

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.23.018

Ca-Fe-La三元金属氧化物颗粒的除氟性能

汪爱河^{1,2}, 池年平^{1,2}, 盛建武^{1,2}, 张伟^{1,2}, 舒金锴², 王存佩²,
廖子源²

(1. 湖南省村镇饮用水水质安全保障工程技术研究中心, 湖南 益阳 413000; 2. 湖南城市
学院 市政与测绘工程学院, 湖南 益阳 413000)

摘要: 针对粉末三元金属氧化物处理含氟废水难分离的问题,以聚乙烯醇-海藻酸钠(PVA-SA)为包埋剂,将粉末Ca-Fe-La三元金属氧化物制备成颗粒除氟材料(PVA-SA-CCFL),分析PVA-SA-CCFL对模拟废水中氟离子的吸附性能,并采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和X射线光电子能谱仪(XPS)对吸附前后的形貌进行表征,探讨其吸附机制。结果表明,溶液初始pH对PVA-SA-CCFL的除氟效果影响较小,在pH为2~8时均有较高的吸附率。共存阴离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对除氟效果影响较大,而 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 的影响较小。PVA-SA-CCFL对氟的吸附符合准二级动力学方程以及Langmuir和Freundlich吸附等温模型;升温有利于吸附,在323 K条件下,PVA-SA-CCFL的最大理论吸附容量为46.66 mg/g。氟离子主要通过静电作用和羟基交换作用被去除。经过4轮循环再生后,PVA-SA-CCFL对氟仍然有78.16%的吸附率。

关键词: 三元金属复合氧化物; 氟离子; 吸附; 去除机制

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)23-0118-06

Defluoridation Capability of Granular Ca-Fe-La Ternary Metal Oxide Composites

WANG Ai-he^{1,2}, CHI Nian-ping^{1,2}, SHENG Jian-wu^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2},
SHU Jin-kai², WANG Cun-pei², LIAO Zi-yuan²

(1. Hunan Provincial Village Drinking Water Quality Safety Engineering Technology Research Center, Yiyang 413000, China; 2. School of Municipal and Mapping Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: A granular fluoride removal material (PVA-SA-CCFL) was synthesized by immobilizing powder Ca-Fe-La ternary metal oxide composites using polyvinyl alcohol and sodium alginate as embedding agents, so as to address the challenge of poor separation associated with powdered ternary metal oxides in the treatment of fluoride-containing wastewater. The adsorption performance of the PVA-SA-CCFL toward fluoride ions was systematically evaluated using simulated wastewater. The morphological and structural characteristics of the adsorbent before and after adsorption were comprehensively analyzed using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), based on which the potential

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52370074); 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ50152); 湖南省教育厅科学研究重点项目(20A089)

adsorption mechanism was proposed and discussed. The initial pH of the solution exerted a relatively minor influence on the defluoridation performance of PVA-SA-CCFL, which maintained a high adsorption efficiency across a pH range of 2 to 8. The presence of coexisting anions, particularly PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , and NO_3^- , significantly affected the material's fluoride removal efficiency, whereas HCO_3^- and CO_3^{2-} exhibited a comparatively minor influence. The experimental data exhibited a high degree of consistency with the results derived from the pseudo-second-order kinetic model, the Langmuir and the Freundlich adsorption isotherm models. Temperature elevation promoted the adsorption process. At 323 K, the maximum theoretical adsorption capacity of PVA-SA-CCFL reached 46.66 mg/g. Fluoride ions were primarily removed via electrostatic interactions and hydroxyl group exchange. After four cycles of regeneration, PAV-SA-CCFL maintained a fluoride adsorption efficiency of 78.16%.

Key words: ternary metal oxide composite; fluoride ion; adsorption; removal mechanism

含氟废水主要来源于半导体工业和冶金工业, 其是影响水环境安全的因素之一^[1]。世界卫生组织推荐的饮用水含氟量上限为 1.5 mg/L^[2], 我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定氟化物不超过 1.0 mg/L。含氟工业废水的深度处理方法主要包括混凝沉淀法^[3]、电絮凝法^[4]、离子交换法^[5]和吸附法^[6]。传统混凝沉淀法除氟效率低且仅限于处理低浓度含氟废水^[7], 电絮凝法电耗较大且对技术和水质的要求高^[8], 离子交换法在处理废水时对水质要求高且处理量小^[9]。吸附法除氟因具有工艺流程及设备简单、处理成本低廉、出水水质稳定等优点而被广泛应用。常用的吸附剂包括活性氧化铝及其改性材料^[10]、铁磁氧化物^[11]、碳材料^[12]、天然材料^[13]等。天然除氟材料存在吸附容量低和再生困难等缺陷。金属复合氧化物具有较高的吸附速率和吸附容量, 且吸附剂金属无溶出或少量溶出等优点^[14]。近年来发现, 稀土金属复合材料^[15](如镧、铈等)的特殊结构可以提高对氟的吸附能力, 而以适量配比与常见金属结合可减少稀土材料用量。但此类吸附剂大多为粉末, 由于其尺寸非常小, 在处理后难以与废水分离。Swain 等^[16]最先报道了采用滴球法制备海藻酸钠(SA)包埋 Fe(III)-Zr(IV)金属复合氧化物颗粒吸附剂, 并研究了其除氟效果, 结果表明经过 7 轮吸附-解吸循环后, 仍然可保持 62% 的吸附率。据报道^[17], 海藻酸钠与聚乙烯醇(PVA)能与粉末吸附剂进行交联, 从而形成表面有微孔的复合结构, 既能通过微孔吸附氟, 也易于与废水分离。Zhao 等^[18]采用聚乙烯醇黏结挤压法制备 Fe-Al-Ce 复合氧化物(GFAC), 结果表明 GFAC 颗粒除

氟能力为 40.98 mg/g, 明显优于金属复合氧化物粉末吸附剂。因此, 通过以海藻酸钠、聚乙烯醇等高分子有机物为包埋剂, 制备 Ca-Fe-La 三元金属复合氧化物颗粒(PVA-SA-CCFL), 有望实现吸附剂与废水的有效分离, 且不影响后续操作。

笔者选用聚乙烯醇-海藻酸钠为包埋剂、硼酸-无水氯化钙为交联剂, 选择对氟吸附性能较好的 Ca-Fe-La 三元金属氧化物作为吸附材料, 采用滴球法制备聚乙烯醇-海藻酸钠包埋颗粒吸附剂。采用静态实验分析初始 pH 及共存阴离子等因素对聚乙烯醇-海藻酸钠包埋的 Ca-Fe-La 三元金属复合氧化物的除氟性能, 并采用吸附等温线模型和吸附动力学模型对实验数据进行拟合, 探讨其除氟机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验试剂包括氯化钙、六水三氯化铁、氯化镧、氢氧化钠、碳酸钠、聚乙烯醇、海藻酸钠、硼酸、氯化钠、二水合柠檬酸钠、冰乙酸、硝酸钠、无水硫酸钠、十二水磷酸钠、碳酸氢钠, 以上试剂均为分析纯。

1.2 吸附剂的制备

三元金属复合氧化物制备: 按照钙: 铁: 镧(物质的量之比)为 8: 1: 1 准确称取 88.8 g 的 CaCl_2 、27.03 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、24.53 g 的氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)制备成 300 mL 盐溶液。称取 80 g 的 NaOH 和 21.2 g 的 Na_2CO_3 制备成 300 mL 碱溶液。用蠕动泵将盐溶液和碱溶液同时滴加到装有 400 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 控制溶液 pH 为 9~10, 水浴温度为 60 °C, 不断搅拌, 滴加结束后继续搅拌, 陈化 18 h 后水洗至中性, 置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h。放入马福

炉中,并以200℃煅烧5 h,煅烧后研磨成细粉。

三元金属复合氧化物颗粒制备:制备A液,按照7.5%:1%:8%(质量分数比)准确称取聚乙烯醇、海藻酸钠和粉末吸附剂放入烧杯中,以90℃水浴加热并搅拌溶液至棕色黏液状。制备B液,配制饱和硼酸溶液,再配制含量为10%的CaCl₂溶液并混合均匀,用注射泵将冷却后的黏稠状A液均匀滴入B液中。在硼酸溶液中浸泡24 h后将颗粒取出,用超纯水多次冲洗,放入烘箱中以60℃干燥12 h,制成颗粒吸附材料,记为PVA-SA-CCFL。

1.3 吸附实验

初始pH对除氟的影响:将0.5 g PVA-SA-CCFL投加至100 mL具有40 mg/L含氟溶液的聚乙烯瓶中,分别用0.1 mol/L的盐酸和0.1 mol/L的氢氧化钠调节溶液pH分别为2、4、6、8、10、12,然后放置在空气浴振荡器中,设置振荡器温度为313 K、振荡频率为120 r/min、振荡时间为24 h。振荡24 h后取上清液测定氟离子浓度。

共存离子对除氟的影响:称取0.5 g的PVA-SA-CCFL投加至100 mL具有40 mg/L含氟溶液和共存阴离子(HCO₃⁻、CO₃²⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻)的聚乙烯瓶中,置于空气浴振荡器内,设置振荡器温度为313 K、振荡频率为120 r/min、初始pH为6、振荡时间为24 h。振荡24 h后取上清液测定氟离子浓度。

吸附动力学:称取2.5 g的PVA-SA-CCFL投加至具有500 mL含氟溶液的聚乙烯杯中,分别用0.1 mol/L的盐酸和0.1 mol/L的氢氧化钠调节溶液pH为6,然后放置在水浴锅中进行磁力搅拌,设置水浴温度为313 K。每隔一定时间取上清液,并测定氟离子浓度。

吸附等温线:称取0.5 g的PVA-SA-CCFL投加至100 mL具有氟溶液的聚乙烯瓶中,分别用0.1 mol/L的盐酸和0.1 mol/L的氢氧化钠调节溶液pH为6,设置初始氟浓度分别为20、40、60、80、100、120、140、160、200、240、360 mg/L,然后放置在空气浴振荡器中,设置振荡器温度分别为303、313、323 K,振荡频率为120 r/min、振荡时间为24 h。振荡24 h后取上清液测定氟离子浓度。

PVA-SA-CCFL再生实验:称取0.5 g的PVA-SA-CCFL投加至100 mL具有40 mg/L含氟溶液的聚乙烯瓶中,分别用0.1 mol/L的盐酸和0.1 mol/L的氢氧化钠调节溶液pH为6,置于空气浴振荡器

中,设置振荡器温度为313 K、振荡频率为120 r/min、振荡时间为24 h。振荡24 h后取上清液测定氟离子浓度。倒掉上清液并用NaOH在同样实验条件下振荡12 h进行解吸,如此解吸-吸附循环4次。

1.4 测试仪器与方法

采用扫描电子显微镜(SEM)表征样品形貌;采用X射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面进行元素分析;将除氟吸附剂烘干后,按照质量比为1:100加入溴化钾并压制成薄片,采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定样品。采用氟离子选择电极法测定溶液中氟离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 初始pH的影响

溶液初始pH对PVA-SA-CCFL除氟性能有一定影响,在初始pH为2~8时,PVA-SA-CCFL对氟的吸附容量基本保持在6.85~7.82 mg/g;当初始pH为10时,吸附容量降至5.93 mg/g。可见,在初始pH为2~8时,PVA-SA-CCFL能够保持良好的除氟效果,但初始pH过高则不利于PVA-SA-CCFL除氟。这主要是因为较高pH条件下,溶液中存在大量的OH⁻,一方面其与PVA-SA-CCFL表面的正电荷产生静电作用,另一方面也能与氟离子竞争吸附位点,导致吸附效果下降。吸附反应后溶液pH均有不同程度的提高,分别为6.22(初始pH为2)、10.83(初始pH为4)、10.63(初始pH为6)、10.69(初始pH为8)、10.69(初始pH为10)、11.85(初始pH为12)。当初始pH≤8时,吸附反应后pH明显增加,这可能是氟离子置换吸附材料表面的OH⁻引起的。

2.2 共存离子的影响

共存离子对PVA-SA-CCFL除氟的影响如图1所示。可以看出,5种共存阴离子对PVA-SA-CCFL吸附氟离子有不同程度的影响。HCO₃⁻和CO₃²⁻的影响较小,而PO₄³⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻的影响较大。当SO₄²⁻、PO₄³⁻和NO₃⁻离子浓度为0.01 mol/L时,PVA-SA-CCFL对氟的吸附容量由空白组的12.27 mg/g分别降至6.103、6.661和7.529 mg/g;当SO₄²⁻、PO₄³⁻和NO₃⁻离子浓度为0.10 mol/L时,吸附容量分别为4.902、4.952和6.405 mg/g。PVA-SA-CCFL的除氟效果受PO₄³⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻影响显著主要是因为:①这些离子的加入会加剧与氟离子竞争PVA-SA-CCFL的活性吸附位点;②吸附材料与共存阴离子

之间的亲和力影响吸附效果,一般来说,共存阴离子电荷与半径的比值越大,越容易与氟离子产生竞争吸附,影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$ 。而共存阴离子 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 能够与PVA-SA-CCFL上的 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 ,从而降低了对除氟效果的影响。

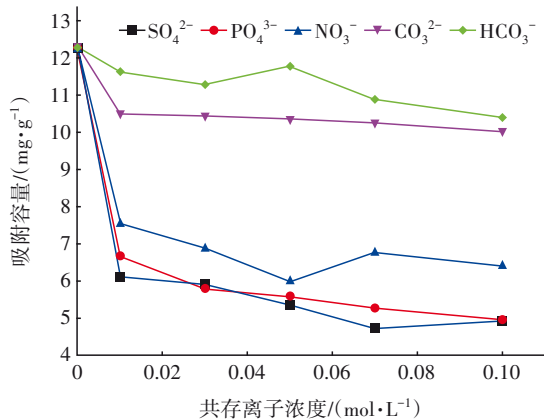


图1 共存离子对除氟的影响
Fig.1 Effect of coexisting ions on defluoridation

2.3 吸附动力学

接触时间对PVA-SA-CCFL除氟的影响如图2所示。

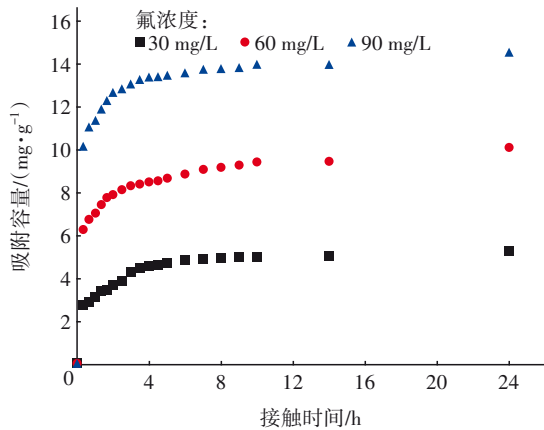


图2 接触时间对除氟的影响
Fig.2 Effect of contact time on defluoridation

从图2可以看出,在接触时间为2.5 h条件下,当初始氟浓度为30、60、90 mg/L时,PVA-SA-CCFL对氟的吸附容量分别为3.91、8.14和12.77 mg/g;在接触时间为9 h条件下,吸附容量分别达到4.97、9.29和13.78 mg/g;在接触时间为10~24 h条件下,吸附容量增加幅度较小,基本达到平衡。实验结果表明,PVA-SA-CCFL的吸附容量随着接触时间的增加而增大,并在接触10 h后基本达到吸附平衡。这说明PVA-SA-CCFL对氟离子吸附是先快后慢的

过程,由快速外表面反应速率和缓慢内扩散速率共同控制,且内扩散速率决定吸附到达平衡的时间。因此,选取10 h为最佳接触时间。

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型分析PVA-SA-CCFL对氟的吸附动力学特征。动力学拟合参数见表1。可以看出,不同氟浓度条件下准二级动力学拟合相关系数 R^2 均大于0.99,且高于准一级动力学模型的拟合相关系数,平衡吸附容量 $Q_{e,exp}$ 与理论平衡吸附容量 $Q_{e,cal}$ 非常接近。可见,表面吸附为该吸附过程的主要控制步骤,且这一过程主要是化学吸附过程。

表1 准一级和准二级动力学模型参数
Tab.1 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

氟离子 初始浓 度/(mg· L ⁻¹)	$Q_{e,exp}/$ (mg· g ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$Q_{e,cal}/$ (mg· g ⁻¹)	k_1/h^{-1}	R^2	$Q_{e,cal}/$ (mg· g ⁻¹)	$k_2/(g·$ mg ⁻¹ · h ⁻¹)	R^2
30	5.27	2.469	0.551 0	0.942 8	5.40	1.168	0.999 3
60	10.14	5.116	0.582 4	0.863 0	10.15	1.245	0.997 9
90	14.51	4.527	0.580 7	0.865 3	14.52	1.700	0.999 5

2.4 吸附热力学

为了进一步探究PVA-SA-CCFL的除氟性能,采用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对不同温度下的等温线吸附数据进行线性拟合,结果见表2。可知,PVA-SA-CCFL对氟的Langmuir和Freundlich吸附等温模型的相关系数均大于0.9,说明吸附过程可以用上述两种模型进行描述。经分析,氟在PVA-SA-CCFL上的等温吸附特征表现为单分子层吸附和多分子层吸附过程。另外,不同温度条件下,Freundlich吸附等温模型的 n 值均大于1,这说明PVA-SA-CCFL对氟的吸附是优惠吸附。

表2 PVA-SA-CCFL吸附氟的等温模型拟合结果
Tab.2 Isotherm model fitting results for adsorption of fluoride by PVA-SA-CCFL

温度/ K	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$K_L/(L·$ mg ⁻¹)	$Q_{max}/$ (mg· g ⁻¹)	R^2	$Q_e/$ (mg· g ⁻¹)	$K_F/(g·$ mg ⁻¹ · h ⁻¹)	R^2
303	0.019 61	38.46	0.957 1	1.962	1.845	0.983 5
313	0.023 52	41.75	0.964 4	2.166	1.775	0.964 3
323	0.026 02	46.66	0.968 2	2.448	1.738	0.964 6

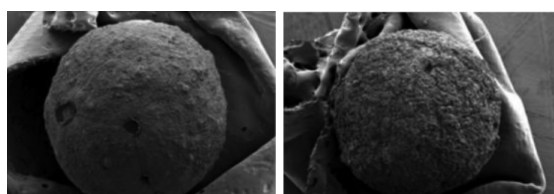
在温度分别为 303、313、323 K 条件下, PVA-SA-CCFL 吸附氟的 ΔG° 分别为 -0.081 1、-0.516 7、-1.105 0 kJ/mol, 说明该吸附过程是自发进行的; ΔH° 为 16.51 kJ/mol, 说明 PVA-SA-CCFL 除氟过程是吸热反应, 升温有利于该反应的进行; ΔS° 为 54.67 J/(mol·K), 说明 PVA-SA-CCFL 除氟过程中增加了固液界面的混乱度, 反应易于进行。同时, 不同温度下较小的焓变绝对值说明 PVA-SA-CCFL 除氟以物理吸附为主。

2.5 吸附剂的再生

为实现 PVA-SA-CCFL 的循环利用, 提高使用效率, 降低废水处理成本, 利用 0.01 mol/L 的 NaOH 对其进行再生。结果表明, 经过 4 轮循环再生后 PVA-SA-CCFL 对氟的吸附率分别为 80.77%、78.98%、78.16%、78.16%。由此可见, 吸附率略有下降, 但不显著。说明 PVA-SA-CCFL 具有一定的再生能力, 可在一定程度上降低生产成本。因此, PVA-SA-CCFL 可以重复使用, 适合处理含氟废水。

2.6 PVA-SA-CCFL 性能表征

PVA-SA-CCFL 的 SEM 照片如图 3 所示。可以看出, 制备的 Ca-Fe-La 三元金属复合氧化物成球形较好, 其颗粒粒径在 2~3 mm 之间。相对于吸附前的 PVA-SA-CCFL, 吸附后其表面有许多凸起, 表明溶液中氟离子成功负载在 PVA-SA-CCFL 表面。



a. 吸附前

b. 吸附后

图3 PVA-SA-CCFL 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of PVA-SA-CCFL

PVA-SA-CCFL 的 FTIR 图谱表明, PVA-SA-CCFL 分别在 3 307、2 913、1 649、1 342、1 108、831 和 436 cm^{-1} 处出现伸缩振动峰, 其中 3 307 cm^{-1} 对应的是 —OH 伸缩振动峰, 2 913 和 1 649 cm^{-1} 对应的是 C—H 和 C=O 伸缩振动峰, 而 1 342 和 831 cm^{-1} 对应的是 C—H 弯曲振动峰, 1 108 cm^{-1} 对应的是 C—O 伸缩振动峰, 436 cm^{-1} 对应的是 M—O (M 代表 Ca、Fe、La) 伸缩振动峰。吸附后, 3 307、2 913、1 649、1 342、1 108、831 和 436 cm^{-1} 的伸缩振动峰分别偏移到 3 329、2 927、1 598、1 415、1 086、875 和 443 cm^{-1} , 说

明 —OH 参与到了 PVA-SA-CCFL 对氟离子的吸附过程。

发生吸附后, PVA-SA-CCFL 的 XPS 全谱图在 687 eV 处出现了 F 1s 吸收峰, 说明溶液中氟离子成功吸附到 PVA-SA-CCFL 上。并且, F 1s 可分为三个峰, 即 683.2、685.7 和 687.9 eV, 分别代表 La-F、Ca-F 和 Fe-F, 说明金属氧化物表面羟基在吸附过程中具有关键作用, 这与 FTIR 分析结果一致。

3 结论

通过滴球法制备的 PVA-SA-CCFL 具有良好的除氟能力。溶液初始 pH 对 PVA-SA-CCFL 除氟效果有一定影响, 在初始 pH 为 2~8 时, PVA-SA-CCFL 对氟的吸附容量基本保持在 6.85~7.82 mg/g。经过 4 轮吸附—解吸循环后, 仍然可保持 78.16% 的吸附率, 可以作为处理含氟废水的材料。此外, 共存离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 对吸附效果影响显著, 而 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的影响较小。根据吸附热力学和动力学分析可知, PVA-SA-CCFL 对氟的吸附过程符合准二级动力学模型以及 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型; 升温有利于吸附, 在 323 K 下的最大理论吸附容量为 46.66 mg/g。通过 FTIR 和 XPS 分析可知, PVA-SA-CCFL 主要通过静电吸附作用和羟基基团与 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] YADAV A K, BHATTACHARYYA S. A review of the emerging ceramic adsorbents for defluorination of groundwater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 36: 101365.
- [2] PILLAI P, DHARASKAR S, KHALID M. Optimization of fluoride removal by Al doped ZnO nanoparticles using response surface methodology from groundwater [J]. Chemosphere, 2021, 284: 131317.
- [3] GAN Y H, WANG X M, ZHANG L, et al. Coagulation removal of fluoride by zirconium tetrachloride: performance evaluation and mechanism analysis [J]. Chemosphere, 2019, 218: 860-868.
- [4] LÓPEZ-GUZMÁN M, ALARCÓN-HERRERA M, IRIGOYEN-CAMPUZANO J, et al. Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation [J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 181-187.

- [5] MONDAL R, PAL S, BHALANI D V, *et al.* Preparation of polyvinylidene fluoride blend anion exchange membranes via non-solvent induced phase inversion for desalination and fluoride removal [J]. *Desalination*, 2018, 445(1): 85–94.
- [6] HUANG L, YANG Z H, HE Y J, *et al.* Adsorption mechanism for removing different species of fluoride by designing of core-shell boehmite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394:122555.
- [7] LACSON C F Z, LU M C, HUANG Y H. Fluoride-containing water: a global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management: an overview [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 280: 124236.
- [8] CASTANEDA L F, RODRIGUEZ J F, NAVA J L. Electrocoagulation as an affordable technology for decontamination of drinking water containing fluoride: a critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 413: 127529.
- [9] DUBEY S, AGRAWAL M, GUPTA A B. Advances in coagulation technique for treatment of fluoride-contaminated water: a critical review [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2019, 35(1): 109–137.
- [10] MEILANI V, LEE J I, KANG J K, *et al.* Application of aluminum-modified food waste biochar as adsorbent of fluoride in aqueous solutions and optimization of production using response surface methodology [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 312: 110764.
- [11] 段平洲, 贾晓波, 后希康, 等. 磁性铝基 MOF 的表征和对水体中氟化物吸附性能研究 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(5): 1139–1147.
DUAN Pingzhou, JIA Xiaobo, HOU Xikang, *et al.* Characterization and adsorption properties of magnetic Al-MOF composite for fluoride [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(5): 1139–1147 (in Chinese).
- [12] 汤家喜, 朱永乐, 李梦雪, 等. 不同生物炭对水中氟离子的吸附特征研究 [J]. *生态环境学报*, 2020, 29(11): 2270–2278.
- TANG Jiayi, ZHU Yongle, LI Mengxue, *et al.* Study on adsorption characteristics of fluoride ions in water by different biochars [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(11): 2270–2278 (in Chinese).
- [13] SADHU M, BHATTACHARYA P, VITHANAGE M, *et al.* Adsorptive removal of fluoride using biochar: a potential application in drinking water treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278: 119106.
- [14] WU P, XIA L, LIU Y, *et al.* Simultaneous sorption of arsenate and fluoride on calcined Mg-Fe-La hydrotalcite-like compound from water [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16287–16297.
- [15] JIANG H L, LI X Q, TIAN L, *et al.* Defluoridation investigation of yttrium by laminated Y-Zr-Al tri-metal nanocomposite and analysis of the fluoride sorption mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 1342–1353.
- [16] SWAIN S K, PATNAIK T, PATNAIK P C, *et al.* Development of new alginate entrapped Fe(III)-Zr(IV) binary mixed oxide for removal of fluoride from water bodies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216: 763–771.
- [17] MANI S K, BHANDARI R, NEHRA A. Self-assembled cylindrical Zr(IV), Fe(III) and Cu(II) impregnated polyvinyl alcohol-based hydrogel beads for real-time application in fluoride removal [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125751.
- [18] ZHAO B, ZHANG Y, DOU X M, *et al.* Granulation of Fe-Al-Ce trimetal hydroxide as a fluoride adsorbent using the extrusion method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185/186: 211–218.

作者简介:汪爱河(1982–),男,安徽枞阳人,博士,教授,主要研究方向为含氟废水处理。

E-mail:hnwaihe409@163.com

收稿日期:2024-09-23

修回日期:2024-12-20

(编辑:任莹莹)