

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.5

第40卷 第5期

目次

2016年10~11月期间北京市大气颗粒物污染特征与传输规律	张晗宇,程水源,姚森,王晓琦,张俊峰(1999)
餐饮排放有机颗粒物的质量浓度、化学组成及排放因子特征	王红丽,景盛翱,乔利平(2010)
泰山顶(1534 m)夏季气溶胶粒径分布特征	沈利娟,王红磊,银燕,陈魁,陈景华,施双双(2019)
郑州-新乡冬季PM _{2.5} 中元素浓度特征及其源分析	闫广轩,张朴真,黄海燕,高雅,张靖雯,宋鑫,张佳羽,李怀刚,曹治国,姜继韶,樊静,王跃思,金彩霞(2027)
我国PM _{2.5} 浓度分阶段改善目标情景分析	贺晋瑜,燕丽,王彦超,雷宇,汪旭颖(2036)
安阳市典型工业源PM _{2.5} 排放特征及减排潜力估算	杜小申,燕丽,贺晋瑜,汪旭颖,王克,张瑞芹(2043)
郑州市典型工业炉窑细颗粒物排放特征及清单	赵庆炎,韩士杰,张铁舜,杨留明,张瑞芹,燕启社(2052)
2015年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性	乔月珍,陈凤,赵秋月,刘倩(2062)
兰州市化石燃料燃烧源排放VOCs的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势	刘镇,朱玉凡,郭文凯,刘晓,陈强(2069)
12种常见落叶果树BVOCs排放清单和排放特征	李双江,袁相洋,李琦,冯兆忠(2078)
我国典型陆地生态系统水化学离子特征及空间分布	黄丽,张心昱,袁国富,朱治林,唐新斋,孙晓敏(2086)
我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价	刘昔,王智,王学雷,李珍,杨超,厉恩华,位慧敏(2094)
我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价	范博,王晓南,黄云,李霖,高祥云,李雯雯,刘征涛(2101)
大连海域入海污染源中PFASs的赋存、输入通量和季节特征	陈虹,韩建波,张灿,程嘉熠(2115)
干旱内陆河流域降水稳定同位素的时空特征及环境意义	袁瑞丰,李宗省,蔡玉琴,邹海明(2122)
柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,程瑞瑞,李腾芳(2132)
崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素	周巾枚,蒋忠诚,徐光黎,覃小群,黄奇波,张连凯(2143)
三峡水库水体溶解磷与颗粒磷的输移转化特征分析	秦延文,韩超南,郑丙辉,马迎群,杨晨晨,刘志超,张雷,赵艳民(2152)
三峡水库蓄水至175 m后干流沉积物磷蓄积特征及释放潜力	黎睿,潘婵娟,汤显强,肖尚斌,李青云,杨文俊(2160)
不同水期洞庭湖水体中磷分布特征及影响因素	李莹杰,王丽婧,李虹,欧阳美凤(2170)
巢湖十五里河沉积物磷平衡浓度对外源磷的响应及释放风险	李如忠,鲍琴,戴源(2178)
闽江上游溪流沉积物有机磷空间分布及其环境意义分析	徐健,袁旭音,叶宏萌,张晓辉,周慧华,韩年(2186)
生态工程综合治理系统对农业小流域氮磷污染的治理效应	蒋倩文,刘锋,彭英湘,王华,姚燃,李红芳,罗沛,刘新亮,吴金水(2194)
太湖流域河流沉积物重金属分布及污染评估	张杰,郭西亚,曾野,邓建才(2202)
三峡水库支流汝溪河口水体汞的时空变化特征	马尉斌,陈秋禹,尹德良,孙涛,王永敏,王定勇(2211)
多功能型城市人工湿地水体汞分布特征及其量变分析	刘伟豪,王永敏,樊宇飞,吕东威,王定勇(2219)
不同类型城市人工湿地水体汞的分布特征	樊宇飞,刘伟豪,孙涛,苑萌,吕东威,李先源,王永敏,王定勇(2226)
微塑料对河口沉积物抗生素抗性基因的影响	黄福义,杨凯,张子兴,苏建强,朱永官,张娟(2234)
上海市郊道路地表径流多环芳烃污染特征对比及源解析	吴杰,熊丽君,吴健,沙晨燕,唐浩,林匡飞,李大雁,沈城(2240)
异龙湖不同湖区浮游植物群落特征及其与环境因子的关系	王振方,张玮,杨丽,徐玉萍,赵凤斌,王丽卿(2249)
水库热分层期藻类水华与温跃层厌氧成因分析	刘雪晴,黄廷林,李楠,杨尚业,李扬,徐进,王涵玥(2258)
绿狐尾藻对铜绿微囊藻和羊角月牙藻的抑藻效应	毕业亮,吴诗敏,周思宁,吴尚华,宿辉,白志辉,徐圣君(2265)
紫外/亚硫酸钠还原降解三氯乙酰胺的效能	伏芝萱,郭迎庆,楚文海(2271)
UV降解水溶液中拉法辛的影响因素及机制	吕娟,许志伟,王言(2278)
铝代水铁矿协同吸附砷的机制	黄博,郭朝晖,肖细元,彭驰,朱惠文,史磊,阳安迪(2287)
新型材料磁性氧化铁的除氟效能	方文侃,李小娣,方菁,吴德意(2295)
羧基改性阴极对微生物电合成系统产乙酸性能的影响机制	祁家欣,曾翠平,骆海萍,刘广立,张仁铎,卢耀斌(2302)
基于分区供氧与溶解氧调控的低C/N比污水短程硝化反硝化	吴春雷,荣懿,刘晓鹏,史会欣,章武首,金鹏康,马文伟(2310)
不同COD浓度下低基质厌氧氨氧化的启动特征	马艳红,赵智超,安芳娇,黄利,师晓娟,慕浩,陈永志(2317)
15℃SBBR短程硝化快速启动和稳定运行性能	孙艺齐,卞伟,李军,赵青,王文啸,梁东博,吴耀东(2326)
长期低聚磷条件对AO-SBR系统Accumulibacter代谢特性的影响	王少坡,李柱,赵乐丹,于静洁,赵明,郑胜达,孙力平(2333)
厌氧氨氧化颗粒污泥EPS及其对污泥表面特性的影响	杨明明,刘子涵,周杨,祁菁,赵凡,郭劲松,方芳(2341)
HN-AD菌生物强化接触氧化工艺处理猪场沼液	刘向阳,张千,吴恒,李宸,唐健泓,封丽,肖芃颖,赵天涛(2349)
温度对自养型同步脱氮工艺处理猪场废水厌氧消化液性能及微生物群落的影响	黄方玉,邓良伟,杨红男,杨含,肖友乾,王兰(2357)
城市污水处理系统真核微生物群落特性与地域性差异	秦文韬,张冰,孙晨翔,陈湛,文湘华(2368)
三江平原湿地开垦对土壤微生物群落结构的影响	王娜,高婕,魏静,刘颖,庄绪亮,庄国强(2375)
亚高山湖群中真菌群落的分布格局和多样性维持机制	刘晋仙,李鑫,罗正明,王雪,暴家兵,柴宝峰(2382)
生物质炭对双季稻田土壤反硝化功能微生物的影响	刘杰云,邱虎森,王聪,沈健林,吴金水(2394)
地膜覆盖和施肥对菜地CH ₄ 排放的影响	倪雪,江长胜,陈世杰,李晓茜,石孝均,郝庆菊(2404)
亏缺灌溉对冬小麦农田温室气体排放的影响	王晓云,蔡焕杰,李亮,徐家屯,陈慧(2413)
不同施肥模式对热区晚稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	田伟,伍延正,汤水荣,胡玉麟,赖倩倩,文冬妮,孟磊,吴川德(2426)
周期性变温对紫色土有机碳矿化的影响	曾蔓蔓,慈恩,樊晶晶,李江文,翁昊璐,李松(2435)
广西高镉异常区水田土壤Cd含量特征及生态风险评价	宋波,王佛鹏,周浪,吴勇,庞瑞,陈同斌(2443)
超富集植物藿香薹(Ageratum conyzoides L.)对镉污染农田的修复潜力	张云霞,宋波,宾娟,周子阳,陈记玲,陈同斌(2453)
种植油菜麦评价多环芳烃污染土壤的农用风险	焦海华,郭佳佳,张婧旻,张晓霞,茹文明,白志辉(2460)
土壤重金属累积对土地利用与景观格局的响应	舒心,李艳,李锋,冯靖仪,沈嘉瑜,史舟(2471)
某区生活垃圾焚烧发电厂周边及厂区内土壤中重金属元素的污染特征及评价	吕占禄,张金良,陆少游,邹天森,刘凯,张晗,谷亚亚(2483)
《环境科学》征订启事(2018)	《环境科学》征稿简则(2042)
信息(2114, 2348, 2393)	

新型材料磁性氧化锆的除氟效能

方文侃, 李小娣, 方菁, 吴德意*

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用一步共沉淀法制备了磁铁矿纳米颗粒为核和水合氧化锆为壳的磁性氧化锆材料, 研究了其除氟性能。结果表明, 磁性氧化锆对氟的 Langmuir 最大吸附量为 $35.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于磁铁矿、活性氧化铝和活性炭。磁性氧化锆对氟的吸附过程较快且吸附动力学数据符合准二级动力学模型, 吸附过程为吸热反应。磁性氧化锆对氟的吸附量随 pH 升高而降低。Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的共存对磁性氧化锆除氟没有明显影响, 而 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 明显抑制氟的吸附。磁性氧化锆吸附的氟可通过 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 成功脱附, 脱附率 99.5% ~ 99.6%。脱附后的磁性氧化锆经过再生处理可继续使用。磁性氧化锆对实际井水中的氟的去除效果低于纯水, 但适当增加投加量仍可以达到饮用水标准对氟浓度的要求。磁性氧化锆制备简单、使用后可从水中磁分离从而可反复使用, 因此是一种有较好应用前景的除氟材料。

关键词: 氟; 吸附; 磁性氧化锆; 磁铁矿; 水合氧化锆

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)05-2295-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201810066

Fluoride Removal Efficiency of Novel Material: Magnetite Core/Zirconia Shell Nanocomposite

FANG Wen-kan, LI Xiao-di, FANG Jing, WU De-yi*

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Magnetite core/zirconia shell nanocomposite (abbreviated as Fe₃O₄@ZrO₂ hereafter) was obtained using one-step co-precipitation method and its performance for removal of fluoride ion from water was studied. The results showed that the Langmuir maximum adsorption capacity of fluoride ion by Fe₃O₄@ZrO₂ was $35.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was far higher than those of magnetite, activated alumina and activated carbon. Studies of adsorption kinetics indicated that the adsorption of fluoride ion by Fe₃O₄@ZrO₂ was fast and could be well described by the pseudo-second-order model. The adsorption process of fluoride ion was an endothermic reaction. The adsorption of fluoride ion by Fe₃O₄@ZrO₂ decreased with increasing pH. Chloride, nitrate and sulfate anions, which commonly coexist in drinking water, had little effect on F⁻ adsorption, although the coexistence of HCO₃⁻ and CO₃²⁻ reduced the adsorption significantly by increasing the pH of the solution system. The fluoride adsorbed by Fe₃O₄@ZrO₂ could be successfully desorbed with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution as desorption agent. The desorption rate reached 99.5% - 99.6%. The F⁻-desorbed Fe₃O₄@ZrO₂ could be reused for the removal of F⁻ after regeneration via restoring the protonation status of surface hydroxyl groups on hydrous zirconia. The removal efficiency of fluoride by Fe₃O₄@ZrO₂ from actual well water was lower than that from pure water, but concentration limit for fluoride in drinking water could still be attained by increasing the dosage to a sufficiently high level. Fe₃O₄@ZrO₂ is a promising material for fluoride removal due to its good performance, simple preparation method and easy separation from water by providing an external magnetic field.

Key words: fluoride; adsorption; magnetic zirconia; magnetite; hydrous zirconium oxide

氟是人体所必须的微量元素之一^[1]。但过量摄入氟会严重损害人体健康, 引发骨质疏松症、关节炎、脑损伤等^[2]。我国生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006) 规定氟化物浓度不得超过 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。有报道指出我国有近 1 亿人的饮用水中含氟量超过该标准^[3]。因此, 含氟工业废水和氟超标饮用水的除氟处理已成为全球广泛关注的问题之一。

目前常用的除氟方法有沉淀法、膜分离法、离子交换法、吸附法、电凝聚法和电渗析法等^[4~6], 但大部分技术在实际工程应用中仍很受限。例如沉淀法、凝聚法等传统的处理方法很难将氟浓度削减到令人满意的水平, 膜分离法和电化学法又成本较高^[4~6]。

吸附法具有易于操作、成本较低、无二次副产

物产生等优点^[1]。但吸附法的技术优势取决于吸附剂的好坏。因此, 氟吸附剂的研究是近年来的热点之一, 主要有金属氧化物^[7~13], 羟基磷灰石^[3]、金属有机框架材料^[14]等。然而, 这些粉末态的吸附剂虽然除氟效果良好, 但使用后很难从水中分离回收。为此, 人们近年来开始研究易于从水中分离回收和反复使用的氟吸附剂。造粒是粉体吸附剂进行工程应用的传统方法, 这方面研究包括造粒羟基磷灰石^[3], 造粒水合氧化锆^[15]和造粒无定形 Zr/Al 双

收稿日期: 2018-10-12; 修订日期: 2018-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21507084); 上海交大-日立化成合作项目 (2018~6)

作者简介: 方文侃 (1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理功能材料, E-mail: fwkagic@163.com

* 通信作者, E-mail: dywu@sjtu.edu.cn

氧化物等^[16]. 另一个方法是将具有除氟能力的物质负载到传统树脂滤料表面, 例如树脂基纳米钛锆氧化物^[13] 和水合氧化锆负载阴离子交换树脂^[17] 等. 但总体来看, 如何通过简单且低成本的方法制备易分离且除氟效果好的氟吸附剂仍面临着挑战.

磁性纳米颗粒吸附剂能以纳米粒子的形式使用, 与水的接触面积达到最大化, 且也具有使用后易于从水中磁分离从而可反复使用的优点. 特别是无需固定床、不存在堵塞等问题, 运行维护很方便, 因而该技术用于水处理的研究近年来受到了较广泛的关注^[18,19]. 但用于除氟的磁性纳米颗粒吸附剂的研究却鲜见报道.

近年来, 作者采用一步共沉淀的方法制备了以磁铁矿纳米颗粒为核和水合氧化锆为壳的磁性纳米颗粒吸附剂, 已发现其可以用于水中含氧阴离子(磷)的吸附净化, 效果良好^[20~22]. 该材料的制备方法简单、无需高温处理、无需除铁盐、锆盐和碱源(NaOH)之外的任何添加剂, 只需控制合成条件即可一步得到, 因而在生产成本上具备优势^[20~22]. 本研究的目的是分析该磁性吸附剂用于不含氧的阴离子(氟)的去除性能, 以期工业废水和饮用水的除氟处理提供一个新的技术选项.

1 材料与方法

1.1 试剂

氟氧化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 购自阿拉丁试剂公司, 纯度 98%. 其它化学试剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 、 H_2SO_4 、 CH_3COOH 、 CH_3COONa 、 NaF 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 CH_3OCH_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和氟试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂公司. 氟储备液采用 NaF 配制.

1.2 材料的制备

磁性氧化锆的制备: 采用本研究室研发的一步共沉淀法^[20~22]. 将 0.125 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.25 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 0.093 8 mol 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500 mL 双蒸水中. 在搅拌条件下 ($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 用蠕动泵以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液直至终点 pH 7.6. 随后在 60°C 的烘箱中老化处理 18 h. 用双蒸水和酒精分别清洗 2 次, 最后将该固体置于 45°C 烘箱中烘干 24 h, 经过 80 目筛筛分后保存在密闭容器中供后续实验使用. 磁性氧化锆为核(磁铁矿)/壳(无定形水合氧化锆)结构, 饱和磁化强度 $23.65 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 比表面积 $150.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 具体表征结果见文献[20].

本研究按文献[20]还合成了不含锆的磁铁矿

纳米颗粒和不含铁的水合氧化锆, 并从江苏某活性氧化铝生产厂家购入了用于除氟的活性氧化铝产品, 从福建某活性炭生产厂家购入了水处理中常用的活性炭产品.

1.3 吸附实验

称取一定质量的材料于 50 mL 锥形瓶中, 加入 40 mL 氟溶液, 在一定温度的摇床内反应一定时间后磁分离, 用氟试剂分光光度法^[23] 测定上清液中的氟浓度. 原氟溶液的 pH 在 7~8 之间(随氟浓度的增加而增加). 但除 pH 影响实验和离子竞争实验外, 所有吸附实验的 pH 均调节为 6.5 ± 0.5 . 材料对溶液中氟的吸附量按下式计算:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 和 c_e 为吸附前后溶液中的氟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为氟溶液的体积 (L); m 为吸附剂质量 (g).

吸附等温线实验条件: 材料质量 0.1 g; 氟浓度 1~250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 温度 25°C ; 时间 24 h.

吸附动力学实验条件: 材料质量 0.1 g; 氟浓度 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 温度 25、40 和 55°C ; 时间 0.5、2、5、10、15、20、40、60、120、240、480、960、1 440 和 2 880 min. 采用压滤 ($0.45 \mu\text{m}$) 方法快速分离.

pH 影响实验条件: 材料质量 0.1 g; 氟浓度 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 3~11 (用 0.1 或 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸或氢氧化钠溶液调节, 文中报道的是反应结束后的平衡 pH); 温度 25°C ; 时间 24 h.

离子竞争实验条件: 材料质量 0.1 g; 氟质量浓度 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (但氟溶液中含竞争离子. 竞争离子的浓度均为氟浓度的 10 倍, 即 11.90 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 温度 25°C ; 时间 24 h.

投加量实验条件: 投加不同质量材料至 40 mL 的氟溶液 (分别采用去离子水和湖南长沙郊区某饮用水井的井水配制, 氟浓度 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中, 形成 0.375~7.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量. 温度 25°C , 时间 24 h. 井水的金属离子浓度用 ICP-AES 仪 (ICAP 6000 Radial, Thermo) 测定; 除 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 外的阴离子浓度用离子色谱仪 (METROHM, MICO) 测定; CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 用酸碱滴定法测定.

吸附-脱附-再生实验条件: 称取 0.3 g 的材料放入 250 mL 锥形瓶中, 加入浓度为 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟溶液 120 mL, 在 25°C 的摇床内反应 24 h 后磁分离并测定上清液中氟的浓度. 用去离子水清洗 1 次, 然后加入浓度为 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 120 mL, 脱附 1 h 并磁分离后, 再次测定上清液中氟浓度, 计算脱附量和脱附率. 为恢复吸附剂表面羟基的质子

化状态从而实现吸附剂的再生, 用 pH 3.0 的盐酸溶液对材料进行清洗, 直至 pH 达到 4.0 (吸附前的磁性氧化锆/水悬浊液的 pH 为 4.0). 再生完成后开始新一轮的吸附-脱附-再生实验, 共循环 4 次.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

磁性氧化锆以及作为对比的磁铁矿、水合氧化锆、活性氧化铝和活性炭对氟的吸附等温线如图 1 所示. 将吸附等温线的数据用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行了拟合, 其模型分别表示如下:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L \times Q_{\max}}$$
$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F$$

式中, c_e 为吸附平衡后氟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_e 为反应平衡时材料对氟的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $Q_{\max}$ 是根据 Langmuir 方程计算出的最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 是 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F 是 Freundlich 常数 [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$]; $1/n$ 为与吸附密度相关的常数.

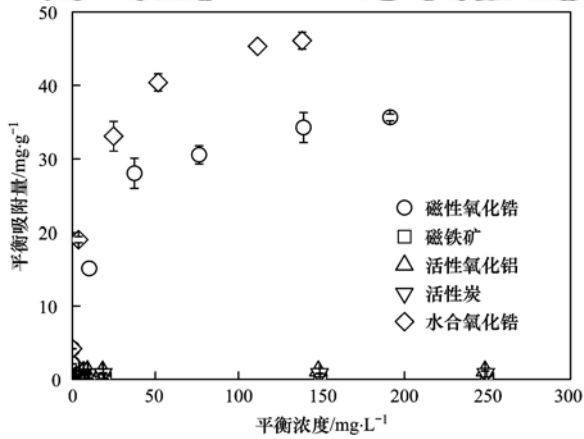


图 1 各材料的吸附等温线
Fig. 1 Adsorption isotherms of several materials

磁性氧化锆和水合氧化锆的吸附等温线数据与两吸附模型的拟合结果见图 2 和表 1. 结果表明, 磁性氧化锆和水合氧化锆的吸附等温线数据与 Langmuir 模型的拟合系数均高于 Freundlich 模型. 但由于磁铁矿、活性氧化铝和活性炭对氟的吸附量

太小, 难以用吸附模型进行拟合, 故取实验中 3 种材料的实际最高吸附量作为氟最大吸附量, 分别为: 磁铁矿 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 活性氧化铝 $1.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 活性炭 $0.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 根据 Langmuir 模型计算的结果, 磁性氧化锆对氟的最大吸附量为 $35.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于活性氧化铝和活性炭, 也是磁铁矿 ($0.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 354.6 倍. 水合氧化锆对氟的最大吸附量为 $46.30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于磁性氧化锆, 说明磁性氧化锆的吸附主体是位于外壳的无定形水合氧化锆. 特别是在平衡浓度较低时磁性氧化锆的吸附等温线近乎呈现垂直形状, 说明磁性氧化锆对浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下的氟的去除效果达到近 100%. 现国内大部分高氟地区的饮用水氟浓度在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下^[24], 因此磁性氧化锆在饮用水深度达标处理中具有良好的应用前景.

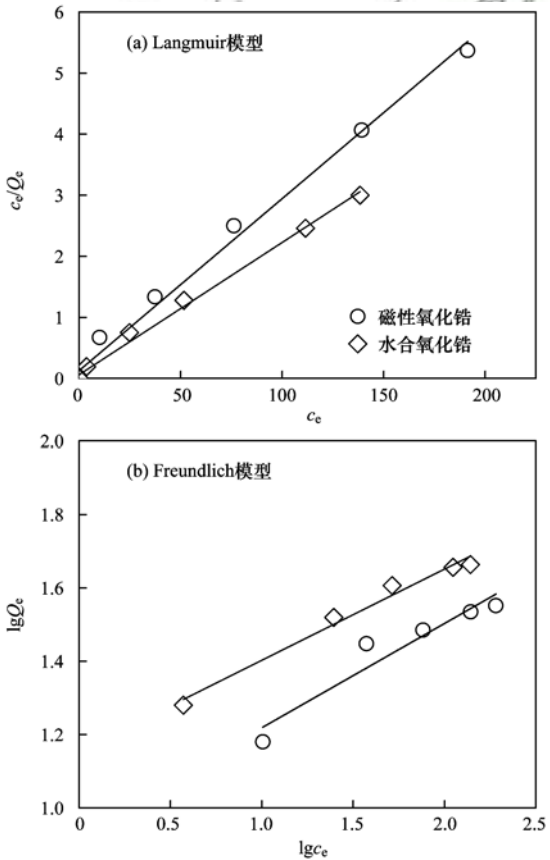


图 2 磁性氧化锆和水合氧化锆对氟的吸附等温线数据与 2 种模型的拟合结果
Fig. 2 Fitting of the adsorption isotherms data to two kinds of equations for the adsorption of fluorine by $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2$ and hydrous zirconium oxide

表 1 吸附等温线的拟合结果
Table 1 Fitting results of adsorption isotherms

材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	r^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$	n	r^2
磁性氧化锆	35.46	0.222	0.993 0	8.59	3.512	0.915 6
水合氧化锆	46.30	0.361	0.995 0	14.25	4.018	0.981 6

表 2 列出了近年来国内外报道的一些粉体、造粒及以树脂为载体的吸附材料对氟的最大吸附量,可以看出磁性氧化锆是一种除氟性能良好的吸附材料. 由于磁性氧化锆制备简单,且在实际应用过程中不存在固定床过滤处理中易出现的堵塞问题,因此具有较好的应用潜力.

表 2 磁性氧化锆与其他吸附材料除氟能力的对比¹⁾
Table 2 Comparison of fluorine adsorption capacities of Fe₃O₄@ZrO₂ with other adsorbents

材料	pH	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
粒状羟基磷灰石	N. A.	7.5	[3]
粉状羟基磷灰石	N. A.	15.2	[3]
Ce-Fe 双氧化物	N. A.	60.97	[7]
Mg-Al-Zr 三氧化物	7	22.9	[8]
Ce-Zr 双氧化物	5.8	19.5	[9]
Fe-Al-Ce 三氧化物	N. A.	2.22	[10]
氧化铈(三种不同形状)	3.5	7.0~71.5	[12]
树脂基纳米钛锆氧化物	5.8	35.1	[13]
MOF-801 金属有机框架材料	N. A.	38.20~40.26	[14]
粒状水合氧化锆	3~4	27.72	[15]
粒状无定形 Zr/Al 双氧化物	7	65.07	[16]
水合氧化锆负载阴离子交换树脂	6.5	20.9	[17]
无定形氧化铁	N. A.	60.8	[19]
Mg-Al-Me 三氧化物 (Me=La, Ce, Zr)	6	50.89~54.22	[25]
MgO/MgFe ₂ O ₄ 负载氧化石墨烯	6	34	[26]
活性氧化铝	7	1.08	[27]
Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂	6.5	35.46	本研究

1) N. A.: 文献中未提及

2.2 吸附动力学

磁性氧化锆对氟的吸附动力学实验结果如图 3 所示. 磁性氧化锆的氟吸附量随吸附时间增加先快速增加,后趋于平缓,24 h 基本达到平衡. 吸附初

期磁性氧化锆表面和溶液之间的氟浓度差最大,吸附快速. 但随吸附时间增加,溶液氟浓度不断降低,磁性氧化锆表面的吸附位点逐渐达到饱和,吸附速率变慢且吸附量逐渐趋于稳定.

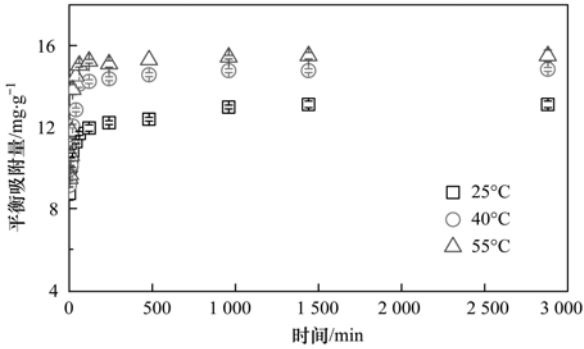


图 3 不同温度下磁性氧化锆的吸附动力学实验结果

Fig. 3 Adsorption kinetics of Fe₃O₄@ZrO₂ at different temperatures

将实验数据用准一级动力学和准二级动力学模型进行了拟合,结果见表 3. 两个模型的方程式分别如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \times t$$
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

式中, t 为反应时间 (min); Q_e 和 Q_t 为平衡时和时间为 t 时材料的氟吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 为准一级动力学常数 (min^{-1}); k_2 为准二级动力学常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]. 拟合结果表明,磁性氧化锆对氟的吸附动力学更加符合准二级动力学模型,可以判断是一个化学吸附的过程^[28].

表 3 2 种动力学模型的拟合结果

Table 3 Fitting results of the two kinetic models

温度/℃	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	r^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	r^2
25	0.002 2	13.05	0.928 4	0.011	13.04	0.999 8
40	0.002 8	14.84	0.735 0	0.015	14.84	1
55	0.004 4	15.49	0.640 6	0.020	15.50	1

为评价磁性氧化锆吸附氟的热力学性质,计算了自由能变化 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ),结果见表 4. 计算公式如下^[29, 30]:

$$K_D = \frac{Q_e}{c_e}$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_D$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$$

式中, K_D 为分配系数; R 为理想气体常数 $8.314 [\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}]$; T 为热力学温度 (K); c_e 为吸附平衡后的氟浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_e 为吸附平衡后磁性氧化锆对氟的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

计算结果表明,焓变值 ΔH^θ 为 $40.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,熵变值 ΔS^θ 为 $179.67 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$. $\Delta H^\theta > 0$ 说明磁性氧化锆吸附氟的过程是吸热反应. 在 3 个温度下自由能变值 ΔG^θ 为 $-18.35 \sim -12.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明吸附过程属于自发过程.

表 4 磁性氧化锆吸附氟的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of fluoride adsorption by Fe₃O₄@ZrO₂

T/K	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	-12.97	179.67	40.57
313	-15.66	179.67	40.57
328	-18.35	179.67	40.57

2.3 pH 影响

如图 4 所示, 磁性氧化锆对氟的吸附量随着 pH 的上升而明显下降. 例如 pH 3 时吸附量为 $20.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而当 pH 11 时吸附量仅为 $0.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 下降了约 23 倍. pH 在常规条件下一一般为 6~7, 此时该材料的吸附量是 pH 3 时的 59.5%~71.1%.

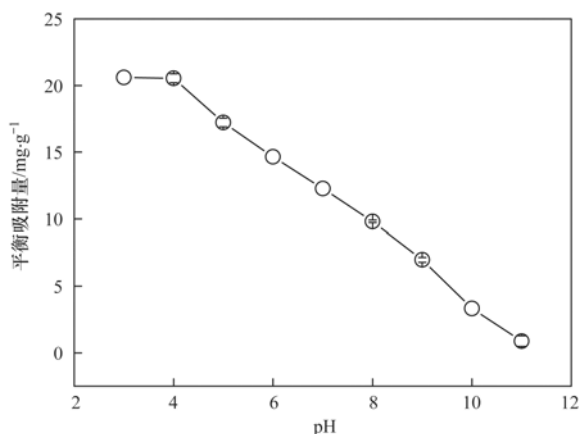
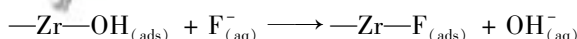


图 4 pH 对磁性氧化锆吸附除氟性能的影响

Fig. 4 Effect of pH on fluoride adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2$

pH 对磁性氧化锆吸附效果的影响可以用水合氧化锆吸附氟的机制来解释. 如 2.4 节所述, Cl^- 和 NO_3^- 2 种阴离子不会影响水合氧化锆对氟的吸附. 前人的研究成果也证实了这点^[31]. 因此, 属于物理吸附的静电引力作用不是水合氧化锆吸附氟的主要原因^[32]. 推测水合氧化锆吸附氟更主要是一个化学吸附过程, 表达如下^[32]:



以上反应式可以解释酸性条件有利于磁性氧化锆吸附氟, 而高 pH 会导致氟吸附能力的下降. 磁性氧化锆吸附氟随 pH 上升而下降可解释为: ①磁性氧化锆表面 Zeta 电位随 pH 上升而下降, 甚至为负值^[21,31], 不利于带负电的氟离子的吸附; ② OH^- 对氟离子的竞争作用.

2.4 离子竞争作用

实际饮用水中除了氟离子外, 还存在大量的其他离子, 它们可能会与氟离子发生竞争吸附. 为了进一步探索磁性氧化锆在饮用水除氟中的应用前景, 选择了饮用水中 5 种常见离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- , 研究了其对磁性氧化锆除氟的影响. 竞争离子的浓度为氟浓度的 10 倍, 以便更好地了解竞争离子的影响. 由于 pH 也影响磁性氧化锆除氟, 还测定了不同竞争离子共存下的最终 pH.

离子竞争的实验结果见图 5. 与纯水相比, Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 共存对 pH 影响很小, 因此这 3 种离子共存时产生的吸附差异可归因于离子本身的

影响, 而不是 pH 的作用. 由图 5 可以看出 Cl^- 和 NO_3^- 对氟离子的吸附几乎无影响; SO_4^{2-} 的共存使得磁性氧化锆对氟的吸附能力略有降低 (幅度 4.2%); 而 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 则会大幅降低磁性氧化锆对氟的吸附性能 (降低幅度分别为 52.0% 和 92.6%). Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 共存对氟离子的吸附影响结果体现了磁性氧化锆对氟离子的良好选择性. SO_4^{2-} 对氟吸附的影响高于 Cl^- 和 NO_3^- 可以解释为 2 价的 SO_4^{2-} 对氟的竞争强于 1 价的 Cl^- 和 NO_3^- ^[33]. 由于加入 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 显著提高了反应体系的 pH, 2 种离子共存对氟吸附的强烈影响既来自 2 种离子本身, 也来自 pH 的作用. 由于相同条件下 CO_3^{2-} 水解生成 OH^- 的能力强于 HCO_3^- , 故 CO_3^{2-} 对 pH 的提高幅度大于 HCO_3^- , 也更大程度上降低了氟的吸附能力. 进一步的研究表明 pH 7.8 和 9.9 时 (与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 共存时的 pH 相同但无 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 共存, 因此反映 pH 的单独作用) 氟吸附量下降 33.0% 和 77.3%, 说明 pH 确实是 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 影响磁性氧化锆吸附氟的主要原因. 但由于 pH 单独引起的下降幅度低于 pH 和 HCO_3^- (或 CO_3^{2-}) 的总影响, 说明 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 本身对氟吸附也有影响, 而且其影响程度大于 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} .

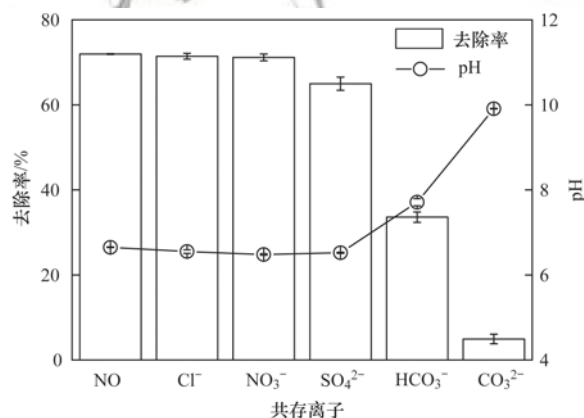


图 5 磁性氧化锆除氟的离子竞争实验结果

Fig. 5 Effect of competing anions on fluoride adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2$

2.5 循环再生实验

为了验证磁性氧化锆是否可以反复使用, 进行了循环再生实验, 结果如图 6 所示. 从中可见随着循环次数的增加, 磁性氧化锆的氟吸附量呈现缓慢降低的趋势, 但变化幅度不大. 用永久钕铁硼磁铁可进行快速高效地磁分离, 且使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 作为脱附剂时, 脱附率达到了 99.5%~99.6%, 显示了磁性氧化锆的良好稳定性和在实际应用中可反复使用的潜力.

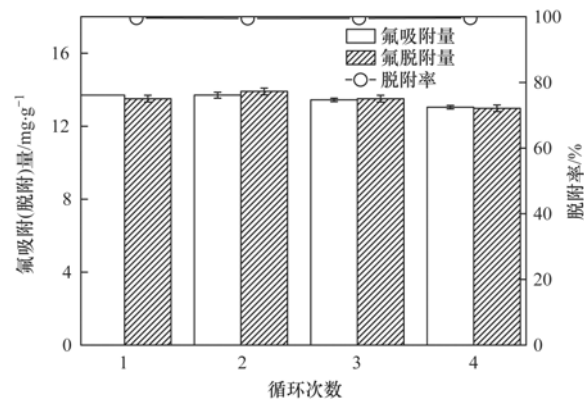


图 6 循环再生实验中氟在各循环中的吸附(脱附)量和脱附率
Fig. 6 Fluorine removal rate and desorption rate in each cycle of recycling study

2.6 投加量实验

在实际应用中, 吸附剂的投加量是一个重要的技术参数. 本研究考察了 $0.375 \sim 7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投量下磁性氧化锆对 40 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟溶液(纯水与井水配制)的吸附效果, 结果见图 7. 为了解投加量的影响和纯水与井水的差异, 所有实验的 pH 均调至 6.5 ± 0.28 . 纯水配制的氟溶液中氟的去除率由 $0.375 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量时的 28.0% 上升到了 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量时的 100% , 反应后的残余浓度由 $36.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $\sim 0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 即 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量时的残余氟浓度远低于我国生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)中规定的 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这是由于投加量的增加可以提供更多的吸附位, 从而改善净化效果. 在井水配制的氟溶液环境下, 去除率由 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量时的 22.1% 上升到了 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量时的 99.6% , 反应后的残余浓度由 38.43

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 依旧符合我国生活饮用水卫生标准. 但与纯水配制的氟溶液相比, 相同投加量下磁性氧化锆对井水配制的氟溶液中氟的去除率和吸附量都有所下降. 以 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量为例, 去除率下降了 26.9% , 磁性氧化锆的吸附量下降了 29.0% . 常见离子浓度的测定结果见表 5 (但还有其它未测成分, 包括 Fe 、 Mn 等). 可见井水中含有各种溶解性物质, 这些已测和未测成分的共存显然对氟的去除有一定影响. 但如图 7 所示, 适当增加投加量可以提高磁性氧化锆去除实际饮用水中的氟离子的效率, 而且即使在初始浓度高达 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下, 采用适当高的投加量也可以达到饮用水要求的氟浓度($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下). 因此磁性氧化锆具备饮用水除氟的实际应用价值. 但需要指出的是, 对于井水而言, 为获得对应于所需去除率的投加量, 实际工程应用时需要取得更多投加量条件下的实验数据.

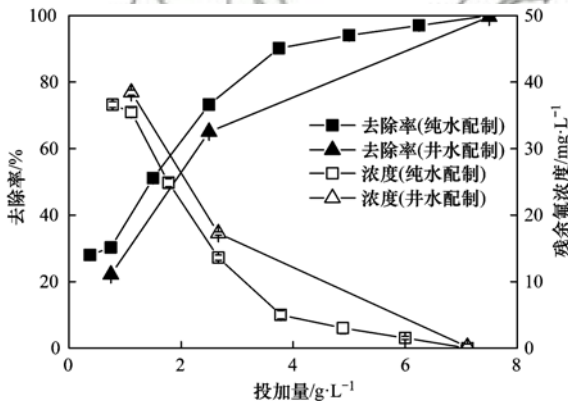


图 7 磁性氧化锆除氟的投加量实验结果

Fig. 7 Effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2$ dosage on fluoride adsorption

表 5 井水中部分成分浓度测定结果

Table 5 Results of concentration of partial components in well water

项目	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	项目	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	项目	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Li^+	0.373 8	NO_2^-	0.291 9	As	<0.03
Na^+	6.675 5	SO_4^{2-}	4.368 1	Cd	<0.002
NH_4^+	0.111 5	NO_3^-	5.979 0	Cr(VI)	<0.004
K^+	4.344 3	HCO_3^-	0.029	Hg	<0.02
Mg^{2+}	0.849 5	CO_3^{2-}	<0.004	Pb	<0.03
Ca^{2+}	2.975 7	PO_4^{3-}	0.250 9	Se	<0.06
Cl^-	1.482 0				

3 结论

与磁铁矿相比, 磁性氧化锆由于表面负载了水合氧化锆, 对氟的吸附能力大幅度提高, 饱和吸附量为 $35.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 磁性氧化锆对低浓度氟具有很好的去除效果. 磁性氧化锆对水中氟的吸附速度较快, 1 h 即可达到平衡吸附量的 82.0% . 其吸附机制为配位体交换, 吸附过程属吸热反应. 磁性氧化锆对氟的吸附受 pH 影响明显, 但 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的共存未对氟形成明显的竞争作用. 吸附后

的磁性氧化锆经 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 脱附并再生后可以反复使用. 磁性氧化锆在实际井水中的去除效果良好, 且可以通过适当提高投加量来达到饮用水标准对氟浓度的要求.

参考文献:

[1] Biswas G, Kumari M, Adhikari K, et al. A critical review on occurrence of fluoride and its removal through adsorption with an emphasis on natural minerals [J]. Current Pollution Reports, 2017, 3(2): 104-119.
[2] Zhang Q R, Li Y X, Phanlavong P, et al. Highly efficient and rapid fluoride scavenger using an acid/base tolerant zirconium

- phosphate nanoflake: Behavior and mechanism [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **161**: 317-326.
- [3] 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.
- [4] Jadhav S V, Bringas E, Yadav G D, *et al.* Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **162**: 306-325.
- [5] Praipipat P, El-Moselhy M M, Khuanmar K, *et al.* Enhanced defluorination using reusable strong acid cation exchangers in Al^{3+} form (SAC-Al) containing hydrated $\text{Al}(\text{III})$ oxide nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **314**: 192-201.
- [6] Kim E A, Park J H, Han S H, *et al.* Exploratory factor analysis of fluoride removal efficiency associated with the chemical properties of geomaterials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **334**: 178-184.
- [7] Tang D D, Zhang G K. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**: 721-729.
- [8] Sarma J, Mahiuddin S. Specific ion effect on the point of zero charge of α -alumina and on the adsorption of 3, 4-dihydroxybenzoic acid onto α -alumina surface [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **457**: 419-424.
- [9] Ghosh A, Chakrabarti S, Biswas K, *et al.* Agglomerated nanoparticles of hydrous $\text{Ce}(\text{IV}) + \text{Zr}(\text{IV})$ mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption [J]. *Applied Surface Science*, 2014, **307**: 665-676.
- [10] Chen L, Wu H X, Wang T J, *et al.* Granulation of Fe-Al-Ce nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed [J]. *Powder Technology*, 2009, **193**(1): 59-64.
- [11] Zhang C, Li Y Z, Wang T J, *et al.* Adsorption of drinking water fluoride on a micron-sized magnetic Fe_3O_4 @ Fe-Ti composite adsorbent [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **363**: 507-515.
- [12] Kang D J, Yu X L, Ge M F. Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO_2 for fluoride removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 36-43.
- [13] 陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 等. 树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟[J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 1947-1956.
- Chen J K, Nie G Z, Liu Z Y, *et al.* Performance of polymer-based titanium and zirconium oxides composite adsorbent for simultaneous removal of phosphorus and fluorine from water [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(5): 1947-1956.
- [14] Zhu X H, Yang C X, Yan X P. Metal-organic framework-801 for efficient removal of fluoride from water [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **259**: 163-170.
- [15] 许佳, 梁文艳, 于建, 等. 颗粒羟基氧化锆的除氟性能[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(6): 1767-1772.
- Xu J, Liang W Y, Yu J, *et al.* Fluoride adsorption by granular hydroxyl zirconia [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(6): 1767-1772.
- [16] Wu K, Chen Y Y, Ouyang Y Q, *et al.* Adsorptive removal of fluoride from water by granular zirconium-aluminum hybrid adsorbent: performance and mechanisms [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(16): 15390-15403.
- [17] Zhang X L, Zhang L, Li Z X, *et al.* Rational design of antifouling polymeric nanocomposite for sustainable fluoride removal from NOM-rich water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(22): 13363-13371.
- [18] Qu X L, Alvarez P J J, Li Q L. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2013, **47**(12): 3931-3946.
- [19] Gómez-Pastora J, Dominguez S, Bringas E, *et al.* Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 407-427.
- [20] Wang Z, Xing M C, Fang W K, *et al.* One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **366**: 67-77.
- [21] Wang Z, Fang W K, Xing M C, *et al.* A bench-scale study on the removal and recovery of phosphate by hydrous zirconia-coated magnetite nanoparticles [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **424**: 213-220.
- [22] 吴德意, 王哲, 范艺, 等. 一种纳米磁性颗粒吸附剂的制备方法[P]. 中国专利: CN 104971688A, 2015-10-14.
- Wu D Y, Wang Z, Fan Y, *et al.* Preparation method of nanometer magnetic particle adsorbent [P]. Chinese Patent: CN 104971688A, 2015-10-14.
- [23] HJ 489-2009, 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法[S].
- [24] 程安园. 改性活性氧化锆动态吸附除氟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [25] 汪爱河, 周康根, 刘行, 等. Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4874-4881.
- Wang A H, Zhou K G, Liu X, *et al.* Preparation of Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) composite oxides for efficient fluoride uptake [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4874-4881.
- [26] Sahoo S K, Hota G. Surface functionalization of GO with $\text{MgO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ binary oxides: A novel magnetic nano-adsorbent for removal of fluoride ions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**(2): 2918-2931.
- [27] Kang D J, Yu X L, Tong S R, *et al.* Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 731-740.
- [28] Chen J, Wang J Y, Zhang G S, *et al.* Facile fabrication of nanostructured cerium-manganese binary oxide for enhanced arsenite removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 1518-1526.
- [29] Duan S X, Xu X T, Liu X, *et al.* Highly enhanced adsorption performance of U(VI) by non-thermal plasma modified magnetic Fe_3O_4 nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **513**: 92-103.
- [30] Zarei S, Niad M, Raanaei H. The removal of mercury ion pollution by using Fe_3O_4 -nanocellulose: Synthesis, characterizations and DFT studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 258-273.
- [31] Dou X M, Mohan D, Pittman C U Jr, *et al.* Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **198-199**: 236-245.
- [32] Yu Z C, Xu C H, Yuan K K, *et al.* Characterization and adsorption mechanism of ZrO_2 mesoporous fibers for health-hazardous fluoride removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **346**: 82-92.
- [33] Sujana M G, Mishra A, Acharya B C. Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies [J]. *Applied Surface Science*, 2013, **270**: 767-776.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Regional Transport of Atmospheric Particulate Matter in Beijing from October to November, 2016	ZHANG Han-yu, CHENG Shui-yuan, YAO Sen, <i>et al.</i> (1999)
Chemical Compositions, Mass Concentrations, and Emission Factors of Particulate Organic Matters Emitted from Catering	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, QIAO Li-ping (2010)
Size Distributions of Aerosol During the Summer at the Summit of Mountain Taishan (1534 m) in Central East China	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, YIN Yan, <i>et al.</i> (2019)
Concentration Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} During Wintertime in Zhengzhou-Xinxiang	YAN Guang-xuan, ZHANG Pu-zhen, HUANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2027)
Scenario Analysis of PM _{2.5} Concentration Targets and Milestones in China	HE Jin-yu, YAN Li, WANG Yan-chao, <i>et al.</i> (2036)
PM _{2.5} Emission Characteristics and Estimation of Emission Reduction Potential from Typical Industrial Sources in Anyang	DU Xiao-shen, YAN Li, HE Jin-yu, <i>et al.</i> (2043)
Emission Characteristics and List of Inorganic Elements in Fine Particles of Typical Industrial Kilns in Zhengzhou City	ZHAO Qing-yan, HAN Shi-jie, ZHANG Yi-shun, <i>et al.</i> (2052)
Composition and Atmospheric Reactivity of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in the Urban Area of Nanjing, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (2062)
Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol of VOCs from Fossil Fuel Combustion in Lanzhou City	LIU Zhen, ZHU Yu-fan, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (2069)
Inventory and Characteristics of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) for 12 Deciduous Fruit Trees	LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, LI Qi, <i>et al.</i> (2078)
Ion Concentrations and Their Spatial Variability in Underground Water and Surface Water in Typical Terrestrial Ecosystems in China	HUANG Li, ZHANG Xin-yu, YUAN Guo-fu, <i>et al.</i> (2086)
Status of Antibiotic Contamination and Ecological Risks Assessment of Several Typical Chinese Surface-Water Environments	LIU Xi, WANG Zhi, WANG Xue-lei, <i>et al.</i> (2094)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Bodies in Seven Basins of China	FAN Bo, WANG Xiao-nan, HUANG Yun, <i>et al.</i> (2101)
Occurrence, Input, and Seasonal Variations of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Rivers and Drain Outlets from the Dalian Coastal Area, China	CHEN Hong, HAN Jian-bo, ZHANG Can, <i>et al.</i> (2115)
Space-time Characteristics and Environmental Significance of Stable Isotopes in Precipitation at an Arid Inland River Basin	YUAN Rui-feng, LI Zong-xing, CAI Yu-qin, <i>et al.</i> (2122)
Regional Evolution and Control Factors of Karst Groundwater in Liulin Spring Catchment	HUNAG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (2132)
Major Ionic Characteristics and Controlling Factors of Karst Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2143)
Analysis of Transport and Transformation Characteristics Between Dissolved Phosphorus and Particulate Phosphorus in Water of the Three Gorges Reservoir	QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2152)
Vertical Distribution Profiles and Release Potential of Mainstream Column Sediments in the Three Gorges Reservoir After Impoundment to 175 m	LI Rui, PAN Chan-juan, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2160)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phosphorus in the Dongting Lake at Different Water Periods	LI Ying-jie, WANG Li-jing, LI Hong, <i>et al.</i> (2170)
Effects of Exogenous Carbon Addition on Equilibrium Phosphate Concentration and Risk of Phosphorus Release from Sediments in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, DAI Yuan (2178)
Spatial Distribution of Organic Phosphorus in Sediment and Its Environmental Implication in the Upper Stream of Minjiang River	XU Jian, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2186)
Nitrogen and Phosphorus Removal by Integrated Ecological Engineering Treatment System in a Small Agricultural Watershed	JIANG Qian-wen, LIU Feng, PENG Ying-xiang, <i>et al.</i> (2194)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in River Sediments from Lake Taihu Basin	ZHANG Jie, GUO Xi-ya, ZENG Ye, <i>et al.</i> (2202)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in the Water of the Ruxi River Estuary, a Typical Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	MA Wei-bin, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2211)
Mercury Distribution Characteristics and Its Mass Balance in a Multifunctional Urban Wetland	LIU Wei-hao, WANG Yong-min, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (2219)
Distribution Characteristics of Mercury in Different Urban Constructed Wetlands	FAN Yu-fei, LIU Wei-hao, SUN Tao, <i>et al.</i> (2226)
Effects of Microplastics on Antibiotic Resistance Genes in Estuarine Sediments	HUANG Fu-yi, YANG Kai, ZHANG Zi-xing, <i>et al.</i> (2234)
Comparison and Source Apportionment of PAHs Pollution of Runoff from Roads in Suburb and Urban Areas of Shanghai	WU Jie, XIONG Li-jun, WU Jian, <i>et al.</i> (2240)
Characteristics of Phytoplankton Community and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Yilong Lake, Yunnan Province, China	WANG Zhen-fang, ZHANG Wei, YANG Li, <i>et al.</i> (2249)
Algal Bloom and Mechanism of Hypoxia in the Metalimnion of the Lijiahe Reservoir During Thermal Stratification	LIU Xue-qing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2258)
Allelopathic Effects and Allelochemicals of <i>Myriophyllum elatinoide</i> s on <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Selenastrum capricornutum</i>	BI Ye-liang, WU Shi-min, ZHOU Si-ning, <i>et al.</i> (2265)
Removal Efficiency of Trichloroacetamide by UV/Sodium Sulfite	FU Zhi-xuan, GUO Ying-qing, CHU Wen-hai (2271)
Influencing Factors and Transformation Mechanism of Venlafaxine Degradation by UV	LÜ Juan, XU Zhi-wei, WANG Yan (2278)
Mechanism of Synergistic Adsorption of Arsenic and Cadmium by Aluminium-substituted Ferrihydrites	HUANG Bo, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (2287)
Fluoride Removal Efficiency of Novel Material: Magnetite Core/Zirconia Shell Nanocomposite	FANG Wen-can, LI Xiao-di, FANG Jing, <i>et al.</i> (2295)
Impact Mechanisms of Carboxyl Group Modified Cathode on Acetate Production in Microbial Electrosynthesis Systems	QI Jia-xin, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (2302)
Partial Nitrification and Denitrification of Low C/N Ratio Sewage Based on Zoning Oxygen and Dissolved Oxygen Control	WU Chun-lei, RONG Yi, LIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (2310)
Start-up Performance of Low-substrate Anaerobic Ammonium Oxidation Under Different COD Concentrations	MA Yan-hong, ZHAO Zhi-chao, AN Fang-jiao, <i>et al.</i> (2317)
Partial Nitrification Fast Start-up and Stable Performance of 15°C SBBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (2326)
Effects of Long-term Poly-P Deficiency on the Metabolic Properties of <i>Accumulibacter</i> in AO-SBR System	WANG Shao-po, LI Zhu, ZHAO Le-dan, <i>et al.</i> (2333)
Extracellular Polymeric Substances of ANAMMOX Granular Sludge and Its Effects on Sludge Surface Characteristics	YANG Ming-ming, LIU Zi-han, ZHOU Yang, <i>et al.</i> (2341)
Treatment of Piggery Biogas Slurry by Enhanced Biological Contact Oxidation with HN-AD Bacteria	LIU Xiang-yang, ZHANG Qian, WU Heng, <i>et al.</i> (2349)
Effect of Different Temperatures on the Performance of Autotrophic Nitrogen Removal and Microbial Community from Swine Wastewater	HUANG Fang-yu, DENG Liang-wei, YANG Hong-nan, <i>et al.</i> (2357)
Characteristics and Regional Heterogeneity of Eukaryotic Microbial Community in Wastewater Treatment Plants	QIN Wen-tao, ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, <i>et al.</i> (2368)
Effects of Wetland Reclamation on Soil Microbial Community Structure in the Sanjiang Plain	WANG Na, GAO Jie, WEI Jing, <i>et al.</i> (2375)
Distribution Pattern and Diversity Maintenance Mechanisms of Fungal Community in Subalpine Lakes	LIU Jin-xian, LI Cui, LUO Zheng-ming, <i>et al.</i> (2382)
Influence of Biochar Amendment on Soil Denitrifying Microorganisms in Double Rice Cropping System	LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, WANG Cong, <i>et al.</i> (2394)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on CH ₄ Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, JIANG Chang-sheng, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (2404)
Effects of Water Deficit on Greenhouse Gas Emission in Wheat Field in Different Periods	WANG Xiao-yun, CAI Huan-jie, LI Liang, <i>et al.</i> (2413)
Effects of Different Fertilization Modes on Greenhouse Gas Emission Characteristics of Paddy Fields in Hot Areas	TIAN Wei, WU Yan-zheng, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (2426)
Effects of Cyclical Temperature Fluctuations on Organic Carbon Mineralization in Purple Soil	ZENG Man-man, CI En, FAN Jing-jing, <i>et al.</i> (2435)
Cd Content Characteristics and Ecological Risk Assessment of Paddy Soil in High Cadmium Anomaly Area of Guangxi	SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (2443)
Remediation Potential of <i>Ageratum conyzoides</i> L. on Cadmium Contaminated Farmland	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, BIN Juan, <i>et al.</i> (2453)
Evaluation of the Potential Agricultural Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil by Planting <i>Lactuca sativa</i> L.	JIAO Hai-hua, GUO Jia-jia, ZHANG Jing-min, <i>et al.</i> (2460)
Impacts of Land Use and Landscape Patterns on Heavy Metal Accumulation in Soil	SHU Xin, LI Yan, LI Feng, <i>et al.</i> (2471)
Pollution Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Surface Soil Around a Municipal Solid Waste Incineration Power Plant	LÜ Zhan-lu, ZHANG Jin-liang, LU Shao-you, <i>et al.</i> (2483)