的主要步骤。图9为颗粒内扩散模型拟合结果。从图9(a)可以看出, 拟合曲线未过原点且截距C不等于0, 表明HAP的吸附速率并不只受颗粒内扩散的影响。另外, 根据图9(b)可以看出, 该HAP的吸附过程呈现两级线性关系, 在pH分别为3.08和6.57条件下, 30 min前内扩散速率常数分别为1.438和0.460 mg/(g·min^{1/2}), 边界层厚度分别为2.87和1.371 mg/g, 此时内扩散速度较大, 边界层厚度较小, F⁻易发生内扩散, 有利于吸附除氟; 30 min后颗粒内扩散速率常数骤降, 分别为0.002和0.004 mg/(g·min^{1/2}), 且边界层厚度分别扩大到3.961和3.924 mg/g, 这是由于大量的F⁻被HAP吸附后使得颗粒孔径变小, 边界层厚度增加, 导致吸附速率减小, 吸附基本达到平衡, 与实验结果一致。



a. 整体线性拟合



b. 分段线性拟合

图9 颗粒内扩散模型拟合结果

Fig.9 Fitting results of diffusion model in particle

2.2.3 机理分析

通常HAP与水中氟化物的反应形式主要有两种, 其一是双分解作用, 即Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂与F⁻反应形成CaF₂和PO₄³⁻; 另外一种为通过置换作用形成Ca₁₀(PO₄)₆F₂或Ca₁₀(PO₄)₆FOH。为探究HAP除氟机理, 采用FT-IR和XPS进行表征。HAP在不同条件时的FT-IR如图10所示。可知, 在波数1 093 cm⁻¹处为PO₄³⁻的峰, 566和604 cm⁻¹处为PO₄³⁻的弯曲振动峰, 964和1 048 cm⁻¹处为PO₄³⁻的ν₁和ν₃振动峰^[18], 1 453和1 418 cm⁻¹处为PO₄³⁻的振动峰; 在632和3 571 cm⁻¹处出现了羟基振动峰。因对吸附饱和的样品进行了干燥处理, 故在3 441和1 639 cm⁻¹处无红外宽峰。吸附后, 632和3 571 cm⁻¹处的羟基振动峰有所下降, 表明HAP的羟基基团与F⁻发生了离子交换作用。

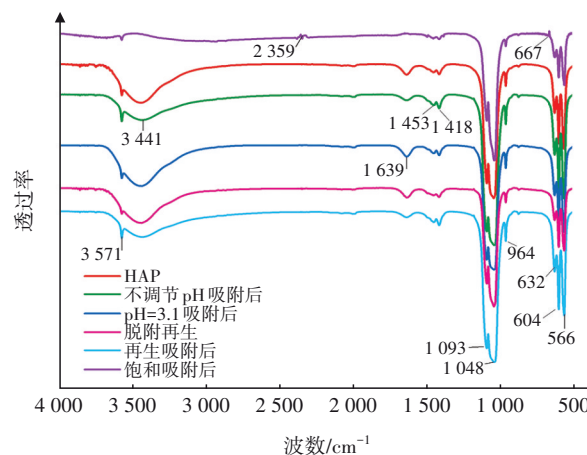


图10 HAP在不同条件时的FT-IR

Fig.10 FT-IR of HAP at different conditions

图11为HAP吸附氟离子前后XPS图谱。从图11(a)和(b)可知, 样品表面出现了F 1s特征峰, 说明

F与HAP之间有较紧密的结合。为定量分析各元素在界面处的电子状态,结合HAP中C 1s精细谱拟合图进行分析,从图11(c)和(d)可知,C 1s图谱由4个峰拟合组成,其中O—C=O键吸附前后的结合能降低,表明O—C=O键对HAP吸附氟离子起到了作用^[19]。

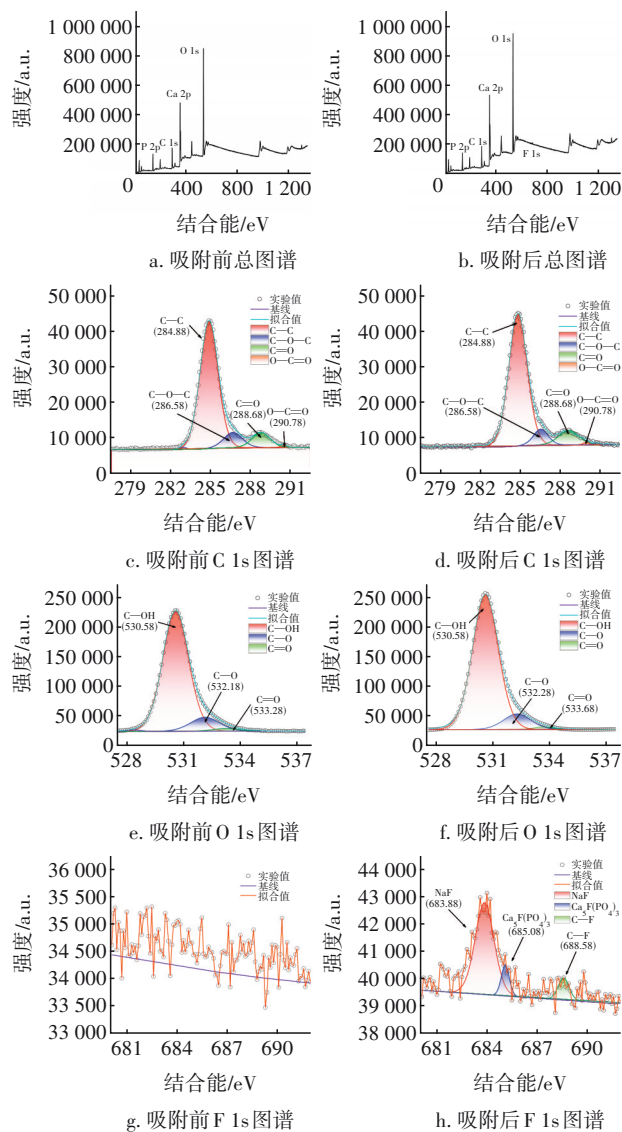


图11 HAP吸附氟离子前后XPS图谱

Fig.11 XPS spectra of HAP before and after fluoride ion adsorption

由图11(e)和(f)可知,O 1s图谱由3个峰拟合组成。其中C—O键和C=O键的结合能增加,主要是因为吸附剂表面未成键的氧原子与F⁻之间形成配位键,使得氧原子的电子云密度降低,从而导致结合能升高^[20]。另外,官能团向结合能高处移动,表明HAP在吸附F⁻时发生了电子转移,因此有新的

化学态转变。在图11(g)和(h)所示的F 1s精细谱拟合图中,吸附后图谱出现3个峰,最明显的主峰位于683.88 eV处,是由NaF引起的。结合FT-IR和XPS分析可知,羟基和F⁻的交换是HAP材料吸附氟离子的机理之一。

3 结论

在pH为3、振荡20 min后静置沉淀10 min的条件下,投加5.5 g/L的HAP对氟的去除率达到90%以上。并且HAP适用于酸性条件下对F⁻的吸附。在模拟实际水体中,阴离子对HAP吸附抑制的影响依次为CO₃²⁻>HCO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻。人造HAP颗粒吸附柱对水中F⁻的去除效果能满足国家饮用水标准,但由于其颗粒凝聚性差,导致再生使用受到影响。根据吸附热力学和动力学分析可知,HAP对F⁻的吸附符合Freundlich模型和拟二级动力学模型,因此该吸附属于吸热反应,材料具有非均相表面和吸附位点分布不均、过程以多层化学吸附为主。同时采用Zeta电位、FT-IR和XPS分析可知,HAP主要通过静电吸引作用和羟基基团与F⁻发生离子交换以达到去除水中氟化物的目的。

参考文献:

- [1] 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,2012,41(4):152-155,159. LEI Shaomin, GUO Zhenhua. Hazards of fluoride pollution and technical research progress of treating fluoride-containing wastewater [J]. Metal Mine, 2012, 41(4):152-155,159(in Chinese).
- [2] VITHANAGE M, BHATTACHARYA P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluorination [J]. Environmental Chemistry Letters, 2015, 13: 131-147.
- [3] LI Q, TAO H F, AIHEMAITIA M, et al. Spatial distribution characteristics and enrichment factors of high-fluorine groundwater in the Kuitun River basin of Xinjiang Uygur Autonomous Region in China [J]. Desalination and Water Treatment, 2021, 223: 208-217.
- [4] FALLAHZADEH R A, MIRI M, TAGHAVI M, et al. Spatial variation and probabilistic risk assessment of exposure to fluoride in drinking water [J]. Food and Chemical Toxicology, 2018,113:314-321.
- [5] HE Y X, ZHANG L M, AN X, et al. Enhanced fluoride

- removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 184–198.
- [6] DAR F A, KURELLA S. Recent advances in adsorption techniques for fluoride removal: an overview [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2023, 23: 101017.
- [7] HE J Y, YANG Y, WU Z J, *et al.* Review of fluoride removal from water environment by adsorption [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104516.
- [8] RATHNAYAKE A, HETTITHANTHRIO, SANDANAYAKE S, *et al.* Essence of hydroxyapatite in defluoridation of drinking water: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 311: 119882.
- [9] HE J Y, ZHANG K S, WU S B, *et al.* Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303: 119–130.
- [10] 马志强, 胥思勤, 姬江浩, 等. 改性水稻生物炭对水体中Sb(Ⅲ)的吸附[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(6): 2706–2716.
- MA Zhiqiang, XU Siqin, JI Jianghao, *et al.* Adsorption of Sb(Ⅲ) in water by modified rice straw biochar[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(6): 2706–2716 (in Chinese).
- [11] WANG Y, CHEN N P, WEI W, *et al.* Enhanced adsorption of fluoride from aqueous solution onto nanosized hydroxyapatite by low-molecular-weight organic acids [J]. *Desalination*, 2011, 276 (1/3): 161–168.
- [12] 张瑞玲, 李德生, 秦松岩, 等. 新型生物质炭吸附剂对地下水中氟的去除作用[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(10): 159–164.
- ZHANG Ruiling, LI Desheng, QIN Songyan, *et al.* Removal of fluoride from groundwater using new biochar adsorbents [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(10): 159–164 (in Chinese).
- [13] YADAV A K, ABBASSI R, GUPTA A, *et al.* Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane [J]. *Ecological Engineering*, 2013, 52: 211–218.
- [14] 陈连军, 陈劲松. 载镧天然沸石对水体中F⁻的去除性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(4): 38–46.
- CHEN Lianjun, CHEN Jinsong. Study on the removal performance of lanthanum-loaded natural zeolite for F⁻ in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(4): 38–46 (in Chinese).
- [15] 朱殿梅, 邵波霖, 钟可意, 等. 镧改性钢渣对水中氟离子的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(4): 1167–1176.
- ZHU Dianmei, SHAO Bolin, ZHONG Keyi, *et al.* Adsorption performance of lanthanum-modified steel slag towards fluoride ion in water [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(4): 1167–1176 (in Chinese).
- [16] NIE Y L, HU C, KONG C P. Enhanced fluoride adsorption using Al(Ⅲ) modified calcium hydroxyapatite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233/234: 194–199.
- [17] ZHANG K S, WU S B, HE J Y, *et al.* Development of a nanosphere adsorbent for the removal of fluoride from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 475: 17–25.
- [18] 薛才宝. 改性纳米羟基磷灰石的生物活性及吸附功能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2016.
- XUE Caibao. Research on Bioactivity and Adsorption Function of Modified Nano-hydroxyapatite[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2016 (in Chinese).
- [19] 陈红. 活化苜蓿生物炭对三种酚类有机污染物吸附效果研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- CHEN Hong. Study on Adsorption Effect of Activated Alfalfa Biochar of Three Phenolic Organic Pollutants [D]. Changchun: Jilin University, 2019 (in Chinese).
- [20] 王文翔. 壳聚糖改性生物炭的制备及其对镉的吸附性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2022.
- WANG Wenxiang. Preparation of Chitosan Modified Biochar and Its Adsorption Performance for Cd(Ⅱ) [D]. Xi'an: Chang'an University, 2022 (in Chinese).

作者简介: 黄媛媛(1986–), 女, 重庆人, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为水处理新技术、生态水利工程、碳减排与碳交易等。

E-mail: 1758513020@qq.com

收稿日期: 2023-09-13

修回日期: 2023-12-12

(编辑: 任莹莹)