

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序 郝郑平(477)

我国机动车排放VOCs及其大气环境影响 陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)

基于PMF量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例 胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)

南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估 张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)

某工业园区VOCs臭氧生成潜势及优控物种 武蕾丹,王秀艳,杨文,郭凤艳,刘锦(511)

某石油化工园区秋季VOCs污染特征及来源解析 胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)

某典型石油化工园区冬季大气中VOCs污染特征 毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)

杭州市工业源VOCs排放清单及排放特征 卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)

秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征 虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)

浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数 杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)

汽车制造企业恶臭来源及影响分析 石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)

典型酿造业厂界无组织排放VOCs污染特征与风险评价 高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)

成都市大气环境VOCs污染特征及其健康风险评价 李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)

上海地区住宅儿童卧室室内甲醛和苯系物浓度的现场检测分析 蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)

江苏省人为源VOCs排放清单及其对臭氧生成贡献 夏思佳,刘倩,赵秋月(592)

江门市人为源挥发性有机物排放清单 陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)

长江三角洲2014年天然源BVOCs排放、组成及时空分布 刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)

北京城市副中心(通州区)加油站VOCs排放清单 黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)

公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及VOCs成分谱 胡志远,林骠骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)

生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究 褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)

低温等离子体-生物耦合系统对复合CVOCs的降解 郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)

水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价 陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)

城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征 许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)

不同通勤模式暴露于VOCs的健康风险评价 佟瑞鹏,张磊(663)

家具制造过程中VOCs的来源分析及环境健康风险评价 佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)

研究报告

北京市PM_{2.5}时空分布特征及其与PM₁₀关系的时空变异特征 杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)

小型池塘水-气界面CH₄冒泡通量的观测 张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)

中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险 王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)

铁岭市河流氮素时空分布及源解析 杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)

基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体CDOM特征 刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)

宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价 徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)

巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价 吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)

广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性 蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)

内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制 郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周徽(758)

河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程 徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)

降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析 刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)

城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系 梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)

三峡库区兰陵溪小流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征 张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)

基于污染评价的地下水中优控污染物筛选 赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)

硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响 陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)

活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和Cu(II)的去除性能 孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)

三维网状HZO@SGH对水中氟离子的吸附作用和机制 马福臻,周少奇,刘泽璐,支亮亮,周璇(828)

MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制 许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)

污水厂二级出水中难凝聚有机物的臭氧化特性 侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)

染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测 孟晓荣,王隽桢,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)

污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试 李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏伟,张杰(859)

间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响 刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)

好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响 李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)

处理垃圾渗滤液的SBR中微生物种群与污泥比阻 蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)

基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价 姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁垠涛,于晓华(889)

西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价 刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)

开封城市土壤磷素组成特征及流失风险 白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)

电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价 尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)

上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价 孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)

四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征 迟菽琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)

硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤As-Cd生物有效性及稻米累积阻控 李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)

电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例 严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

《环境科学》征稿简则(584) 《环境科学》征订启事(683) 信息(799,908,934)

三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制

马福臻¹, 周少奇^{1,2,3*}, 刘泽珺¹, 支亮亮¹, 周璇¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 贵州科学院, 贵阳 550001; 3. 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 本研究采用均相沉淀法制备得到具有独特三维网状结构的水合氧化锆包覆的石墨烯水凝胶 (HZO@SGH)。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 对 HZO@SGH 进行表征, 分析其形貌结构和除氟机制。通过批量吸附实验考察 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附性能。结果表明, HZO@SGH 对溶液中氟离子的吸附容量明显高于 HZO 和 SGH。拟二级动力学模型能很好地拟合 HZO@SGH 对氟离子的吸附动力学数据, 说明吸附速率主要由化学吸附控制; 吸附氟离子过程可由 D-R 吸附等温模型描述, 最大吸附量达 31.79 mg·g⁻¹, 高于部分已报道的含锆复合材料的吸附量。HZO@SGH 在较低 pH (3~6.5) 和含有 NO₃⁻、Cl⁻、低浓度 SO₄²⁻ (≤10 mg·L⁻¹) 的氟离子溶液中能保持优异的吸附性能。吸附剂制备过程简单环保, 易于从溶液中分离而不产生二次污染, 是一种潜在的氟离子吸附剂。

关键词: 水合氧化锆; 石墨烯水凝胶; 氟离子; 吸附; 拟二级动力学模型; D-R 吸附等温模型

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2018)02-0828-10 **DOI:** 10.13227/j.hjkk.201705291

Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution

MA Fu-zhen¹, ZHOU Shao-qi^{1,2,3*}, LIU Ze-jun¹, ZHI Liang-liang¹, ZHOU Xuan¹

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China; 3. State Key Laboratory of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Three-dimensional porous composites based on hydrous zirconium oxide and self-assembled graphene hydrogels (HZO@SGH) were successfully synthesized via homogeneous precipitation. HZO@SGH was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to investigate the morphology and the defluoridation mechanism. The adsorption performance and mechanism of HZO@SGH for fluoride was investigated via batch adsorption experiments. The results revealed that the adsorption capacity of HZO@SGH for fluoride was obviously higher than that of HZO or SGH singly. The adsorption data for fluoride onto HZO@SGH complied with the pseudo-second-order kinetic model, indicating that the adsorption rate was mainly controlled by chemical adsorption. The adsorption process could be described well with the Dubinin-Radushkevich isotherm model, as the maximum adsorption capacity was approximately 31.79 mg·g⁻¹, which is higher than that of some zirconium-containing adsorbents, as previously reported. HZO@SGH showed excellent adsorption properties in the fluoride solution contained NO₃⁻, Cl⁻, and a low concentration of SO₄²⁻ (≤10 mg·L⁻¹) at low pH (3-6.5). The preparation of HZO@SGH was convenient and environmentally friendly, as it was easily separated from the fluoride solution and did not cause secondary pollution. Hence, the prospect of HZO@SGH in practice was brilliant.

Key words: hydrous zirconium oxide; graphene hydrogels; fluoride; adsorption; pseudo-second-order kinetic model; Dubinin-Radushkevich isotherm model

氟是人体所必需的重要元素之一, 但是长期饮用氟超标的水可能会引起氟斑牙、氟骨病等疾病^[1,2]。为保证人类健康, 世界卫生组织 (WHO) 规定饮用水中氟的浓度应低于 1.5 mg·L⁻¹^[3]。由于工业排放和含氟矿物的风化淋滤, 世界各地高氟地下水分布范围越来越广, 为人们提供氟未超标的安安全饮用水变得尤为重要。目前去除水中氟离子的方法主要有化学沉淀^[4]、离子交换^[5]、吸附、电渗析^[6]和反渗透^[7]。与其他方法相比, 吸附法具有经济实用、易于操作、少污染或无污染的特点, 近年

来有许多吸附剂运用于水中氟离子的吸附去除, 如活性氧化铝^[8]、羟基磷灰石^[9]、碳材料^[10]、金属氧化物纳米材料^[11]等。

锆氧化物纳米材料具有良好的生物相容性、稳定性和低溶解度^[12], 根据 HSAB 理论 (hard-soft-

收稿日期: 2017-05-30; 修订日期: 2017-08-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0400707)

作者简介: 马福臻 (1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水中常见阴离子污染物的吸附去除, E-mail: 670218136@qq.com

* 通信作者, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

acid-base), 锆与氟之间存在着很强的亲和力, 所以锆氧化物纳米材料具有用作饮用水中氟离子吸附剂的潜力. 目前已有大量研究表明锆氧化物纳米材料对溶液中氟离子有良好的吸附性能^[13-15], 然而纳米材料本身具有较高的表面自由能, 容易团聚而使表面活性位点减少, 从而制约其吸附性能^[16], 并且纳米材料平均颗粒尺寸小, 在处理完含氟水后难以分离和回收, 存在造成二次污染的可能^[17].

石墨烯是一种由碳原子通过 sp^2 杂化而形成的正六边形结构平面薄膜, 只有一个原子厚度的新型二维碳材料^[18]. 石墨烯拥有极大的比表面积和丰富的表面官能团, 对染料和金属离子有优异的吸附性能^[19,20], 尽管已有研究称石墨烯可用作氟离子吸附剂^[21], 但石墨烯和氟离子间微弱的相互作用力降低了其吸附能力. 石墨烯大比表面的特点使其成为多种纳米材料的良好载体, 与其它纳米材料复合可实现优势互补的目的.

本研究结合锆氧化物对氟较强亲和力和石墨烯大比表面积的优点, 通过均相沉淀法将水合氧化锆 (HZO) 非晶薄层均匀涂盖在三维网状结构的石墨烯水凝胶 (SGH) 表面, 成功制备出 HZO@SGH. HZO@SGH 保持了石墨烯大比表面积的特点, 同时防止 HZO 团聚现象的产生, 从而避免 HZO 表面活性位点减少, 使得 HZO@SGH 的吸附性能得到明显提升. 三维网状结构 HZO@SGH 通过重力作用能很快沉降到溶液底部, 易于分离和回收. 本实验采用 HZO@SGH 作为吸附剂, 去除模拟含氟水中的氟离子, 系统地研究 HZO@SGH 吸附氟离子的吸附动力学和静态吸附等温线, 探究了溶液初始 pH 和共存离子对 HZO@SGH 吸附性能的影响, 分析了 HZO@SGH 吸附氟离子的机制.

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

天然石墨粉(325 目)、水合氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、氟化钠 (NaF) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 其他试剂均为分析纯; 实验用水为纯水.

1.2 吸附剂的制备

氧化石墨烯 (GO) 通过经典的 Hummers 法制备. 石墨烯水凝胶 (SGH) 通过将 30 mg 抗坏血酸钠充分溶解到 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 GO 分散液中, 90°C 水浴条件下加热 90 min 制备.

HZO@SGH 通过将 SGH 置于氯化锆 (0.3

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和尿素 ($1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的混合液中浸渍 24 h, 之后在 95°C 水浴条件下加热 90 min 制备.

1.3 实验方法

动态吸附实验: 取已知浓度的氟离子溶液于 500 mL 塑料大口瓶中, 加入 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ HZO@SGH 吸附剂后置于 25°C 条件下的恒温水浴摇床中振荡, 每隔预定时间取样.

静态吸附实验如下.

(1) 吸附等温线研究 取 20 mL 预先配置的浓度为 $2 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子溶液于 50 mL 塑料大口瓶中, 加入 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HZO@SGH 吸附剂后置于 25°C 条件下的恒温水浴摇床中振荡 5 h 取样.

(2) 初始 pH 值影响 取 20 mL 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子溶液于 50 mL 塑料大口瓶中, 加入 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HZO@SGH 吸附剂并用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 调节溶液 pH 值至 $3 \sim 10$, 置于 2°C 条件下的恒温水浴摇床中振荡 5 h 取样.

(3) 共存阴离子影响 批量将 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HZO@SGH 投加到 20 mL 含有 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟离子及不同浓度的单一阴离子溶液中, 在 25°C 水浴摇床中振荡 5 h 取样.

所有批次实验采用离子色谱法测定溶液剩余氟离子浓度, 氟离子的吸附量由式(1)计算:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 表示初始氟离子浓度, c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 表示剩余氟离子浓度, V (mL) 表示氟离子溶液体积, m (mg) 表示投加的吸附剂质量, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示氟离子的吸附量.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD 表征

图 1 是 GO、SGH、HZO 和 HZO@SGH 的 XRD 表征图. 从中可看出, GO 在 $2\theta = 10.4^\circ$ 处有一尖锐的衍射峰, 经计算其层间距大约为 0.85 nm, 明显高于天然石墨 (0.34 nm), 这是由于在 GO 的制备过程中大量含氧官能团的引入, 改变了石墨的固有结构, 使得层间距明显增加^[22]. SGH 在 $2\theta = 23.5^\circ$ 处有一较宽的衍射峰, 经计算其层间距大约为 0.38 nm, 明显低于 GO 但略微高于天然石墨, 表明在 SGH 中存在着石墨烯片层间的 π - π 堆垛且 SGH 仍然残留有部分的含氧官能团^[23]. 在 HZO 和 HZO@SGH 的 XRD 图谱中未发现明显的衍射峰, 表明

HZO 属于无定形的物质,且在 HZO@SGH 复合物中, HZO 完全覆盖于 SGH 表面.

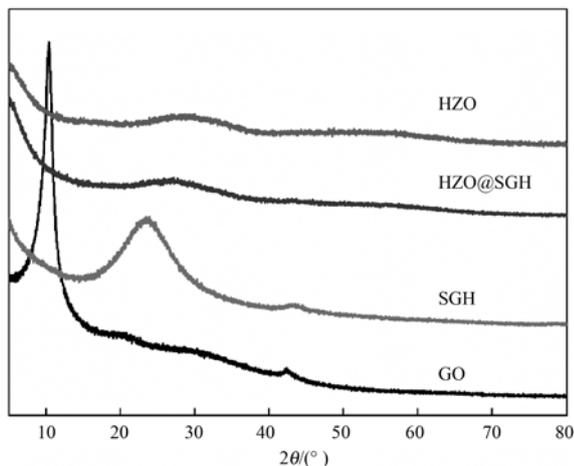


图1 GO、SGH、HZO 和 HZO@SGH 的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of GO, SGH, HZO, and HZO@SGH composite

2.1.2 SEM 表征

图 2(a) 和 2(b) 是石墨烯水凝胶的 SEM 图, 从中可观察到石墨烯水凝胶是由二维结构石墨烯片层组成, 具有特殊的三维网状结构. 通常, HZO 可通过向氯化锆溶液中滴加 NaOH 促进氯化锆水解制备, 这种方法反应太过迅速难以控制, 本研究所采用的均相沉淀法反应缓慢, 可通过控制反应温度和时间来控制尿素的分解速度, 从而控制氯化锆

的水解速度, 使得生成的 HZO 能够均匀地包覆到 SGH 的表面. 图 2(c) 和 2(d) 是 HZO@SGH 复合吸附剂的 SEM, 从中可看出 HZO@SGH 的结构是连续均一的, 即使在局部放大的图 2(d) 中也未发现颗粒结构的存在, 并且 HZO@SGH 仍具有和 SGH 类似的形貌结构, 这表明在制备 HZO@SGH 的过程中, SGH 的三维网状结构并未被破坏.

2.1.3 红外光谱图分析

样品表面的各类官能团可通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析. 图 3 为 GO 和吸附氟离子前后的 HZO@SGH 的红外光谱图, 从中可知, 3 个样品在 3456 cm^{-1} 处都出现了一个较宽的吸收峰, 这是样品表面吸附水的一OH 的伸缩振动峰^[24]. 在 GO 的红外光谱图中, 1730 cm^{-1} 和 1416 cm^{-1} 处的吸收峰是羧基 (C=O 和 O—C=O) 的伸缩振动峰^[25], 1226 cm^{-1} 处的吸收峰是环氧基 (C—O—C) 的伸缩振动峰, 1628 cm^{-1} 处的吸收峰是 GO 的 C—C 骨架振动峰和其表面水 O—H 的弯曲振动峰, 1065 cm^{-1} 处的吸收峰是烷氧基 (C—O) 的伸缩振动峰^[26,27]. 在 HZO@SGH 的红外光谱图中, 都存在 1643 cm^{-1} 处的特征峰, 这是吸附剂表面吸附水 O—H 的弯曲振动峰, 此外, 在吸附前的 HZO@SGH 红外光谱图中有 1563 cm^{-1} 和 1358 cm^{-1} 处的特征峰, 对应 Zr—OH 的振动峰^[28], 而在吸附后的

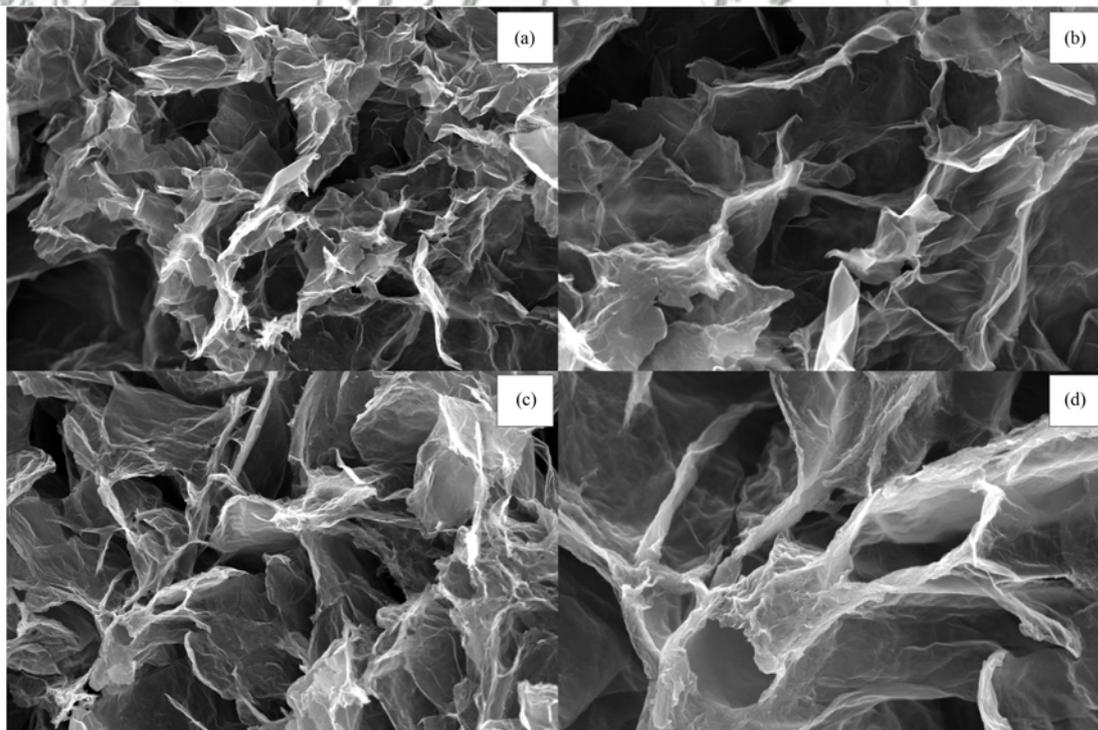


图2 SGH 和 HZO@SGH 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of SGH and HZO@SGH

HZO@SGH 红外光谱图中, 两处的特征峰都已消失, 这表明吸附剂表面的羟基基团在吸附过程中被氟离子取代而大量减少.

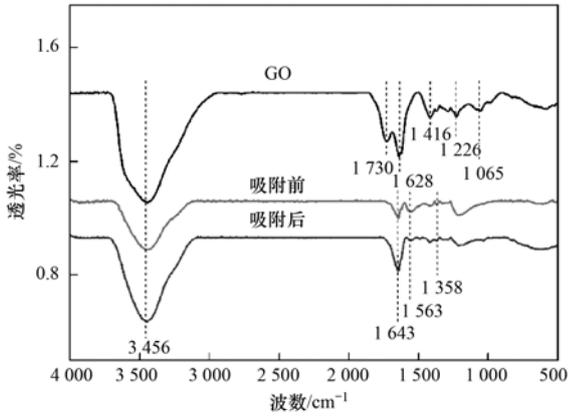


图3 GO 和吸附氟离子前后 HZO@SGH 的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of HZO@SGH before and after fluoride adsorption and GO

2.1.4 XPS 表征

XPS 表征可用来探究 HZO@SGH 吸附剂表面元素组成在吸附实验前后的变化, 表征结果如图 4 所示. 比较图 4(a) 和 4(b) 可发现 HZO@SGH 未吸

附氟离子之前的全谱图未发现 F1s 峰, 而 HZO@SGH 吸附氟离子后出现了一个较强的 F1s 峰, 这说明了 HZO@SGH 能够成功吸附溶液中的氟离子, 图 4(d) 氟的 XPS 分谱图中 F1s 的结合能在吸附实验前后的改变也证实了这点. 溶液中氟离子在 HZO@SGH 上的吸附机制可大致由图 4(c) 解释, 在吸附实验前, 锆的 XPS 分谱图在 181.10 eV 和 183.51 eV 处出现了两个峰, 分别对应于 $Zr3d_{5/2}$ 和 $Zr3d_{3/2}$, 而在吸附氟离子之后, $Zr3d_{5/2}$ 和 $Zr3d_{3/2}$ 都向左发生了 0.21 eV 和 0.13 eV 的化学位移, 这是由于吸附剂表面的锆与溶液中电负性更强的氟离子相结合而形成氟化锆或锆的氟氧化物, 使得锆的电负性增强, 导致其外层电子密度减小, 对内层电子的屏蔽作用相应减弱, 因此锆的内层电子结合能增加, 所以 $Zr3d_{5/2}$ 和 $Zr3d_{3/2}$ 发生了化学位移^[12].

2.2 批次吸附实验

2.2.1 不同吸附剂吸附性能比较

在 25℃, pH = 6.5, 氟离子初始浓度为 5 mg·L⁻¹ 的条件下, HZO、SGH 和 HZO@SGH 去除溶液中氟离子的吸附性能如图 5 所示, HZO 虽然与

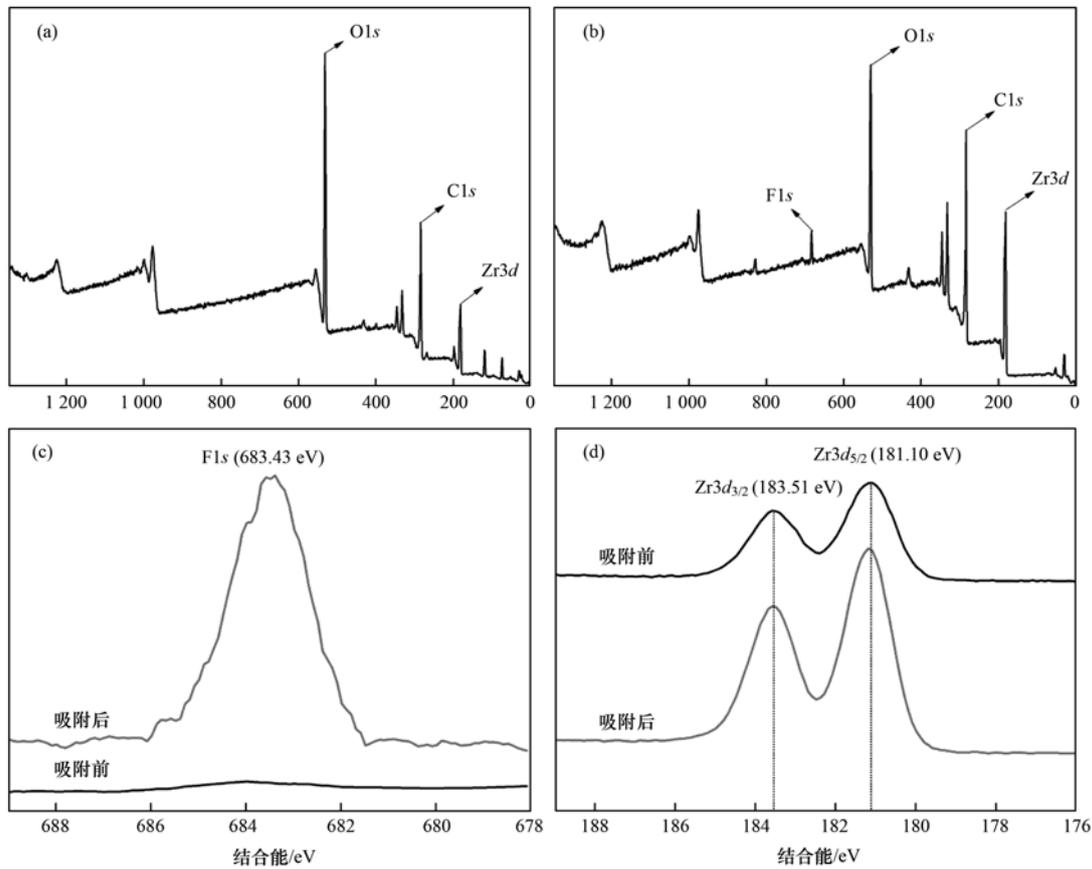


图4 HZO@SGH 在吸附实验前后的 XPS 图

Fig. 4 XPS spectra of HZO@SGH before and after fluoride adsorption

溶液中氟离子有很强的亲和力,但团聚现象的产生减少了其表面活性位点,降低了其吸附性能,饱和吸附量为 $5.57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. SGH 表面含有少量与溶液中氟离子相排斥的电负性含氧基团,降低了其吸附性能,饱和吸附量仅为 $1.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 相反,由于 HZO@SGH 复合吸附剂能够避免 HZO 的团聚,同时保持了 SGH 大比表面积的特点,使得 HZO@SGH 的吸附性能得到显著提升,饱和吸附量达到 $15.92 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 此外,在氟离子溶液中三维网状 HZO@SGH 比 HZO 纳米颗粒有更好的可分离性,如图 6 所示,经过 1 h 静置, HZO@SGH 通过重力作用已完全沉降到溶液底部,而 HZO 纳米颗粒仍有部分悬浮在溶液中. 优异的可分离性使得 HZO@SGH 在处理完含氟水后能够很好地从溶液中分离出来,避免造成二次污染的可能.

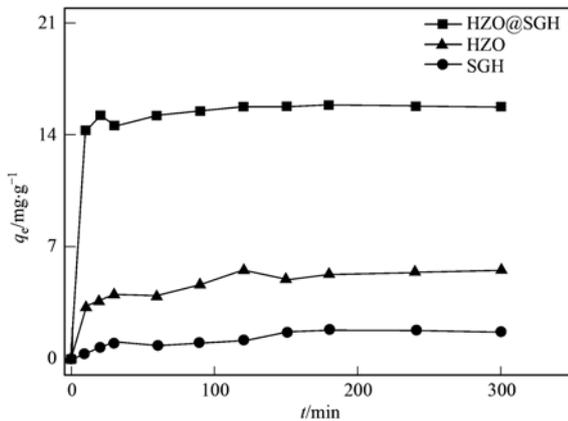


图 5 HZO, SGH 和 HZO@SGH 吸附性能的比较

Fig. 5 Comparison of HZO@SGH with HZO and SGH for the removal of fluoride

2.2.2 吸附动力学研究

吸附动力学研究是一种探究吸附过程的重要方法. 在 25°C , $\text{pH} = 6.5$, 不同氟离子初始浓度 (5 、 8 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 条件下, HZO@SGH 去除氟离子的吸附动力学曲线如图 7 所示, HZO@SGH 对氟离子的吸附量随着溶液中氟离子初始浓度增加而增大, 在吸附前 30 min , 吸附速率较快, 随后吸附速率逐渐减小, 在 300 min 基本达到吸附平衡.

为进一步探究 HZO@SGH 去除溶液中氟离子的吸附动力学过程, 本研究采用拟一级和拟二级动力学模型对吸附动力学实验数据进行拟合分析. 两个动力学模型可分别由以下方程式表示:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$



图 6 HZO@SGH 和 HZO 分离性的比较

Fig. 6 Comparison of separability between HZO@SGH and HZO after fluoride adsorption

式中, t (min) 为吸附质与吸附剂的接触时间; q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为 t 时刻的吸附量; q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 表示平衡吸附量; k_1 (min^{-1}) 为拟一级动力学常数; k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$] 为拟二级动力学常数.

利用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对 HZO@SGH 吸附氟离子进行拟合, 拟合结果如图 8 所示, 拟合参数见表 1. 从中可看出, 拟二级动力学相关系数 ($R^2 > 0.968$) 均高于拟一级动力学相关系数, 表明氟离子在 HZO@SGH 上的吸附动力学更符合拟二级动力学模型, 这说明吸附速率主要是由 HZO@SGH 与氟离子间的配位交换和静电吸引相关的化学吸附控制^[29].

表 1 HZO@SGH 吸附氟离子的拟一级和拟二级非线性吸附动力学参数

初始浓度 /mg·L ⁻¹	拟一级动力学			拟二级动力学		
	k_1 /min ⁻¹	q_e /mg·g ⁻¹	R^2	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	q_e /mg·g ⁻¹	R^2
5	0.143	14.28	0.869	0.298	15.08	0.947
8	0.363	21.90	0.891	0.064	22.78	0.968
10	0.345	24.76	0.863	0.065	25.84	0.954

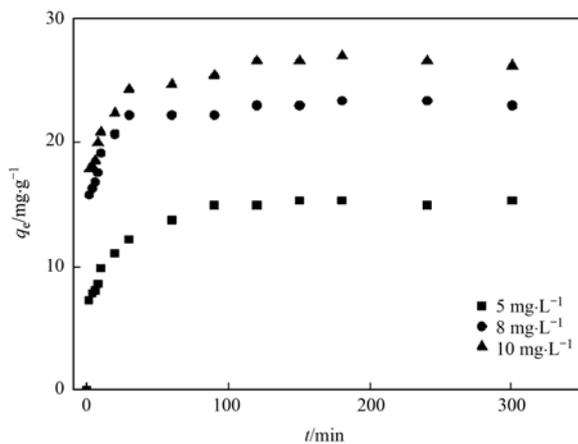


图 7 不同氟离子初始浓度下 HZO@SGH 对氟离子的吸附动力学曲线

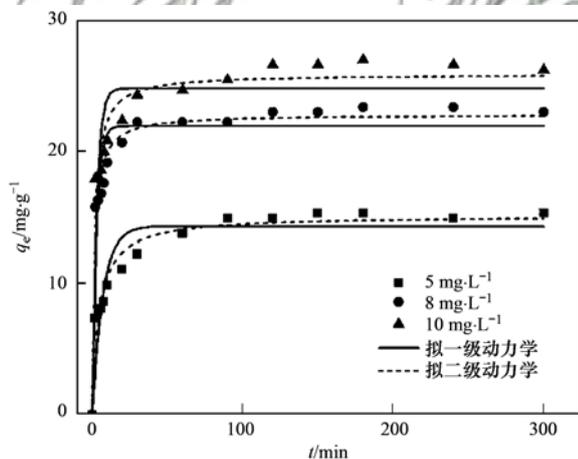
Fig. 7 Adsorption kinetic curves of fluoride onto HZO@SGH at initial fluoride concentrations of 5, 8, and 10 mg·L⁻¹

图 8 HZO@SGH 吸附氟离子的拟一级动力学非线性拟合和拟二级动力学非线性拟合

Fig. 8 Nonlinear pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic curves of fluoride adsorption onto HZO@SGH

2.2.3 等温线研究

本文通过等温线模型来探究 HZO@SGH 对氟离子的吸附机制, 选择 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 这 3 种等温模型进行拟合

Langmuir 等温模型假设吸附剂表面性质均一, 吸附质分子在吸附剂表面为单层吸附且吸附质分子间无作用力^[30]. 非线性 Langmuir 吸附等温模型可

由式(4)表示:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (4)$$

式中, q_e (mg·g⁻¹) 为平衡吸附量; q_{\max} (mg·g⁻¹) 为最大吸附量; c_e (mg·L⁻¹) 为剩余氟离子浓度; K_L (L·mg⁻¹) 为 Langmuir 吸附等温式常数.

吸附过程的性质可根据一种无量纲常数即分离系数 R_L 判断^[31], R_L 可由式(5)表示:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (5)$$

式中, c_0 (mg·L⁻¹) 为初始氟离子浓度. 当 $R_L > 1$ 时表示非优惠吸附; $0 < R_L < 1$ 表示优惠吸附; $R_L = 0$ 表示不可逆吸附; $R_L = 1$ 表示线性吸附.

Freundlich 吸附等温方程是一种基于假设吸附剂表面是非均一的经验方程^[32], 其非线性形式可由式(6)表示:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中, K_F [(mg·g⁻¹)·(L·mg⁻¹)] 为 Freundlich 吸附等温式常数; $1/n$ 为一种反映吸附强度的无量纲常量.

Dubinin-Radushkevich 等温模型常用于描述多孔材料的吸附过程和机制^[33], 可由式(7)表示:

$$q_e = Q_m \exp\left[-K_{DR} \left(RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)\right)^2\right] \quad (7)$$

式中, Q_m (mg·g⁻¹) 为理论饱和吸附量, K_{DR} (mol²·kJ⁻²) 为 Dubinin-Radushkevich 吸附等温式常数. 吸附自由能 E (kJ·mol⁻¹) 常用于判断吸附质在吸附剂表面的吸附机制, 可由式(8)表示:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8)$$

当 E 的值介于 8 ~ 16 kJ·mol⁻¹, 说明吸附质主要通过化学吸附作用吸附到吸附剂表面.

在常规条件下 (25℃, pH = 6.5), 测定 HZO@SGH 对不同初始浓度氟离子的吸附量, 并用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 吸附等温模型进行非线性拟合, 拟合结果如图 9 所示, 拟合参数见表 2. 从中可看出, Langmuir 等温模型

$R^2 = 0.955$, Freundlich 等温模型 $R^2 = 0.891$, Dubinin-Radushkevich 等温模型 $R^2 = 0.974$, 比较各模型相关系数 R^2 大小可知 HZO@SGH 对氟离子的吸附过程更符合 Dubinin-Radushkevich 等温模型. 在氟离子溶液初始 pH = 6.5 条件下, 根据式(5)估算的 $R_L = 0.018$, 说明氟离子在 HZO@SGH 的吸附类型是优惠吸附; 根据式(8)估算的 $E = 9.87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明溶液中氟离子主要通过静电吸引和配位交换等化学吸附作用吸附到 HZO@SGH 表面. 根据图 9 还可知, HZO@SGH 达到吸附平衡后, 溶液中氟离子浓度从初始的 $\leq 8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小到 $\leq 1.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于 WHO 规定的饮用水中氟离子的标准浓度 ($1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 表明 HZO@SGH 具有吸附去除饮用水中氟离子的应用潜力.

表 3 为前人所报道过的含锆复合吸附剂和本研究所制备的 HZO@SGH 对溶液中氟离子最大吸附量的对比. 本研究通过可控的均相沉淀法制备的 HZO@SGH, 能够使 HZO 均匀地涂盖到 SGH 表面,

表 2 HZO@SGH 对氟离子的 Langmuir, Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 吸附等温模型拟合参数

Table 2 Parameters of the Langmuir isotherm model, Freundlich isotherm model, and Dubinin-Radushkevich model for adsorption of fluoride onto HZO@SGH

初始 pH	Langmuir				Freundlich				Dubinin-Radushkevich			
	q_{\max} / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R_L	R^2	K_F / $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	R^2	Q_m / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_{DR} / $\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$	E / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	
6.5	31.79	2.677	0.018	0.955	20.085	4.479	0.891	29.26	5.136×10^{-9}	9.87	0.974	

表 3 已报道过的含锆吸附剂对氟离子的最大吸附量

Table 3 Comparison of HZO@SGH with previously reported adsorbents for the removal of fluoride in terms of maximal adsorption capacity

吸附剂名称	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	实验条件	文献
铁-锆纳米颗粒	0.98	pH = 7.0, c_0 : 2 ~ 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[34]
锆掺杂硫代氨基甲酸改性壳聚糖微球	4.58	pH = 7.0, c_0 : 2 ~ 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[35]
载锆多孔玉米粉	25.41	pH = 6.7, c_0 : 5 ~ 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[36]
Zr-MOFs	102.40	pH = 7.0, c_0 : 5 ~ 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[37]
HZO@CS	22.1	pH = 5.0, c_0 : 9.7 ~ 369.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[38]
锆-纳米硅藻土复合材料	15.53	pH = 6.0, c_0 : 1 ~ 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[14]
锆氧化物掺杂活性炭	17.70	pH = 7.0, c_0 : 0.1 ~ 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[39]
镁-铝-锆金属复合材料	22.90	pH = 7.0, c_0 : 10 ~ 105 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[40]
Zr-CTS/GO	29.06	pH = 6.0, c_0 : 3 ~ 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[41]
磁性氧化锆纳米材料	14.70	pH = 4.0, c_0 : 30 ~ 105 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[15]
HZO@SGH	31.79	pH = 6.5, c_0 : 2 ~ 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	本研究

2.2.4 初始 pH 值影响

氟离子溶液的 pH 值大小是影响吸附剂吸附性能的重要因素之一. 根据图 10 分析可知, 在 pH 为 3 ~ 6.5 的范围内, HZO@SGH 对氟离子的去除率达到 89% 以上, 当溶液 pH 为 4 时, 氟离子的去除率达到最大值 98%. 随着溶液 pH 值从 6 减小到 4,

既避免了 HZO 团聚的产生而使其活性位点减少, 又保持了石墨烯大比表面积的特点, 所以由表 3 可看出本研究所制备的 HZO@SGH 较部分含锆复合吸附剂有更优异的吸附性能.

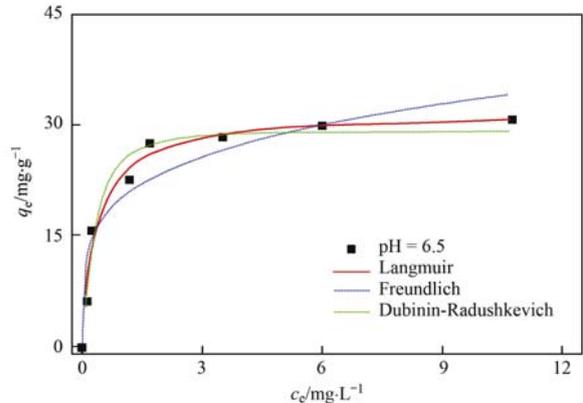


图 9 HZO@SGH 对氟离子的 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 吸附等温非线性拟合

Fig. 9 Langmuir isotherm model, Freundlich isotherm model, and Dubinin-Radushkevich model for adsorption of fluoride onto HZO@SGH

HZO@SGH 对溶液中氟离子的去除率略微增大, 这是因为在 pH 值较低的环境下, 大量的 H^+ 使得吸附剂表面质子化而产生更多带正电的吸附位点, 增强了其与电负性氟离子的静电作用, 使更多的氟离子被吸附到吸附剂表面^[28], 如化学方程式(9)和(11)所示. 而当溶液 pH 值从 4 减小到 3 或是从 6

增大到 11, HZO@SGH 的吸附性能都呈现下降趋势, 前者可能是由于在更低的 pH 值条件下, 溶液中形成了 HF 而使能够吸附到 HZO@SGH 上的游离的氟离子减少, 后者则是因为随着溶液 pH 值的上升, HZO@SGH 表面的质子化作用逐渐减弱且溶液中大量 OH⁻ 的存在会与氟离子竞争吸附剂表面的吸附位点, 从而导致氟离子在吸附剂上的吸附量减少, 并且在较高的 pH 条件下, 氟离子吸附到 HZO@SGH 主要是通过配位交换实现的, 如化学方程式 (10) 和 (12) 所示.

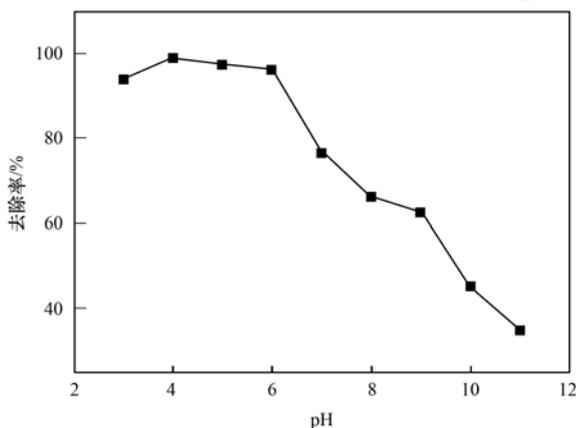
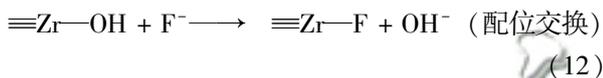
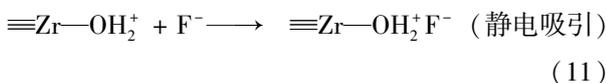
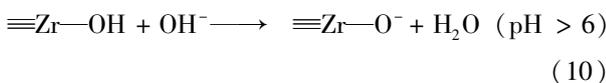
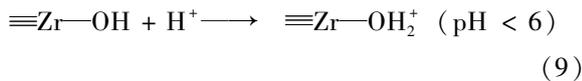


图 10 溶液 pH 值对氟离子在 HZO@SGH 上的吸附量的影响
Fig. 10 Effect of pH value on the adsorption of fluoride onto HZO@SGH

2.2.5 共存离子影响

在实际的含氟地下水中除了含有氟离子外可能还存在其他阴离子, 多种阴离子的共存可能会与氟离子一起竞争吸附剂表面的吸附位点而导致吸附剂对氟离子的吸附量的减少. 为了探讨 HZO@SGH 在含有不同浓度阴离子的含氟水中的吸附性能, 在 25℃, pH=6.5 的条件下, 本实验设置 NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 这 5 种常见阴离子作为共存离子, 研究共存离子对氟离子在吸附剂上的吸附量的影响, 其结果如图 11 所示.

根据图 11 分析可知, 含氟水溶液中 NO₃⁻、Cl⁻ 浓度的增加对氟离子在 HZO@SGH 上的吸附量几

乎没有影响, SO₄²⁻ 在浓度小于 10 mg·L⁻¹ 时, 其对 HZO@SGH 吸附性能的影响较小, 但是 CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 浓度的增加却导致氟离子在 HZO@SGH 上的吸附量显著下降. 这其中存在着两方面的原因: 一是由于阴离子的表面电荷密度越大, 其与吸附剂的亲和力越强, 而多价态离子的表面电荷密度一般都大于单价离子, 所以溶液中 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 的存在对影响吸附剂吸附氟离子的性能比 SO₄²⁻、CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 小^[42]; 二是因为其他阴离子的存在可能会改变溶液的 pH 值, 从表 4 可看出, CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 在溶液中大量存在会因其发生水解而产生大量 OH⁻ 使溶液碱性增强, 使得氟离子在吸附剂上的吸附量减小.

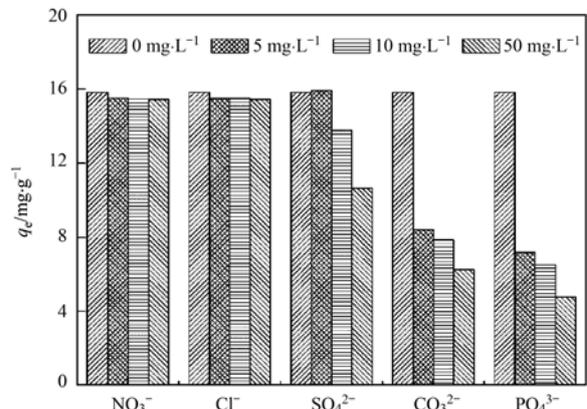


图 11 共存阴离子对氟离子在 HZO@SGH 上的吸附量的影响
Fig. 11 Effect of co-existing anions for the adsorption of fluoride onto HZO@SGH

表 4 含有共存阴离子的氟离子溶液 pH 值

Table 4 The pH value of fluoride solutions containing co-existing anions

浓度 /mg·L ⁻¹	pH				
	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻
5	6.44	6.53	6.40	9.50	9.42
10	6.46	6.40	6.43	9.75	9.81
50	6.48	6.44	6.68	10.37	10.66

3 结论

(1) 采用均相沉淀法制备 HZO@SGH 吸附剂, 通过 XRD 和 SEM 表征手段可知 HZO 属于无定形结构, 能够均匀地涂盖到 SGH 表面使得 HZO@SGH 保持 SGH 独特的三维网状结构.

(2) HZO@SGH 对氟离子的吸附容量明显高于 HZO 和 SGH. HZO@SGH 在氟离子溶液中的可分离性优于 HZO, 通过静置 1h 后可完全沉降到溶液底部, 便于分离回收, 防止二次污染的可能.

(3) 氟离子在 HZO@SGH 上的吸附动力学符合

Lagergren 拟二级动力学方程,说明吸附速率主要由化学吸附控制. 吸附过程可由 Dubinin-Radushkevich 吸附等温模型描述, 吸附自由能 $E = 9.87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明溶液中氟离子主要通过化学吸附作用吸附到 HZO@SGH 表面. 吸附剂最大吸附量可达 $31.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 优于部分已报道的含铝复合吸附剂.

(4) HZO@SGH 在较宽的 pH 值 (pH 为 3 ~ 6.5) 范围内对溶液中氟离子的去除率能够保持 89% 以上, 在 pH 为 4 的条件下达到最大去除率 98%; 含氟水溶液中存在 NO_3^- 或 Cl^- 对 HZO@SGH 的吸附性能几乎没有影响, 存在较低浓度的 SO_4^{2-} ($\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, HZO@SGH 的吸附性能略微减小, 而当溶液中存在 CO_3^{2-} 或 PO_4^{3-} 时, 氟离子在 HZO@SGH 上的吸附量随着两种离子浓度的增加而急剧下降.

(5) 通过红外光谱、XPS 表征和初始 pH 影响实验分析可知氟离子吸附在 HZO@SGH 上的吸附机制主要是氟离子与质子化的吸附剂间的静电引力作用和氟离子与吸附剂表面羟基间的配位交换作用.

参考文献:

- [1] Meenakshi, Maheshwari R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(1): 456-463.
- [2] Velazquez-Jimenez L H, Vences-Alvarez E, Flores-Arciniega J L, *et al.* Water defluoridation with special emphasis on adsorbents-containing metal oxides and/or hydroxides: a review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, **150**: 292-307.
- [3] WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating first and second addenda [R]. Geneva: World Health Organization, 2009.
- [4] Reardon E J, Wang Y X. A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(15): 3247-3253.
- [5] Meenakshi S, Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **308**(2): 438-450.
- [6] Lahmid S, Tahaikt M, Elaroui K, *et al.* Economic evaluation of fluoride removal by electro dialysis [J]. *Desalination*, 2008, **230**(1-3): 213-219.
- [7] Ndiaye P I, Moulin P, Dominguez L, *et al.* Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation [J]. *Desalination*, 2005, **173**(1): 25-32.
- [8] Samarghandi M R, Khiadani M, Foroughi M, *et al.* Defluoridation of water using activated alumina in presence of natural organic matter via response surface methodology [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, **23**(1): 887-897.
- [9] 刘成, 胡伟, 李俊林, 等. 用于地下水除氟的羟基磷灰石制备及其除氟效能 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(1): 58-64. Liu C, Hu W, Li J L, *et al.* Preparation of the hydroxyapatite to remove fluorine from groundwater and its removal performance [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(1): 58-64.
- [10] Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, *et al.* Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **275**(1): 35-39.
- [11] Wang J, Xu W H, Chen L, *et al.* Excellent fluoride removal performance by $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ nanocages in water environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 198-205.
- [12] Mohan S, Kumar V, Singh D K, *et al.* Synthesis and characterization of rGO/ZrO₂ nanocomposite for enhanced removal of fluoride from water: kinetics, isotherm, and thermodynamic modeling and its adsorption mechanism [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(90): 87523-87538.
- [13] Minju N, Swaroop K V, Haribabu K, *et al.* Removal of fluoride from aqueous media by magnesium oxide-coated nanoparticles [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, **53**(11): 2905-2914.
- [14] Thakkar M, Wu Z Q, Wei L P, *et al.* Water defluoridation using a nanostructured diatom-ZrO₂ composite synthesized from algal Biomass [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **450**: 239-245.
- [15] Chang C F, Chang C Y, Hsu T L. Removal of fluoride from aqueous solution with the superparamagnetic zirconia material [J]. *Desalination*, 2011, **279**(1-3): 375-382.
- [16] 刘爱荣, 周文. 石墨烯基金属氧化物纳米复合结构材料的制备及应用于水体中污染物的吸附研究进展 [J]. *科学通报*, 2014, **59**(21): 2039-2054. Liu A R, Zhou W. Graphene-based metal oxide nanocomposites and their application as adsorbents in water treatment schemes [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, **59**(21): 2039-2054.
- [17] Jin Z, Jia Y, Luo T, *et al.* Efficient removal of fluoride by hierarchical MgO microspheres: performance and mechanism study [J]. *Applied Surface Science*, 2015, **357**: 1080-1088.
- [18] Lü M J, Li J, Yang X Y, *et al.* Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(22): 2698-2710.
- [19] Wang H, Yuan X Z, Wu Y, *et al.* Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe₃O₄, magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**: 597-606.
- [20] Geng Z G, Lin Y, Yu X X, *et al.* Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles as an easily regenerative adsorbent [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(8): 3527-3535.
- [21] Li Y H, Zhang P, Du Q J, *et al.* Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **363**(1): 348-354.
- [22] 李成杨, 庄泽超, 金晓英, 等. 氧化石墨烯对亚甲基蓝和铜离子的共吸附行为研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(10): 3163-3169. Li C Y, Zhuang Z C, Jin X Y, *et al.* Co-adsorption behavior of methylene blue and Cu(II) from aqueous solution on graphene oxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(10): 3163-3169.

- [23] Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. Rapid, facile microwave-solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(21): 5004-5006.
- [24] Cui H, Li Q, Gao S A, *et al.* Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(4): 1418-1427.
- [25] Wang J, Chen B L. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **281**: 379-388.
- [26] Wang J, Chen Z M, Chen B L. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(9): 4817-4825.
- [27] Pei Z G, Li L Y, Sun L X, *et al.* Adsorption characteristics of 1,2,4-trichlorobenzene, 2,4,6-trichlorophenol, 2-naphthol and naphthalene on graphene and graphene oxide [J]. *Carbon*, 2013, **51**: 156-163.
- [28] Dou X M, Mohan D, Pittman Jr C U, *et al.* Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **198-199**: 236-245.
- [29] 顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 等. 类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1000-1007.
Gu Y B, Ma Y W, Wan J Q, *et al.* Removal of sulfate ions from aqueous solution by adsorption with hydrotalcite-like composite [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1000-1007.
- [30] Dhillon A, Soni S K, Kumar D. Enhanced fluoride removal performance by Ce-Zn binary metal oxide: adsorption characteristics and mechanism [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, **199**: 67-76.
- [31] Mi X, Huang G B, Xie W S, *et al.* Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions [J]. *Carbon*, 2012, **50**(13): 4856-4864.
- [32] Nur T, Loganathan P, Nguyen T C, *et al.* Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: solution chemistry and modeling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **247**: 93-102.
- [33] Ngwabebhoh F A, Gazi M, Oladipo A A. Adsorptive removal of multi-azo dye from aqueous phase using a semi-IPN superabsorbent chitosan-starch hydrogel [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, **112**: 274-288.
- [34] 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.
- [35] Liu B J, Wang D F, Yu G L, *et al.* Removal of F^- from aqueous solution using Zr(IV) impregnated dithiocarbamate modified chitosan beads [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 224-231.
- [36] Xu L Y, Chen G J, Peng C Y, *et al.* Adsorptive removal of fluoride from drinking water using porous starch loaded with common metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, **160**: 82-89.
- [37] He J Y, Cai X G, Chen K, *et al.* Performance of a novel defined zirconium metal-organic frameworks adsorption membrane in fluoride removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **484**: 162-172.
- [38] Cho D W, Jeon B H, Jeong Y, *et al.* Synthesis of hydrous zirconium oxide-impregnated chitosan beads and their application for removal of fluoride and lead[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **372**: 13-19.
- [39] Velazquez-Jimenez L H, Hurt R H, Matos J, *et al.* Zirconium-carbon hybrid sorbent for removal of fluoride from water: oxalic acid mediated Zr(IV) assembly and adsorption mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(2): 1166-1174.
- [40] Wang M, Yu X L, Yang C L, *et al.* Removal of fluoride from aqueous solution by Mg-Al-Zr triple-metal composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **322**: 246-253.
- [41] Zhang J, Chen N, Su P Y, *et al.* Fluoride removal from aqueous solution by Zirconium-Chitosan/Graphene Oxide Membrane[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, **114**: 127-135.
- [42] 刘雪岩, 姜鑫, 逯义, 等. 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 去除氟离子的机理及行为研究[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(8): 1833-1841.
Liu X Y, Jiang X, Lu Y, *et al.* Investigation in the sorption mechanism and behavior of nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the removal of fluorine ions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(8): 1833-1841.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-ju, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes	TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaoju Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/GAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)