

doi: 10.12029/gc20230513001

李祥志, 曹文庚, 李英, 赵志鹏, 任宇, 肖舜禹, 李泽岩, 那静. 2024. 含氟地下水的危害、治理技术现状与进展[J]. 中国地质, 51(2): 457-482.

Li Xiangzhi, Cao Wengeng, Li Ying, Zhao Zhipeng, Ren Yu, Xiao Shunyu, Li Zeyan, Na Jing. 2024. Harmfulness of fluorine-bearing groundwater and its current situation and progress of treatment technology[J]. Geology in China, 51(2): 457-482(in Chinese with English abstract).

含氟地下水的危害、治理技术现状与进展

李祥志^{1,2}, 曹文庚^{1,2}, 李英³, 赵志鹏⁴, 任宇^{1,2}, 肖舜禹⁵, 李泽岩^{1,2}, 那静⁵

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北石家庄 050061; 2. 自然资源部地下水科学与工程重点实验室, 河北石家庄 050061; 3. 宁夏回族自治区地质局, 宁夏银川 750011; 4. 宁夏回族自治区水文环境地质调查院, 宁夏银川 750021; 5. 华北水利水电大学, 河南郑州 450046)

摘要:【研究目的】地下水氟污染在世界范围内都被认为是一项重大公共卫生危害。据统计, 全球有约 2 亿多人正面临氟中毒风险, 至少有 28 个国家出现过饮用高氟水造成的氟中毒事件。高氟地下水主要分布于干旱缺水的欠发达地区, 普遍缺乏可替代的饮用水源, 使地方性氟中毒问题长期得不到有效解决。因此, 研发经济可行的氟化物去除技术成为解决高氟地下水问题的关键。【研究方法】基于文献调研结果, 以现阶段全球含氟地下水的污染现状为基础, 综合考虑研究深度、理论和应用可行性、去除效率、可再生性等多种因素, 对国内外含氟地下水研究和应用案例进行总结分析。【研究结果】介绍了世界范围内含氟地下水的成因和分布, 系统总结了现有主流含氟地下水处理技术的优劣、除氟机理和应用进展, 并对存在问题和未来发展趋势进行了分析和展望。【结论】每种技术都有各自的处理优势和一定的局限性, 在选择和应用时需要综合考虑含氟地下水的水质情况和目标需求。同时, 当前的地下水除氟技术在研发过程中也存在服务目标针对性不强、综合处理效率不佳以及吸附容量应用与理论值偏差较大等问题。多种处理工艺的耦合应用可以更好地发挥不同处理技术的优势, 取得取长补短的效果, 正受到人们日益关注。此外, 多污染物的联合去除以及结构可人工调控的新型吸附材料的设计研发也是未来重要发展方向。

关键词: 氟; 致病元素; 危害性; 地下水; 去除技术; 污染修复; 水文地质调查工程

创新点: 1) 系统分析了主流除氟技术的机理和应用进展, 明确在选择和应用具体的除氟技术时需综合考虑含氟地下水的水质情况和目标处理需求。2) 总结了各种处理技术的优劣, 并对存在的问题和未来发展趋势进行了分析和展望。

中图分类号: P641; X523 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)02-0457-26

Harmfulness of fluorine-bearing groundwater and its current situation and progress of treatment technology

LI Xiangzhi^{1,2}, CAO Wengeng^{1,2}, LI Ying³, ZHAO Zhipeng⁴, REN Yu^{1,2}, XIAO Shunyu⁵, LI Zeyan^{1,2},
NA Jing⁵

(1. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geosciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China; 2. Key Laboratory of Groundwater Science and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, Hebei,

收稿日期: 2023-05-13; 改回日期: 2023-07-08

基金项目: 国家重点研发计划项目课题(2022YFC3703701)、河北自然科学基金优秀青年科学基金项目(D2020504032)、中国地质调查局中国地质科学院基本科研业务费项目(KY202301)及宁夏地下水与生态环境效应研究人才小高地项目联合资助。

作者简介: 李祥志, 男, 1988 年生, 博士, 助理研究员, 主要从事水文地质与水资源研究工作; E-mail: lixiangzhi@mail.cgs.gov.cn。

通讯作者: 曹文庚, 男, 1985 年生, 博士, 副研究员, 主要从事水文地质与水文地球化学方面研究工作; E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn。

China; 3. Geological Bureau of Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan 750011, Ningxia, China; 4. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology of Ningxia, Yinchuan 750021, Ningxia, China; 5. North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, Henan, China)

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] Fluorine contaminated groundwater is considered a major public health hazard worldwide. According to statistics, over 200 million people worldwide are at risk of fluorosis, and at least 28 countries have experienced fluorosis incidents caused by drinking high fluoride water. High fluoride groundwater is mainly distributed in underdeveloped areas with drought and water scarcity, and there is a general lack of alternative drinking water sources, making the problem of endemic fluorosis difficult to effectively solve for a long time. Therefore, developing economically feasible fluoride removal technologies has become the key to solving the problem of high fluoride groundwater. **[Methods]** Based on the results of literature research and the current global pollution status of fluorinated groundwater, This article summarized and analyzed the research and application cases of fluorinated groundwater both domestically and internationally, taking into account various factors such as research depth, theoretical and application feasibility, removal efficiency, and renewability comprehensively. **[Results]** This article systematically introduced the causes and distribution of fluorinated groundwater worldwide, summarized the advantages and disadvantages of existing mainstream fluorinated groundwater treatment technologies, fluoride removal mechanisms and application progress, and analyzed and prospected the existing problems and future development trends. **[Conclusions]** Each technology had its own processing advantages and certain limitations, and when selecting and applying specific technologies, it was necessary to comprehensively consider the water quality and target requirements of fluorine contaminated groundwater. At the same time, there were also problems in the current research and development process of groundwater fluoride removal technology, such as lack of targeted service objectives, poor comprehensive treatment efficiency, and significant deviation between the application of adsorption capacity and theoretical values. The coupling application of multiple treatment processes could better leverage the advantages of different treatment technologies and achieved the effect of complementing each other's strengths, which was receiving increasing attention from people. In addition, the joint removal of multiple pollutants and the design and development of new adsorption materials with manually adjustable structures are also important development directions in the future.

Key words: fluorine; pathogenic element; harmfulness; groundwater; removal technology; pollution remediation; hydrogeological survey engineering

Highlights: 1) A systematic analysis was conducted on the removal mechanism and application progress of mainstream fluoride removal technologies, and it was clarified that when selecting and applying specific fluoride removal technologies, it was necessary to comprehensively consider the water quality of fluorine contaminated groundwater and target treatment needs. 2) This study summarized the advantages and disadvantages of various processing technologies, and analyzed and forecasted the existing problems and future development trends.

About the first author: LI Xiangzhi, male, born in 1988, Ph.D., assistant researcher, mainly engaged in hydrogeology and water resources research; E-mail: lixiangzhi@mail.cgs.gov.cn.

About the corresponding author: CAO Wengeng, male, born in 1985, Ph.D., associate researcher, mainly engaged in hydrogeology and hydrogeochemistry research; E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn.

Fund support: Supported by the projects of National Key Research and Development Program (No.2022YFC3703701), Outstanding Youth Science Fund of Hebei Natural Science Foundation (No.D2020504032), Basic Scientific Research of Chinese Academy of Geological Sciences and China Geological Survey (No.KY202301), and Small Highland Project of Research Talents on Groundwater and Ecological Environmental Effects in Ningxia.

1 引 言

地下水在世界水资源中占有举足轻重的地位,

是包括中国在内的许多地区人类生产生活的主要供应来源,为世界约 70% 的农田提供灌溉用水,在经济欠发达的东亚和非洲地区,有 80% 以上的人口

将地下水作为饮用水源 (Ayoob et al., 2008)。近 30 年来地下水占中国总供水量的比例翻了一番 (Cao et al., 2022)。几种自然或人为活动产生的离子, 如砷、铁、锰、硝酸盐、氟化物等的存在, 可能会对地下水水质产生重要损害 (Zhou, 2017)。根据世界卫生组织提供的数据, 在全球范围内地下水中影响人类健康的最重要的无机污染物是砷和氟 (Thompson et al., 2007)。关于地下水中的砷污染情况近年来受到广泛关注 (郭华明等, 2007; 王焰新等, 2010; Liu et al., 2021; 曹文庚等, 2022), 而相比之下饮用水中的氟污染受到的关注度则略显不足。

人体所需的大多数微量元素主要通过食物获取, 但氟元素主要通过饮水摄入, 因此以高氟地下水作为饮用水源居民更容易遭受健康威胁 (Vithanage and Bhattacharya, 2015)。人体摄入过量的氟会导致各种疾病, 如氟斑牙病、骨质疏松症、脆骨症、关节炎、癌症、不孕症、甲状腺疾病和阿尔茨海默氏症等 (Yadav et al., 2019), 此外, 对人体肝脏、松果体、造血功能以及部分酶的合成和催化活性以及神经传导等也有一定影响 (Malin et al., 2019; Ouyang et al., 2021)。氟对动植物也同样存在毒性, 动物过量摄入氟会对生殖、生长、甲状腺激素、学习和记忆能力、血液和喂养效率产生毒性影响 (Dolotseva, 2013); 植物从污染的土壤中吸收的氟化物被输运到嫩枝, 引起生理、生化和结构损伤, 甚至细胞死亡 (Gupta and Mondal, 2015; Yadav et al., 2018)。除了对人体和动植物健康的影响外, 水源中过量的氟也会产生社会经济影响。例如, 在坦桑尼亚许多耗资数百万先令的浅井和部分深井已陆续因高氟水问题被废弃 (Kimambo et al., 2019)。目前, 国际上主流的三大饮用水水质标准均对氟提出了浓度限制, 即美国饮用水水质标准 (EPA) (≤ 4 mg/L)、欧盟饮用水水质标准 (EC98/83) (0.7~1.5 mg/L) 和世界卫生组织饮用水水质标准 (WHO) (≤ 1.5 mg/L)。中国于 2022 年 3 月 15 日最新发布并已于 2023 年 4 月 1 日正式实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022), 仍然沿用了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中 1.0 mg/L 的限制要求。其他一些亚洲国家如日本和泰国等规定饮用水中氟化物的含量分别不得超过 0.8 mg/L 和 0.7 mg/L。

对于高氟地下水分布区的居民饮用水问题, 在没有可选择的水源替代情况下, 除氟技术是解决该问题的唯一途径。因此, 高氟地下水的处理技术一直是国内外水处理领域的重要研究课题。除氟工艺的根源最早可以追溯到 20 世纪 30 年代初, 1931 年, Churchill、Smith 和 Velu 等几乎同时发现氟能引发氟斑牙后, 广大科研工作者就开始致力于从水体中去除氟离子的研究 (Ghorai and Pant, 2005)。直到 1934 年美国的 Bornff 最早发现了活性氧化铝在除氟方面的优异性能 (Bornff, 1934)。1952 年美国公共卫生局在得克萨斯州兴建了第一个容量为 500 m³ 的活性氧化铝除氟滤床。中国对除氟技术的研究起步相对较晚, 1963 年在甘肃雅布赖盐场建成国内第一套活性氧化铝除氟装置, 随后 1984 年在山东省高密县大栏乡首次采用骨炭法除氟 (刘杰, 2016)。近年来, 相关的基础理论、全球地下水氟污染数据积累以及地下水除氟工艺、机理等相关研究均已取得长足进展, 如结构可控的新材料设计, 集合了多种材料优势的复合材料合成等。根据除氟机理不同, 目前主流的除氟技术主要有沉淀法 (混凝沉淀和化学沉淀)、离子交换法、电絮凝法、吸附法、膜分离法等, 每种技术都有一定的局限性, 部分工艺单独处理甚至可能无法达到达标排放的标准。

综上所述, 高氟地下水是一个亟待解决的普遍性问题, 对生物及其赖以生存的环境有着广泛的潜在危害。了解高氟地下水的成因和分布, 认识并控制氟污染, 特别是降低地下饮用水中氟的含量是解决目前地方性氟中毒问题的基础, 仍然是当下人们面临的一个全球性的重要课题。本文旨在系统地整理、回顾和分享高氟地下水的污染现状以及目前可用的主流除氟技术的最新情况和未来发展方向, 以期为更好地认识并最终解决地下水氟污染问题提供帮助。

2 含氟地下水的污染现状

2.1 高氟地下水的成因

影响地下水中氟含量的因素众多, 与地壳活动、地形地貌、岩石性质和矿物成分、气候、自然界中的物理化学作用以及人类和动植物活动等因素关系密切 (图 1), 从地下水中氟化物的主要来源来

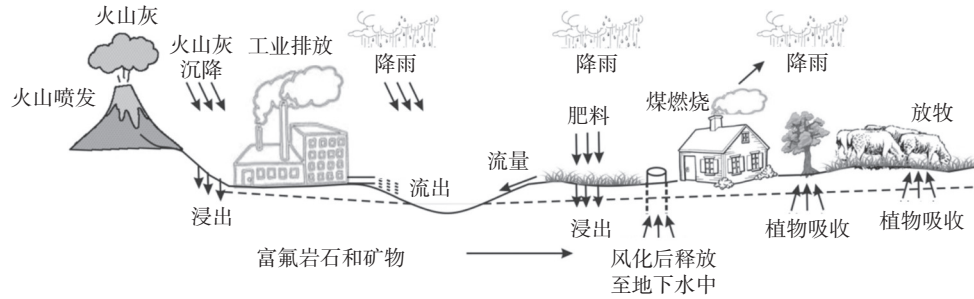


图1 地下水中氟离子的来源(据 Vithanage and Bhattacharya, 2015 修改)
Fig.1 Sources of fluoride ions in groundwater (modified from Vithanage and Bhattacharya, 2015)

看,天然原因和人类的生产、生活活动是高氟地下水形成的两大原因。

大量研究表明,自然条件下,高氟地下水是长期地质演化或短期地球化学作用的结果(Sharif et al., 2008)。目前高氟水形成的3个公认的主要因素为矿物、气候和地下水的停留时间(Abiye et al., 2018; Dong et al., 2022)。另外,地热因素也被认为在其形成过程中起了重要作用(Olaka et al., 2016),例如,中国南方的地热水中和北方大部分盆地/平原中都发现了高氟地下水(Jia et al., 2018)。常见的含氟量较高的矿物包括萤石、冰晶石、云母、氟磷灰石、锂云母、角闪石、白云母、氟钨矿等,这些矿物在花岗质岩石和高级变质岩如片麻岩中含量最为丰富(Castaneda et al., 2021)。氟离子的地球化学特征(离子半径 1.36 Å)与羟基离子的地球化学特征(离子半径 1.40 Å)相似,因此它们之间可以很容易发生离子交换(Chandrajith et al., 2020),地下水在含水层中流动时,矿物中的氟与水中的羟基离子发生交换,转移到地下水中(Ghosh et al., 2022)。在潮湿气候条件下,溶解在水中的氟离子随水流迅速流走,往往难以富集,而干旱缺水的气候条件下,特别是普遍的高环境温度引起的蒸发,可大大增加水中氟化物的浓度(Wang et al., 2021)。通常情况下,大多数含氟矿物的溶解速度都很慢,水和矿物之间的相互作用会受地下水驻留在某一层位的时间限制,例如,某些条件下,氟化物浓度会与收集水样的深度或停留时间发生直接的联系(Hudak and Sanmanee, 2003)。另外,氟化物进入地下水的流动性也取决于地下水化学成分,如pH值、 HCO_3^- 以及碱金属和碱土金属的可用性(Chandrajith et al., 2020)。例如:地下水中的氟化物在pH 3~4的范围

内能被土壤矿物有效吸附,并在pH 6.5以上明显下降(Savenko, 2001);碳酸盐岩是氟化物的一个重要的沉积汇,氟化物在碳酸盐岩中的可浸出性与溶液中 HCO_3^- 含量相关;当萤石的溶解达到极限时,水中氟化物含量与钙离子浓度存在明显的负相关关系,萤石的溶解度最终决定了地下水中氟化物的最大浓度(Chae et al., 2007)。

高氟地下水的人类生产活动来源主要是大量含氟工业废水的排放,包括但不限于玻璃陶瓷、水泥、制药、半导体制造、电镀、炼铝、制砖、钢铁、火力发电等行业,这些都产生大量含氟废水,氟元素随污水进入地下水系统,增加了大规模氟污染的可能性(Wang et al., 2021; Ghosh et al., 2022)。中国目前主要有3类含氟废水排放源(徐敬生, 2014): (1)以萤石为原料直接生产氟化物,例如,钢铁行业转炉炼钢时加入的萤石在冶炼过程中产生的大量含氟废水; (2)以氟化物为原料加工生产其他产品,如电解铝行业在生产过程中需要加入氟化铝(AlF_3)和冰晶石(Na_3AlF_6); (3)因工业原料中含氟而需要在生产过程中去氟。目前国内针对含氟污水的处理设施尚不完善,通过多种途径最终进入地下水后容易富集形成高氟地下水(吕晓立等, 2024)。此外,工业生产排放的含氟废渣经过地表水或雨水淋溶作用(Onyango et al., 2009),含氟废气经降雨过程,农业生产使用的肥料和农药经传统灌溉过程(Meenakshi and Viswanathan, 2007)都是地下水中可能的氟富集来源。

2.2 国内外含氟地下水分布

地下水氟污染在世界范围内都被认为是一项重大公共卫生危害。据统计,全球有约2亿多人口正面临氟中毒风险,至少有28个国家出现过由于

饮用高氟水造成的氟中毒事件(Loganathan et al., 2013; Khatri and Tyagi, 2015)。据报道,印度一些地区地下水中的氟化物浓度甚至超过 30 mg/L (Sharma et al., 2011), 针对地方性氟中毒具有的区域性特点, 许多国家在对地氟病命名时直接采用了其所在区域的名字, 比如日本的“阿苏火山病”, 美国的“德克萨斯牙齿”等(张开胜, 2016)。有学者基于文献报道的氟浓度数据库和全球范围内的气候和地形信息, 将地球化学知识与统计方法相结合, 绘制得到了世界范围地下水中氟离子浓度超标(>1.5 mg/L)区域的概率分布图(Amini et al., 2008), 发现高氟水在非洲北部、中东和亚洲西部的大部分区域分布比较集中。由于自然气候的原因, 这些地区人均饮水量相对较高。例如, 在加纳等地, 人们每天平均消耗更多的水(3~4 L), 超过了世界卫生组织每人每天 2 L 的标准(Jha and Tripathi, 2021), 因此, 也更容易遭受氟中毒风险。陆地上主要有 2 条氟分布带, 其一沿东非大峡谷途经叙利亚、约旦、埃及、利比亚、阿尔及利亚、苏丹和肯尼亚, 其二则从土耳其途经伊拉克、伊朗、阿富汗、印度、泰国北部至中国全境(Özmen et al., 2011), 此外, 美国和日本也有类似的高氟地下水带(Ayoob and Gupta, 2006)。

中国是亚洲地下水氟污染最为严重的国家之一, 除了上海, 其余 30 多个省市自治区均存在不同程度的地方性氟中毒现象(杨彪, 2012; 韩颖等, 2017), 尤其新疆、内蒙古、青海、宁夏、河北、河南等西北、华北部分干旱半干旱地区最为严重(Wen et al., 2013)。靠近中部的安徽省地下水氟污染也较为严重, 例如, 蒙城县地下水氟含量常年保持在 3.64 mg/L 上下(张开胜, 2016)。高氟地下水在很长的一段时间内没有受到人们普遍重视, 直到 20 世纪 70—80 年代后, 地方性氟中毒才逐渐引起国内外的关注(徐敬生, 2014)。中国地方性氟中毒主要分为饮水型、燃煤型和饮茶型 3 种类型, 其中, 饮水型是中国最主要的地方性氟中毒类型(中华人民共和国国家卫生健康委员会, 2019)。

根据地下水中氟的形成原因, 从地理分布上, 中国高氟地下水可分为 3 种类型(安永会等, 2006; 何锦等, 2010): 一是浅层高氟地下水, 主要分布在甘肃、内蒙古、吉林和黑龙江等部分地区, 水中的氟主要以盐碱化、蒸发浓缩作用形成; 二是深层高氟

地下水, 主要分布在渤海湾及河南等部分地区, 水中的氟主要来源于地下缓慢径流下富氟矿物的溶滤作用; 三是深成断裂脉状地下水, 主要集中在四川、广西以及江西等部分地区, 主要是由以泉的形式出露的呈带状分布的断裂热泉引起。我国曾于 1983—1988 年在全国范围内进行了饮用水质量调查, 并用插值法绘制了分辨率为 15'×15' 的全中国地下水氟分布图(中央爱国卫生运动委员会, 1990); 随后在 2000—2020 年间(其中 90% 采集于 2010 年之后)共补充采集了 6513 份含氟地下水样品, 其中 1594 份(24.5%)超过 1.5 mg/L; 据最新估计, 由于使用未经处理的高氟地下水作为饮用水, 全国有潜在氟中毒风险的总人数大约有 8900 万人, 占总人口的 6%(Cao et al., 2022)。华北地区饮用高氟地下水的人口无论相对比例还是绝对数量都居于全国首位, 属于高氟地下水重灾区, 其中河南和内蒙古所占比例都达到了 45%, 天津更是达到了 70%(崔自敏, 2011)。

综上, 世界地方性氟中毒主要分布在经济欠发达国家以及发展中国家的农村和偏远地区, 由于受制于技术及资金短缺, 且普遍缺乏可替代的饮用水源, 使得地方性氟中毒问题长期一直没有得到有效解决。因此, 寻找技术可行、操作简单且成本低廉的氟化物去除方法十分重要。

3 含氟地下水的常用治理技术

3.1 沉淀法

沉淀法包括化学沉淀法和混凝沉淀法, 是发展较早也较为成熟的一种除氟方法, 可应用于高氟地下水的处理, 但在氟含量 1000 mg/L 以上的高浓度工业级别废水的预处理应用中更为普遍。

化学沉淀法一般是指向含氟废水中投加石灰、钙盐或磷酸盐等沉淀剂, 使溶液中的氟离子转化为固态沉淀物, 再将固-液分离达到去除氟离子的目的。例如: 石灰粉或石灰乳作为沉淀剂在处理高浓度酸性废水时效果显著, 酸性较强的可加入石灰粉, 弱酸性的则可投加石灰乳悬浊液, 基本原理是利用碱性的石灰中和废水中过量的酸, 使溶液的 pH 总体上升, 石灰中的钙离子与氟离子反应生成氟化钙沉淀, 固液分离后完成对氟离子的去除。用作沉淀剂的钙盐最常用的主要是氯化钙和硫酸钙等

成本较低的可溶性盐,其原理是同石灰类似,使钙离子与氟离子反应生成氟化钙沉淀,但跟石灰不同,钙盐本身溶解度很高,沉淀剂效率得到大大提升,但加入后对 pH 影响不大,因此对于酸度不大的含氟废水效果更佳。有学者对比了使用氯化钙和石灰作为沉淀剂对含氟水的处理效果,发现前者去除效果更好(窦若岸等,2016)。也有学者发现,使用镁盐作为沉淀剂也有不错的去除效果,例如: Huang et al. (2017)使用化学沉淀法同时从半导体废水中提取氟化物、总氮和磷酸盐。实验室规模的实验结果表明,使用镁盐做沉淀剂对氟的去除产生了良好的性能。在实践中人们发现,单独使用石灰或钙/镁盐等作为沉淀剂处理后的含氟废水,虽然去除率较高,但仍然很难达到排放标准。有研究采用多种药剂联用的方法来去除氟离子,取得较好的去除效果。例如,史婷婷等(2009)采用先投加氯化钙,后投加聚合硫酸铁沉降网捕剩余氟离子的方法获得了更高的去除率。崔兵等(2022)采用一级钙盐联合二级混凝的工艺路线对某光伏企业的高氟废水进行处理,使得高氟废水稳定达标排放,取得较好

效果。Lacson et al. (2021)通过室内实验对传统的化学沉淀法和使用圆柱形玻璃模拟的流化床反应器的除氟效果进行了研究,考察了不同进水浓度、pH 以及床支撑尺寸和流体流量等多种参数对装置的影响,结果表明,化学沉淀法和流化床法即使在非常高的氟化物浓度范围(1000~10000 mg/L)也可以有效地除去氟化物,在氟离子初始浓度为 450 mg/L 的最佳条件下,总去除率和结晶率可达 98%,7 天内氟离子浓度可降至低于 15.0 mg/L(图 2)。

混凝沉淀法也是目前广为应用的除氟方法,与化学沉淀法相似,该法主要是通过向高氟水中投加混凝剂使氟离子沉淀实现分离去除的目的。由于氟化钙沉淀的沉降性一般较差,混凝沉淀法可用于化学沉淀法处理后未达标废水的进一步处理。经过几十年发展,目前比较常用的混凝剂有聚合铝盐混凝剂(如聚硫酸氯化铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝等)和聚合铁盐混凝剂(如聚合硫酸铁和聚合氯化铝铁等)。这些混凝剂在水中会形成带正电的胶粒,与水中带负电的氟离子很容易发生静电作用,使不同电荷的离子聚集在一起并最终产生絮状物,为其

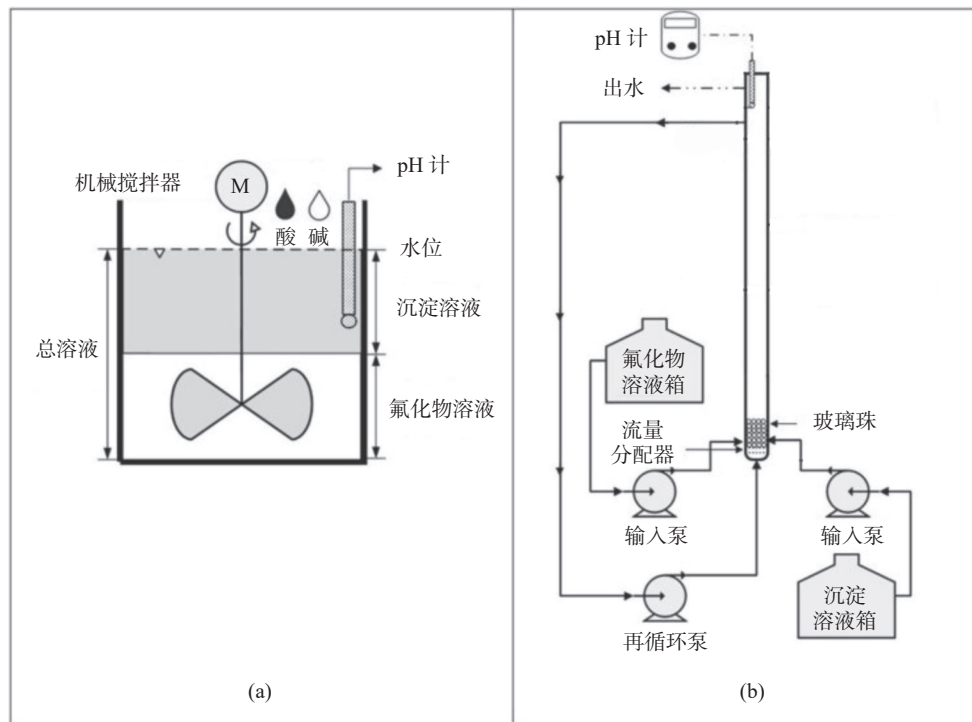


图 2 常规沉淀法简易装置图(a)及流化床反应器的实验装置原理图(b)(据 Lacson et al., 2021 修改)

Fig.2 Simple device diagram of conventional sedimentation method(a), schematic diagram of experimental setup for fluidized bed reactor (b)(modified from Lacson et al., 2021)

他作用的发生提供先决条件。铝盐混凝剂的具体作用机理是利用铝离子与氟离子之间的络合作用以及铝盐自身水解最终产物氢氧化铝沉淀与氟离子之间的配体交换等作用从溶液中去除氟离子; 铁盐混凝剂的原理则是利用三价铁离子水解产生的氢氧化铁沉淀与氟离子之间的絮凝作用来去除氟。这些新型聚合混凝剂通常有着比化学沉淀法更优越的氟处理效率, 有学者以聚合氯化铝为混凝剂处理高氟地下水, 出水达到了国家排放标准(凤海元和吴忠忠, 2019), 有的研究甚至可以较好地达到饮用水标准(董润坚等, 2018)。Meng et al. (2023) 的研究发现, 使用硫酸铝作为混凝剂预处理, 再结合电凝聚法进行深度处理, 可以满足较高要求的出水需求。赵焰等(2020)采用聚合氯化铝+羟基磷灰石的阶梯除氟组合处理含氟水, 取得较好的效果, 出水中的氟化物质量浓度低于 0.6 mg/L。

3.2 离子交换法

离子交换法也叫离子交换树脂法, 离子交换树脂是一种高聚物电解质, 其结构一般呈网状, 主要由 3 部分组成: 不规则的大分子骨架, 连接在骨架上的功能基团和与功能基团所带电荷相反的可交换离子(反离子)(张萍等, 2017)。离子交换树脂按结构特征, 可以分大孔型树脂和凝胶型树脂两大类。两大类的区别主要体现在制造工艺上, 前者在制造过程中加入了部分致孔剂, 使骨架在形成过程中形成孔道, 因而使得骨架结构与凝胶型交换树脂不同, 但二者的化学性质是相同的。

离子交换法去除氟离子的原理是利用阴离子交换树脂上的功能基团具有的阴离子交换性能, 从水中将氟离子交换到树脂中, 达到除氟目的。由于常规阴离子交换树脂交换容量和适用范围较差, 且地下水中一般共存有氯离子、硫酸根、硝酸根等阴离子, 对氟离子的去除造成很大影响, 能明显降低除氟效果, 因此改性离子交换树脂是提升离子交换法除氟效果的有效方法(桑硕等, 2022)。常用的改性树脂主要有载锆树脂、载铝树脂和氨基磷酸树脂等。载铝树脂对氟离子具有较好的选择吸附性, 能显著提高氟离子的去除效率, 但通常对进水的 pH、铝盐的再生性要求较为严格。Ku et al. (2002) 采用铝改性离子交换树脂进行柱实验, 取得了较好的氟化物去除效果。载锆树脂是在交联聚苯乙烯中掺

杂氧化锆制得的, 该树脂对氟离子也具有较好的选择性, 相比常规离子交换树脂表现出优越的交换性能。在离子交换树脂达到饱和后, 可通过氯化钠过饱和溶液反洗, 使交换树脂再生。例如: Yu et al. (2021) 提出了具有三维网络结构的毫米级硫酸盐型海藻酸锆水凝胶珠(AHB@Zr-SO₄)离子交换剂, 其最大吸附容量为 101.3 mg/g, 具有广泛的 pH 适用性(pH 3~9), 其去除机理是 AHB@Zr-SO₄ 表面的 SO₄²⁻与 F⁻的离子交换(图 3)。另外, 使用溶液浸渍的方法来改性树脂也是一种提升其性能的可行方法。例如, Arya et al. (2022)使用 Aliquat-336 改性 Amberlite XAD-4 树脂从水中去除氟离子, 发现改性后树脂的去除能力得到大幅增强, 同时也考察了树脂用量、pH 值、反应时间、温度和氟离子初始浓度等因素对树脂性能的影响。

3.3 电絮凝法

电絮凝法(Electrocoagulation, EC)最早在 20 世纪初应用于处理轮船舱底的污水(Xu and Zhu, 2004), 但由于能耗问题, 直到 1946 年才开始大规模应用于饮用水的处理(Vik et al., 1984), 随着技术的进一步发展, 近年来应用频率逐渐升高。EC 的整个装置由电解池和电极以及外加电源组成(图 4a), 其原理是在外加电场的作用下, 可溶解金属阳极产生大量金属阳离子, 而阴极则通过电解水产生氢氧根离子和氢气, 这些阳离子通过一系列水解、聚合作用等得到的水解产物遇氢氧根离子生成一系列氢氧化物和多核羟基络合物, 这些络合物作为絮凝剂对水中氟离子发生吸附、网捕等作用, 一部分氟离子以沉淀的形式去除, 另一部分在阴阳两极电解水产

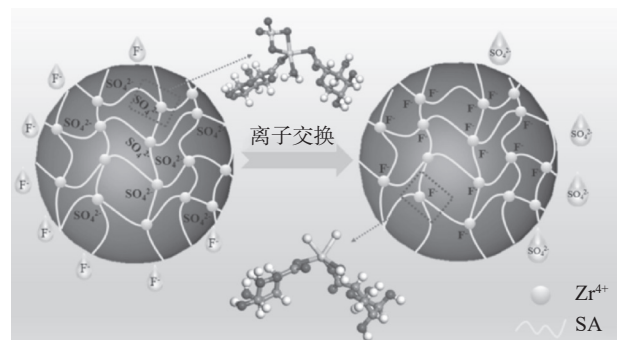


图 3 离子交换树脂除氟原理图(据 Yu et al., 2021 修改)
Fig.3 Schematic diagram of ion exchange resin defluorination
(modified from Yu et al., 2021)

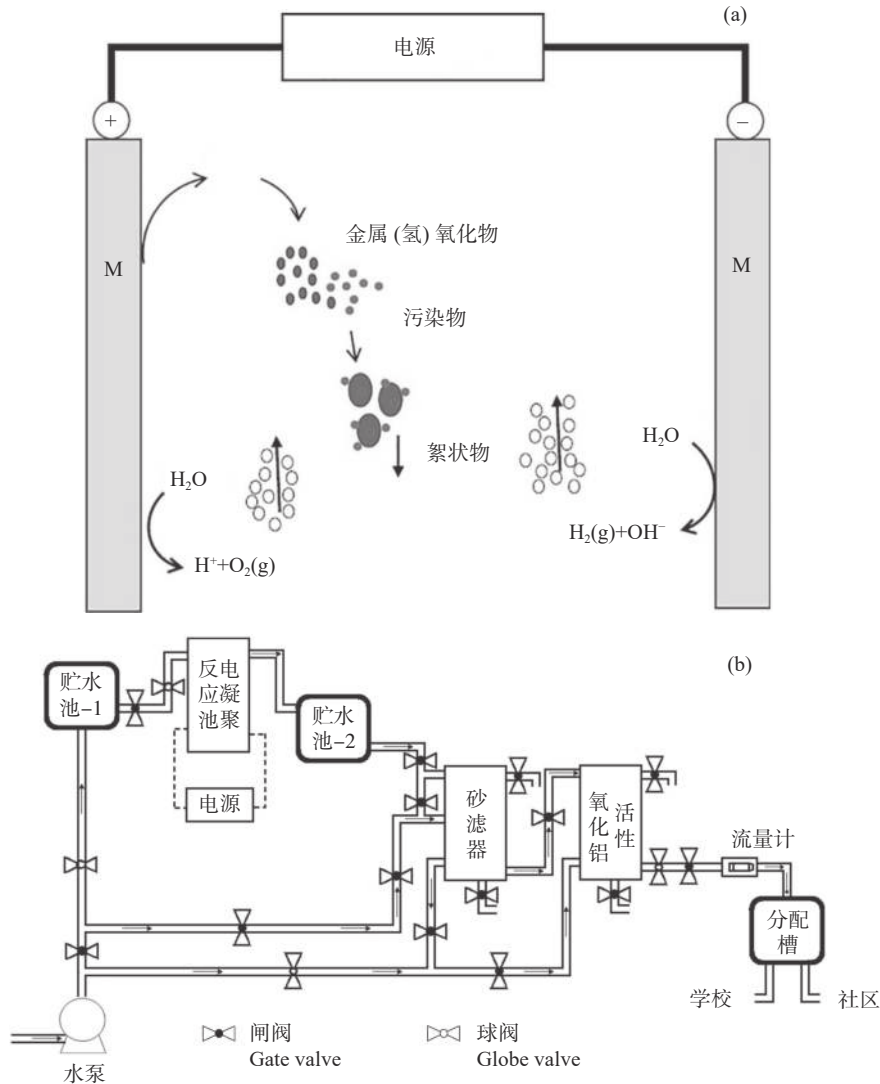


图4 (a)电絮凝技术原理图(修改自 Castaneda et al., 2021); (b)电絮凝除氟装置示意图(据 Halder and Gupta, 2020 修改)
Fig.4 (a) Schematic diagram of electrocoagulation technology (modified from Castaneda et al., 2021); (b) Schematic diagram of electric flocculation fluoride removal device (modified from Halder and Gupta, 2020)

生的微小气泡的气浮作用下絮状物被带到水面,固液分离后实现对水中氟离子的去除(Castaneda et al., 2021)。电絮凝法阴阳两极能同时发生絮凝和气浮作用,在水处理方面有着优越的性能,且在整个电絮凝过程中,不需要加入其他化学试剂,是一种对环境较为友好的技术,因此受到人们广泛关注。过去几十年里,有很多学者对这项技术的原理、影响因素、除氟效率、工艺成本等进行了研究(Govindan et al., 2015; Rosales et al., 2018; Sandoval et al., 2019),大大加深了人们对该技术的认识,使得该技术的应用日趋广泛。目前,电极使用的金属材料主要有铁、铝,有时也有镁合金(Devlin et al.,

2019)。铁电极的除氟效率相对较低(70%~80%),有时处理后甚至无法达到排放标准,因此在实际应用中偏少(Govindan et al., 2015);铝电极是应用最为广泛的阳极材料,文献报道的氟去除率几乎都在90%以上,国内外都有大量应用实例(Vasudevan et al., 2011)。例如,Bennajah et al. (2009)将金属铝作为电极处理饮用水中的氟,成功将氟含量降到世卫组织要求的1.5 mg/L以下;陈聪聪等(2020)使用双铝电极处理含氟地下水,出水氟浓度由14.2 mg/L降至0.85 mg/L;徐越群等(2021)采用锌铝电絮凝法除氟,发现可以很好地水中氟离子处理至达标排放;Das and Nandi (2022)使用EC从地下水

中同时去除共存的铁、砷和氟离子,同时探讨了初始 pH 值、电流密度、初始离子浓度、搅拌速度、盐剂量和电极间距的影响。实验结果表明,使用 EC 可以在 1 小时内处理完成含有 10 mg/L 的氟离子, 400 $\mu\text{g/L}$ 的砷离子和 20 mg/L 二价铁离子的地下水。在社区层面的具体应用方面,也有一些报道。图 4b 是 Haldar 和 Gupta 设计的一个电絮凝和砂过滤器联用的实用脱氟装置,该装置实现了将氟化物浓度降至 1 mg/L 以下,设备安装的费用为 3850 美元,水处理价格每立方米约为 0.33 美元 (Haldar and Gupta, 2020)。

3.4 吸附法

吸附法是一种在环境、水处理、地球化学等多领域有广泛应用的处理方法,其作用原理是利用具有较大比表面积、丰富微孔或大量表面活性官能团/活性位点的孔隙介质作为吸附剂,通过多种物理、化学作用吸附溶液中的污染物,使污染物附着于吸附剂的微孔或表面活性位点,来达到去除污染物的目的。一般来说,污染物在孔隙介质表面的吸附从理论上分 3 个步骤:(1)外传质,即污染物从溶液中穿过孔隙介质周围的边界层传输或扩散到孔隙介质的外表面;(2)污染物在孔隙介质表面吸附;(3)通过颗粒内扩散转移到孔隙介质的内表面(Lü et al., 2006)。对于不同的污染物和孔隙介质,吸附步骤可能有差异。吸附剂在吸附完成后,还可以通过洗脱液进行解吸,从而实现吸附剂的再生利用。不同吸附剂的性质和应用范围差别巨大,吸附性能可能受 pH 值、污染物浓度、接触时间、温度以及固液比等多种因素影响(Kurniawan et al., 2023)。长期以来,大量学者针对吸附剂的吸附机理、吸附性能和应用场景展开了研究,并不断开发出新的吸附效率更高的吸附剂。目前,在除氟领域应用较多的吸附剂主要有金属基吸附剂、碳基吸附剂和天然材料吸附剂等,下面将逐一展开介绍。

3.4.1 金属基吸附剂

(1)氧化铝和铝基吸附剂

活性氧化铝颗粒是一种晶体结构存在缺陷的物质,因其比表面积大、去除能力强、稳定性高、易于再生等优势在地下水除氟领域获得广泛应用,其化学性质较为活泼,与氟离子的亲和能力强,是目前工程应用最为成熟广泛的主流除氟剂之一。据

报道,早在 1934 年,美国的 Bornff 等人就对活性氧化铝的除氟性能进行了系统研究(Bornff, 1934),中国有 60% 的除氟工艺都采用活性氧化铝作为吸附剂,吸附容量介于 0.8~203 mg/g(常冰, 2016)。活性氧化铝对氟良好的吸附性能与它的原子结构有关,其对氟离子的吸附是通过物理和化学吸附来实现的:在一些水合的活性氧化铝表面,氟离子可以经由氢键进行吸附,铝盐水解生成的氢氧化铝则能通过静电作用吸附溶液中带负电的氟离子(陈男, 2012)。然而,在实际应用中发现,活性氧化铝的吸附效果与实验室理论值差异明显,易受 pH 等环境因素影响,且容易将铝离子引入溶液中。因此,有许多学者尝试以铝基氧化物为基础,通过不同的方法对其加以改性以获取更好的吸附效果。随着研究的不断深入,一些新型铝基材料被陆续研发出来,例如, Xu et al. (2020) 采用浸渍法制得了氧化石墨烯-氧化铝复合材料用于溶液中氟离子的去除,取得了理想的去除效果,其主要吸附机理是静电作用和配体交换(图 5)。Gasparotto et al. (2023) 采用活性氧化铝浸渍 Fe-Al-La 复合材料吸附剂从水环境中去除氟,发现在相同实验条件下,在氧化铝表面添加 Fe-Al-La 可使其对氟的吸附能力从 16% 提高到 42%。Tomar et al. (2015) 通过将羟基磷灰石纳米颗粒分散在活性氧化铝颗粒中制备了新型吸附剂,吸附能力是改性前的 5 倍; Kumari et al. (2020) 制备了负载钙和锆氧化物的酸性活性氧化铝,该吸附剂除氟率可达 97%; Hu et al. (2018) 利用壳聚糖改性铝氧化物获得的理论最大吸附量可达 76.63 mg/g。值得注意的是,从文献报道的众多改性方法来看,氧化钙负载介孔氧化铝的改性方式取得了较为突出的去除效果,报道的最大吸附量可达 137 mg/g(Dayananda et al., 2014),这一方面是因为钙能与氟离子反应形成氟化钙沉淀,另一方面则是因为改性后的氧化铝的零电荷点值很高,更容易吸附阴离子态的氟离子。

(2)其他金属氧化物/氢氧化物和层状双氢氧化物

金属基材料因其自身结构特征多数对氟离子有良好的亲和力,许多学者对镁、铁、钙等多种金属盐或氧化物的除氟性能进行了研究,探索了双金属或多金属复合物的除氟机制和影响因素。例如,与

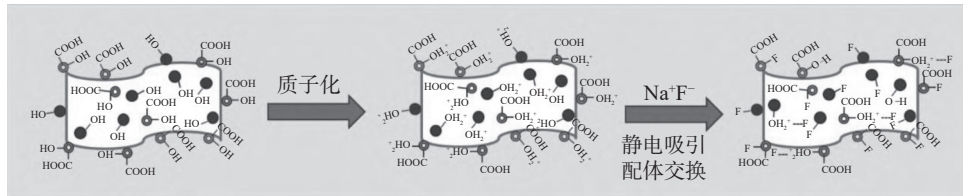


图 5 氧化石墨烯/氧化铝材料吸附氟离子机理图(据 Xu et al., 2020 修改)

Fig.5 Schematic process diagram of GO/Al₂O₃ adsorption fluoride ions (modified from Xu et al., 2020)

氧化铝相似, 镁基吸附剂也是一种受到广泛关注的金属材料, 氧化镁经高温焙烧后可增加氧化镁的吸附活性, 得到的活性氧化镁在处理废水中的抗生素、有机染料、农药和重金属等方面有着广泛应用(田键等, 2021)。有研究表明, 某些条件下, 活性氧化镁在经除氟效果和处理成本方面综合考量后要优于活性氧化铝(朱利霞和张东, 2008)。例如: Guo et al. (2023) 使用均相沉淀法合成了高效除氟的纳米氧化镁, 结果表明, 氧化镁纳米颗粒对氟的最大吸附量可达 372.65 mg/g。为追求更好的去除效果, 许多学者也展开了对镁基氧化物的改性研究。如 Ye et al. (2018) 用普鲁兰改性氧化镁制备了一种新型吸附剂, 并对氟吸附取得了令人满意的效果。铁基材料对氟也表现出一定的去除能力, 但应用相对较少, Minju et al. (2015) 使用溶胶-凝胶法改性制备了磁铁矿纳米颗粒, 在弱酸性条件下当初始氟浓度为 13.6 mg/L 时去除率高达 98.5%。另外, 一些研究人员还报道了两种或两种以上的金属氧化物/氢氧化物对氟化物的吸附潜力。例如: Kang et al. (2013) 合成的镁铁层状双氢氧化物在 pH 为 7 时获得的最大吸附量可达 50.91 mg/g。Tang and Zhang (2016) 合成了具有分级孔隙结构、高效除氟的铈-铁双金属氧化物, 吸附量可达 60.97 mg/g, 并发现相比其他阴离子, 碳酸盐离子对吸附的影响最大。

此外, 稀土类吸附剂在除氟应用中也是一个重要分支, 受到人们较多关注。稀土金属元素包括 17 种具有相似化学性质的元素, 如镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)等, 它们通常化学活性较高, 对氟离子等具有较强的亲和力。稀土类吸附剂应用上主要包括稀土金属(水合)氧化物或稀土元素修饰改性其他具有大比表面积的吸附材料两方面。稀土(水合)氧化物对氟离子的吸附主要是

由其表面羟基相关的质子化反应引起的(陈男, 2012); 使用稀土元素制备得到的多金属材料对水中的氟有很好的去除能力, 例如, Liu et al. (2023) 合成了一种新型多孔磷酸镧材料, 最大吸附量为 109.17 mg/g, 是介孔磷酸镧的 10 倍; Gitari et al. (2020) 使用 Mg-Ce-Mn 氧化物三金属改性硅藻后得到的复合材料对初始氟浓度为 10~60 mg/L 溶液的除氟率为 93%; Zhou et al. (2018) 利用共沉淀法制备的层状 Zr-Al-La 三金属复合材料最大吸附量为 90.48 mg/g。Zakir et al. (2015) 使用沉淀法制备的 Mg-Al-La 三金属含水氧化物对初始浓度为 20.66 mg/L 高氟水溶液在宽 pH 范围(2≤pH≤12)去除率最高可达 98.28%。

(3) 金属有机框架

金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由金属离子/团簇与有机基团/配体(如羧酸、胺、磷酸盐和磺酸盐)之间配位形成的一类具有重复性网络结构的新兴多孔配位聚合材料。各种金属离子、有机配体可以以多种不同的组合和联结方式形成种类繁多的 MOFs(Tang et al., 2022)。因其具有比表面积大、易扩展修饰等特点, 被认为是一种优秀的除氟材料(Mon et al., 2018)。由于 MOFs 的组成、性质和多孔结构都可通过人工重新设计和定向调控, 在工业水处理领域有着巨大的发展前景(Rego et al., 2021), 一个典型例子就是在配体中引入羟基, 可以增强 MOFs 的亲水性(Xiong et al., 2017)。在 MOFs 中掺杂金属离子被认为是一种获得更高吸附容量的有效方法, 许多学者对此展开了研究。例如, Shang et al. (2018) 制备得到的 Zr-La 双金属生物吸附剂能有效去除水溶液中的氟离子。高价态的稀土元素(如 Zr(IV)、La(III)和 Ce(IV))因对氟能提供更高的静电引力, 对金属有机框架在除氟领域的应用潜力有巨大帮助, 这些金

属能够在 MOFs 中形成诸如四面体、圆锥体和八面体等各种配位结构(Long and Yaghi, 2009), 有利于以多种不同机制对氟离子进行吸附, 例如: Zhao et al. (2022) 制备了一种新型 La 锚定羧酸功能化的 UiO-66-(COOH)₂ 吸附剂 La-UiO-66-(COOH)₂ 用于去除水中的氟(图 6), 认为其脱氟机理包括离子交换和静电相互作用, 最大吸附量可达 57.23 mg/g, 并且能在较宽的 pH 范围内保持吸附性能的稳定。

3.4.2 碳基吸附剂

在地下水除氟领域常见的碳基材料主要包括生物炭、活性炭、氧化石墨烯、碳纳米管等, 这些材料通常孔隙结构发达, 拥有丰富的活性官能团, 并具有一定的机械强度和可塑性, 很容易制成各种形状的颗粒进行商业化推广应用, 在高氟地下水处理方面应用十分广泛。

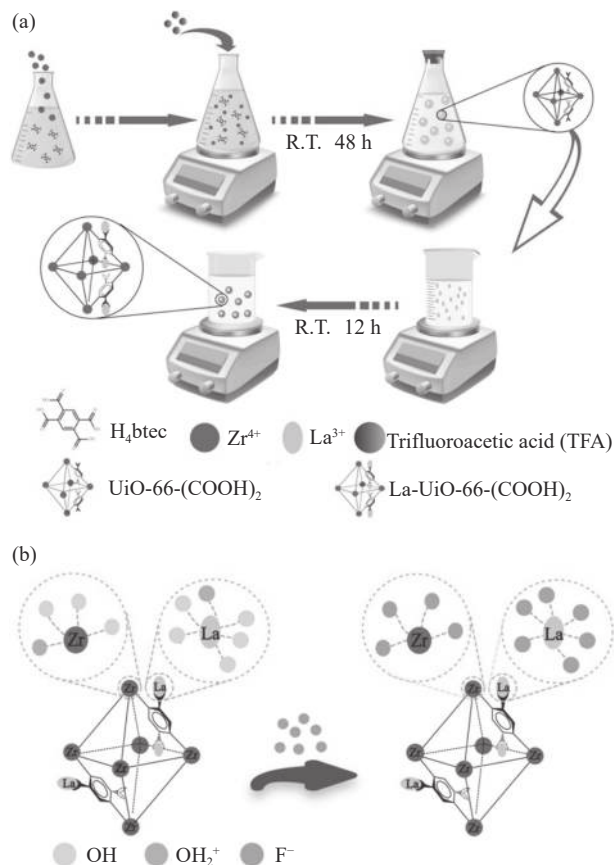


图 6 La-UiO-66-(COOH)₂ 吸附剂的制备流程(a)及除氟机制(b)(据 Zhao et al., 2022)

Fig.6 Preparation process (a) and fluoride removal mechanism (b) of La-UiO-66-(COOH)₂ adsorbent (after Zhao et al., 2022)

(1) 生物炭

生物炭是一种稳定的可再生材料, 原材料可取材于各种天然材料和农林牧渔副产物或废弃物, 在有限氧气条件下高温热解而成(Yadav and Jagadevan, 2021), 比表面积大, 来源范围广, 成本低廉易获取, 是应用最为成熟、广泛的主流碳基材料之一。近年来, 生物炭引入除氟领域也很快成为研究热点。但囿于生物炭本身的吸附优势、所带电荷和氟离子的性质, 单纯生物炭对氟的去除效果并不突出, 但其具有巨大的改性潜力, 对生物炭表面物理结构改性后, 可以改变其物理化学性质, 显著提高氟离子的吸附效率, 文献报道中常见的改性思路主要有浸渍、负载或化学涂层掺杂剂和活化剂、物理处理等。例如, Wan et al. (2019) 使用氯化镁改性花生壳制备的生物炭, 改变了生物炭整体的带电性并提供了额外的吸附位点, 大大提高了生物炭的吸附性能, 对氟的最大吸附容量达 85 mg/g。Mei et al. (2020) 使用氧化锆改性油茶籽制备的生物炭使得改性后生物炭的 pH 适用范围得到明显增强, pH 在 3~9 均取得了有较好的除氟效果。Zhang et al. (2021) 观察到铝改性的生物炭降低了生物炭表面的负电荷电位, 增加了比表面积和孔结构, 减少了金属氧化物修饰的生物炭表面与氟离子之间的静电斥力, 提高了吸附能力。此外, 生物炭在作为电极材料除氟方面也有相关报道(Dong et al., 2021)。氟离子在生物炭表面的主要吸附机制见图 7(Kumar et al., 2022)。

(2) 其他碳质材料

活性炭是将有机原料(如植物秸秆、坚果壳)等在隔绝空气或者惰性气体氛围下高温煅烧去除挥发性物质后, 引入活化剂(如蒸汽、CO₂)得到的一种具有高比表面积和孔隙率的碳基材料, 粒径、表面电荷和微孔数量与其去除性能密切相关(Tan et al., 2023)。相比生物炭, 其制备流程更复杂、成本昂贵, 但往往去除污染物效果也更好, 在除氟领域也有广泛应用。例如, Poudyal and Babel (2015) 比较了颗粒活性炭和污泥的除氟效率, 发现活性炭对氟的最大吸附效率为 78%。跟生物炭类似, 对活性炭的进一步改性也可有效提高其吸附性能。最近的一项研究采用溶胶-凝胶法制备氧化铝凝胶, 并将其涂覆在活性炭纤维, 使活性炭纤维的吸附性能提高一倍

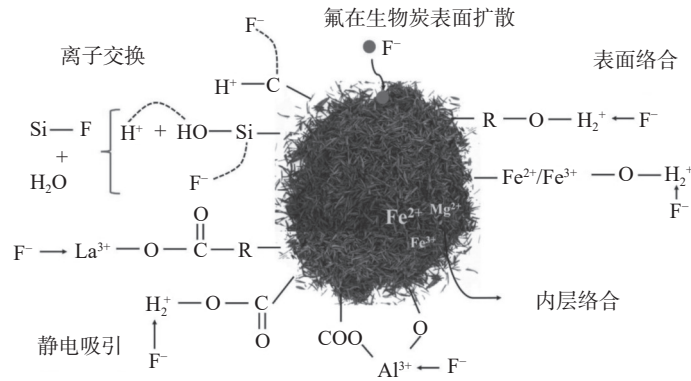


图 7 氟化物在生物炭基材料上的吸附机理(据 Kumar et al., 2022 修改)

Fig.7 Adsorption mechanism of fluoride on biochar based materials (modified from Kumar et al., 2022)

(魏永等, 2023); Iwar and Ugwudike (2022) 首次利用 RSM 工具以拉法棕榈壳活性炭-氧化铝复合材料为吸附介质, 对水中氟化物的去除工艺条件进行了建模和优化; Inaniyan and Raychoudhury (2019) 评价了浸渍 Ce 活性炭复合材料在地下水条件下的除氟效果, 发现地下水中过量的碳酸(氢)盐和高 pH 是导致吸附量降低的主要因素。

碳纳米管是一种碳的同素异形体, 碳原子呈六边形结构连接, 是一种由碳原子通过 sp^2 杂化键合而成的圆柱形石墨烯管状薄片 (Santhosh et al., 2016; 尹东, 2021), 其具有高延展性、高孔隙结构、高比表面积、高电导率等特点, 使其在吸附领域存在广阔的应用前景。Balarak et al. (2016) 研究了单壁碳纳米管从水中吸附氟化物的潜力, 吸附量最高可达 150 mg/g, 除氟效率在 87%~100%。石墨通过改良 Hummers 方法强氧化后可以得到氧化石墨烯

(GO), GO 组成上含有羟基、羧基等多种官能团, 是一种优良的吸附材料 (Ramesha et al., 2011)。与其他碳基材料相似, 由于在中性条件下表面负电荷的作用, 其对阴离子态的氟离子的亲和力不高, 需要进行改性以提高吸附能力。例如: Wang et al. (2022) 将铜掺杂羟基磷灰石改性的三维还原氧化石墨烯均匀地分布在 3D 网络上, 发现对氟化物的吸附具有良好的选择性和高循环稳定性; Rashid et al. (2021) 制备了一种氧化石墨烯-氧化铈纳米复合材料, 发现其可在 1 min 内即可快速达到吸附平衡, 且氟去除率高达 85%, 是目前文献报道中速度十分靠前的吸附剂; Sahoo and Hota (2018) 以 GO 为基底, 使用水热法合成了一种磁性 $MgO-MgFe_2O_4$ 纳米复合材料用于除氟, 结果表明, 该复合材料对氟离子的最大吸附量可达到 34 mg/g, 主要吸附机理有静电作用、络合作用、氢键等(图 8)。

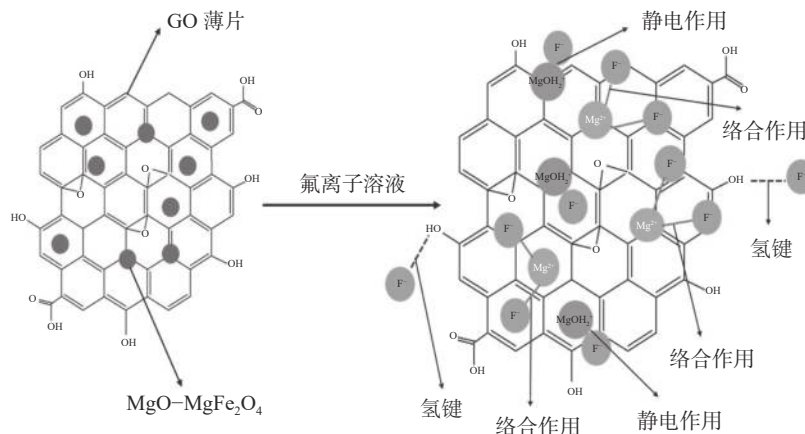


图 8 $MgO-MgFe_2O_4/GO$ 除氟机理示意图(据 Sahoo and Hota, 2018 修改)

Fig.8 Schematic diagram of $MgO-MgFe_2O_4/GO$ defluorination mechanism (modified from Sahoo and Hota, 2018)

3.4.3 天然材料

许多天然材料,如沸石、羟基磷灰石、黏土等天然矿物以及生物材料也被用作吸附剂的选择。沸石是一种含水的格架状的硅铝酸盐矿物,其基本结构单元是硅氧四面体和铝氧四面体,晶体结构的开放性大,比表面积可达 400~800 m²/g(杨艳国等, 2014; Dehghani et al., 2016)。天然沸石疏松多孔,但孔道容易被杂质堵塞,直接用作吸附剂除氟效果有限,解决思路主要通过酸碱或高温改性去除孔道杂质,提升处理能力(宋倩, 2018)。另外,人造沸石在性能上也明显优于天然沸石,也是一种可行的替代方法(Davis, 1991)。例如, Savari et al. (2020) 将锆负载于粉末状沸石,在脉冲超声处理条件下获得的最大吸附量可达 32.98 mg/g。而使用纳米氧化锆改性效果更佳, Gao et al. (2021) 使用沸石分子筛负载纳米氧化锆来处理高氟地下水,利用纳米氧化锆增加的羟基提高了对氟离子的吸附能力,在弱酸偏中性条件下对地下水中氟的去除率可达 95.48%。

羟基磷灰石是一种天然存在的矿物,其结构中的羟基能被氟化物等多种离子代替,生成氟基磷灰石,从而实现氟离子的去除,同时,羟基磷灰石的结构允许其可与多种金属离子发生替换和重组,增加其吸附能力。如 Mondal et al. (2016) 评估了镁掺杂羟基磷灰石的除氟潜力,发现在 pH 为 7 的条件下,对氟的去除率最高达 94.5%; Huang et al. (2023) 以钒工业废渣为原料制备了钙缺乏型羟基磷灰石,其内部部分钙离子被离子交换性能更强的钠离子所取代从而增强了其吸附性能,在 pH 为 3.5 时对氟离子的最大吸附容量为 277.78 mg/g,大于文献报道的大多数羟基磷灰石吸附剂。跟碳质材料相似,黏土矿物在中性 pH 下表面以带负电为主,从水溶液中去除阴离子效果不佳,但考虑到其元素和结构组成以及廉价易获取的优势,在除氟领域仍具有巨大的潜力。例如,膨润土是一种以蒙脱石为主的水合铝硅酸盐组成的电负性较强的粘土矿物, Gitari et al. (2015) 用 Fe³⁺ 改性膨润土去除地下水中的氟,发现能够从地下水中去除几乎 100% 的氟化物,得到了满意的去除效果,并建议应用于地下水原位修复过程。王家宏等 (2016) 用锆改性凹凸棒土,发现当 pH 为 5 时,改性后的凹凸棒土对氟离子的吸附量最大可达 30.37 mg/g。

另外,也有学者对自然界广泛存在的天然生物材料的除氟性能进行了研究,例如: Zhang et al. (2022) 发现苯酚降解菌株能在兼性厌氧条件下以苯酚为补充碳源进行微生物诱导钙沉淀除氟,菌株对氟化物的去除率为 87.50%,除氟机理为共沉淀和吸附; Kumari et al. (2015) 研究了娑罗树叶粉的除氟效率,发现在 pH 为 7.5 时其除氟效率最高,达到 98.6%; Nehra et al. (2020) 使用纳米氧化 Ce 修饰源于丝瓜(LC)的生物材料制得 LC-Ce 吸附剂,结果表明该吸附剂对氟的最大吸附量高达 212 mg/g,对应的去除率可达 80%~85%,主要通过离子交换、静电相互作用、氢键和形成离子对等吸附机制去除溶液中的氟(图 9)。

3.4.4 其他吸附剂

除上述列出的常见主流吸附剂外,通过不断尝试,也有一些相对小众的吸附剂受到学者关注,如高分子材料(如壳聚糖、功能纤维)、工业废弃物材料(如粉煤灰)以及其他新型复合材料,限于成本、适用范围、实施难度等一种或几种因素,目前尚未获得广泛应用。其中,壳聚糖是一种新型的高分子

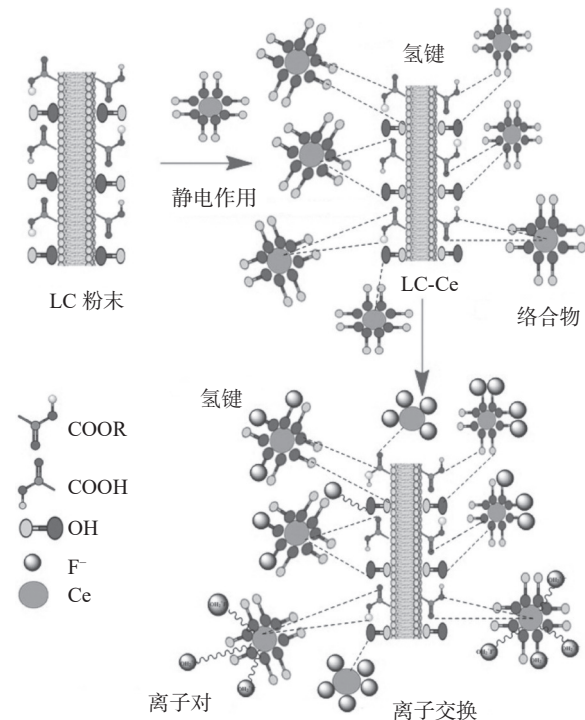


图 9 氟在 LC-Ce 材料吸附机制(据 Nehra et al., 2020 修改)
Fig.9 Adsorption mechanism of fluorine on LC-Ce materials
(modified from Nehra et al., 2020)

生物吸附剂,主要存在于动物外壳以及一些真菌的细胞壁上,含有丰富的羟基和氨基基团,具有很高的反应活性(张静, 2019)。目前的文献报道中,有许多对其改性提高吸附性能的方法,主要包括交联、螯合过渡金属和稀土元素、羧甲基化以及与无机材料共混等(孟范平等, 2010)。例如: Dzieniszewska et al. (2022)以壳聚糖和咪唑类离子液体为基础,制备了一种新型的生物吸附剂,用于去除水中的氟化物。结果表明,离子液体的引入显著提高了氟的吸附,最大吸附量为 8.068 mg/g,去除机理包括静电吸引、离子交换和离子对相互作用;陈静娴(2017)使用钛改性壳聚糖吸附剂对初始浓度为 4.99 mg/L 的高氟水进行处理,除氟率达到 83.27%; Hu et al. (2018)制备了一种新型磁性 Fe_3O_4 /壳聚糖/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微球吸附剂,在酸性条件下最大吸附量可达 76.63 mg/g。

纤维素是植物和许多藻类细胞壁的主要组成部分,是一种自然界分布广泛的典型高分子有机聚合物,在水处理领域常被用来作为吸附骨架。Nagaraj et al. (2017)将氯化镉负载于纤维素上,当氟初始浓度为 3 mg/L 时氟去除效率高达 92%; Mwakabona et al. (2019)将 Fe^{3+} 负载到剑麻纤维上制成的吸附剂用于去除低浓度的含氟水,在较宽的 pH 范围内均能稳定维持较高的去除率。粉煤灰是工业生产中最常见的废弃物,常在火力发电厂作为副产品填埋(Golbad et al., 2020),主要由 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 等多种氧化物组成(王芳, 2019),在水处理领域中也受到关注。例如, Ye et al. (2019)采用造纸厂石灰泥对粉煤灰进行改性,建立了改性粉煤灰中心微球吸附氟化物的非静电模型,通过优化吸附条件,实现了对含氟污水处理的实际需求。

3.5 膜分离技术

膜分离技术是指利用半透膜的选择透过性来分离、浓缩和纯化溶液中不同粒径的可溶性盐的方法,对悬浮固体、农药、有机污染物、无机污染物和微生物等都有较好的去除效果(Yadav et al., 2018)。膜分离技术适用范围广,除可对固体的溶质进行分离外,溶液中溶解的气体也可进行分离,被广泛应用于水处理、海水淡化等行业。在地下水除氟领域最常用的分离方法主要包括电渗析、反渗透和纳

滤,膜分离技术在除氟领域受到关注主要是因为工作环境要求低、氟去除性能优越效果可靠,跟其他技术结合有着良好的发展前景(Kurniawan et al., 2023)。目前,在水处理方面总体上已形成一套较为完备的体系,可通过对多种工艺的组合和联合,满足多元化的水处理要求。

3.5.1 电渗析法

电渗析技术研究始于 20 世纪初期的德国,除氟的原理是以直流电源为动力,通过在半透膜两端施加直流电场,使溶液中阴、阳离子作定向迁移,带正电的其他离子流向阴极,带负电的氟离子流向阳极,最终浓室的含氟水成为浓缩水,淡室的含氟水逐渐变成淡化水,从而达到除氟的目的(Jadhav et al., 2015)。电渗析膜堆是该技术的核心组件,由一系列阳离子交换膜、阴离子交换膜和隔板在阴阳两极之间交替排列组成。该技术在海水淡化和工业用水除盐等领域应用广泛,已有不少学者使用电渗析法开展了不同环境场景中的除氟研究(Kurniawan et al., 2023)。从文献报道来看,电渗析除氟技术的去除效率主要取决于选择的离子交换膜和进水水质情况,李雅丹等(2020)采用电渗析技术去除赤泥中的水溶性氟,氟最高去除率可达 77.2%; Gmar et al. (2015)报告了电渗析法去除自来水中的氟化物,原水中氟浓度 3.94 mg/L,经处理后降至 0.28 mg/L,去除率达到 92%; Aliaskari and Schäfer (2021)使用间歇式电渗析系统研究了操作(流量,电势)和水质参数(盐度,污染物浓度, pH)对微咸水去氟的影响,图 10 为他们建立的实验室规模电渗析系统示意图,系统配备了数据采集和监视系统。浓缩液、稀释剂和电极冲洗液分别置于 5 L 的容器中,直流电源由监视系统直接控制。在线传感器包括 3 个流量和压力传感器和 4 个电导率传感器。稀释剂和浓缩液罐的 pH 值每 10 min 用两个 pH 计记录一次。3 个冷却盘管被浸泡在溶液罐中,并连接到冷水机,以保持恒定的溶液温度。他们发现电势升高能提高氟的去除率,而盐度升高则降低了氟的去除率, pH 对氟的去除率几乎没有影响。

3.5.2 反渗透

反渗透顾名思义是指自然渗透的反过程,该技术仅需要将足够的压力施加在半透膜液体浓度较高的一端,利用膜的选择透过性,克服渗透压使溶

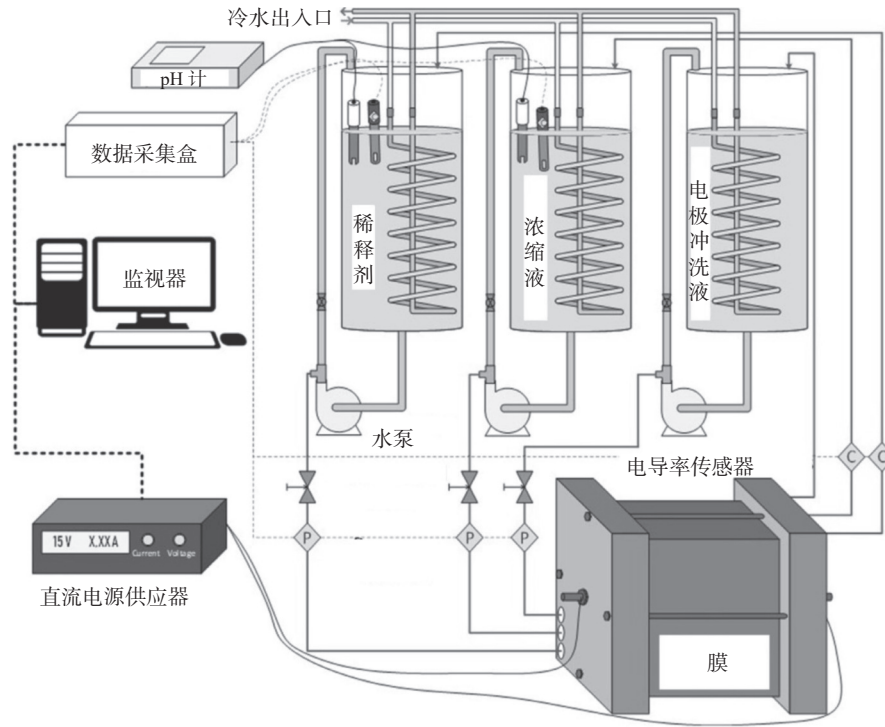


图 10 电渗析原理图(据 Aliaskari and Schäfer, 2021 修改)

Fig.10 Schematic diagram of electrodesis (modified from Aliaskari and Schäfer, 2021)

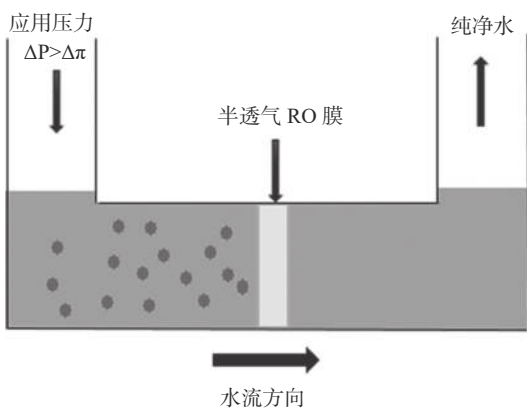


图 11 反渗透工作原理图(据 Hailemariam et al., 2020 修改)

Fig.11 Schematic diagram of reverse osmosis (modified from Hailemariam et al., 2020)

剂流向低浓度一侧以实现分离的目的,其工作原理见图 11(Hailemariam et al., 2020),是近年来发展迅猛的一种新技术。不同材料的渗透膜的渗透压不同,因此,反渗透膜的选择以及去除效率取决于回收难度、成本、温度、压力和待处理水的特性(Velazquez-Jimenez et al., 2015)。此外,反渗透系统对原水水质要求较高,其使用寿命与进水水质息息相关(Liu et al., 2022),在实际应用中多用于处理

低浓度废水或提前对进水进行预处理。反渗透膜一般是表面致密的非多孔膜,能有效截留直径在 0.1 nm 以上的物质,而氟离子的直径为 0.266 nm,因此,该法对氟离子的去除有着良好的效果(陈男, 2012)。吴华雄等(1998)20 世纪 90 年代就开始使用醋酸纤维素膜和低压复合膜处理低浓度含氟废水,高宗仁(2022)使用超滤-反渗透工艺对某地水厂原有除氟设施进行改进,最终出水各项指标均达到了《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)要求。有研究采用低压反渗透的方法去除苦咸水中的氟化物,报道的去除效率可达 97%~98.9%(Waghmare and Arfin, 2015)。对于含氟浓度较高的高氟水,反渗透法也取得不错的效果,如 Goncharuk et al. (2013)使用 TFC-75 反渗透膜处理浓度高达 15.1 mg/L 的高氟水,在 1.5 MPa 压力下除氟率仍然达到了 97.6%。

3.5.3 纳滤

与反渗透技术相比,纳滤是一种较新的膜处理技术,具有水通量大、水回收率高、操作压力低等特点,其工作原理见图 12。其所使用的纳滤膜是一种表面布满纳米孔隙的薄膜,孔径相比反渗透膜稍

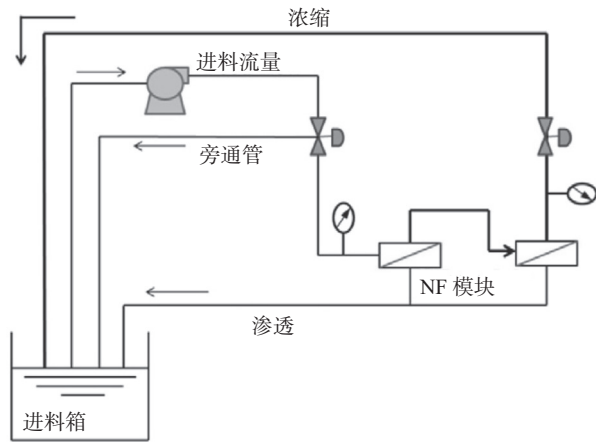


图 12 纳滤工作组件示意图(据 Xu et al., 2015 修改)

Fig.12 Schematic diagram of nanofiltration working components (modified from Xu et al., 2015)

大,一般在 0.5~2 nm,其对离子的选择性和传质速率主要取决于溶质与膜之间的相互作用、电荷排斥等机制(陈浪, 2020)。由于孔径较大的原因,相应地,相比反渗透而言,需要提供的压力也大幅降低,因此能耗也明显低于反渗透。目前运用较为成熟的商用除氟纳滤膜为 TR60、NF270 和 NF90(桑硕等, 2022)。Hoinkis et al. (2011)研究了两种商用纳滤膜(NF90 和 NF270)从地下水去除氟的性能,结果表明, NF270 膜处理后能够将初始浓度为 10 mg/L 的含氟水降到 1.5 mg/L,而 NF90 膜则从初始浓度 20 mg/L 降低到 0.5 mg/L。Bouhadjar et al. (2019)在坦桑尼亚农村社区建立一个小型光伏发电纳滤试点工厂,并成功运行了 9 个月,膜去除率达 98% 以上。影响纳滤技术除氟效果的因素有多种,如共存离子、pH 和温度等,研究表明阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^-)以及较低的 pH 均可能会降低纳滤除氟的效率(桑硕等, 2022)。例如,研究发现,中性条件下碳酸氢盐对氟离子的去除没有显著的负面影响,但在酸性条件下,氟离子的去除率会显著降低(Hoinkis et al., 2011)。

4 问题及讨论

4.1 现有治理技术分析及其优选

地下水氟污染问题在世界范围内分布广泛,尤其是干旱缺水、经济欠发达的地区尤为严重,威胁人类饮用水安全,妥善处理地下水氟污染问题成为各国关注的重要议题。绿色可持续的水处理技术

是解决地下水污染和淡水资源短缺问题的有效手段,为了将地下水中氟浓度降低到可接受的水平,已经发展了多种行之有效的地下水处理技术,总的思路是以追求除氟效率、成本、环保和可持续性之间的最佳平衡为目标。从文献调研情况来看,使用“fluoride removal”、“high fluoride groundwater”、“fluoride contaminated groundwater remediation”等关键词在 Web of Science (WoS)数据库进行检索,从 1980 年至 2023 年 6 月底,地下水氟处理相关的文献达到 16000 余篇(图 13),其中 2010 年以来的近十几年的研究占到了 71%,90% 以上的文献报道都与吸附法相关,可见吸附法尤其是新型吸附材料的研发仍然是地下水除氟研究的热点。各种处理技术各自的优点和缺点见表 1,下面将逐一展开介绍。

沉淀法具有工艺简单、成本低廉、出水量大等优点,是较为成熟的一种处理方法,多用于工业处理废水,在饮用高氟地下水处理方面应用相对较少。该方法对极高浓度的工业废水处理效果显著,例如,对初始浓度为 1000~3000 mg/L 的高氟水,化学沉淀法处理后的最终浓度可恢复至 20~30 mg/L(韩建勋和贺爱国, 2004),但这离要求更高的排放和饮用标准仍相去甚远,而结合对氟含量较低的废水更有优势的混凝沉降法,往往可以实现一次处理后达标排放。但是,在实际应用中,添加石灰后生成的氟化钙沉淀很容易附着在石灰颗粒表面,阻碍其与氟离子结合,从而降低利用效率,因此在生产中

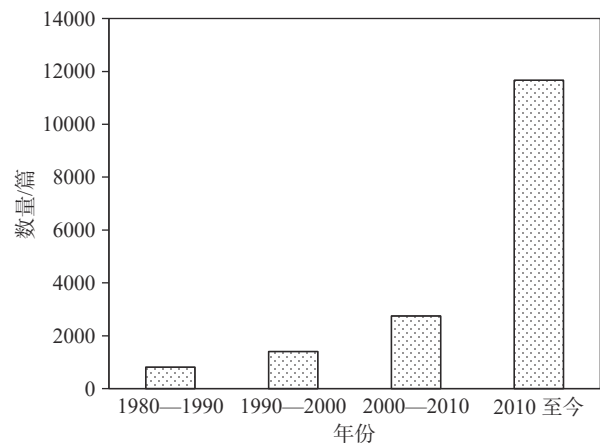


图 13 1980 年至今地下水中氟相关研究论文的变化趋势
Fig.13 Trends in research papers on fluorine in groundwater from 1980 to present

表 1 氟去除技术对比
Table 1 Comparison of fluorine removal technologies

去除技术	优势	局限性	部分去除案例		
			初始浓度/ (mg/L)	去除率/%	参考文献
沉淀法	原理和装置简单, 运行成本低, 操作便捷, 工艺技术成熟, 可同步去除多种污染物	去除效率低, 可能生成大量溶解性铝及有毒氟铝复合物污泥, 占地面积大, 主要应用于工业废水	4~16	77~90	Kumar et al., 2022
离子交换法	有毒污泥产量有限 (回收率高), 选择性去除离子, 去除率高	离子交换树脂价格昂贵, 易受干扰离子 (硫酸盐, 磷酸盐, 氯化物, 碳酸氢盐等) 干扰, 使用的介质产生有毒固体废物, 效率依赖pH值	10	69~97	Castel et al., 2000
电絮凝法	适用污染物范围广, 运行稳定, 无二次污染, 高去除率, 可同步去除微生物	释放铝离子及其水解产物, 电极易钝化, 高能耗	2~125	68.9~96	Castaneda et al., 2021
吸附法	吸附剂易获取成本低, 操作简单, 吸附剂可用范围广, 灵活性和去除效果好, 选择性离子去除, 通常不需要后处理	需要重新调整pH值, 易受常见离子干扰, 吸附剂耗尽后需要更换, 人员素质要求高	5~100	35~97.4	Takmil et al., 2020
膜技术	去除率高, 自动化程度高, 无需添加药剂, 不影响水体颜色和味道, 可同时去除其他污染物	投资、能耗、运维成本高, 污垢和结垢会降低效率, 需前置预处理, 浓水处理困难	0.8~50	42~99	Jadhav et al., 2015

需投加的石灰量往往远超理论值。此外, 沉淀对氟化物的吸附并不牢固, 需及时处理, 否则水中氟化物浓度会重新缓慢稳定地上升。同时, 该方法也存在处理效率受原水水质、沉降时间、操作条件等影响较大, 沉淀沉降缓慢、产生大量含水量高的污泥、出水水质不稳定等问题。

离子交换法主要是通过树脂类吸附剂完成对地下水中氟离子的去除, 而树脂类吸附剂的结构可以由人为调控, 这大大提高了离子交换法对污染物的针对性, 因此, 具有选择性高、应用范围广、去除效果好、有毒物质产生少且不会改变水体外观和味道等优点。但是, 树脂类吸附剂在除氟时容易受其他阴离子影响, 从而降低其去除能力, 且树脂极易被污染、氧化, 再生过程会产生大量含氟废物, 且价格较为昂贵 (Jadhav et al., 2015)。此外, 还存在再生能力差、技术成本高等问题, 这都限制了其大规模应用, 目前在实验室和小型水处理工程应用中较为常见 (陈浪, 2020)。

电絮凝法在处理含氟水过程中, 电子是主要反应物, 无需向水中投加其他药剂, 不会引入其他杂质, 并且对原水的颜色和味道不会产生影响, 可有效避免添加化学药剂导致的二次污染问题, 因此被认为是一种绿色技术, 使用频率呈上升趋势。此外, 该方法还可以通过调节电流强度方便地控制除氟效果。电絮凝法存在的主要缺点是在处理过程

中为保证反应持续运行, 对能耗要求较高, 此外, 电极还容易出现钝化问题, 进一步增加耗电量, 需经常更换增加成本。不过最近有研究表明, 电极钝化问题可以通过逆转电流来改善 (Castaneda et al., 2021), 这将进一步扩大电絮凝法的应用范围。

吸附法所用的吸附剂具有操作简便、去除率高、成本低廉、可选择高、可再生性强等特点, 在除氟领域受关注最多, 发展潜力巨大, 在水处理过程中有着最为广泛的应用。但是吸附法同时也具有很强的局限性, 其吸附效果容易受各种因素如 pH、温度、吸附剂剂量、初始氟浓度、接触时间、共存离子等影响 (Yadav et al., 2018), 且在实际应用中往往与实验室理论吸附容量差异较大。目前最常用的吸附剂中, 除金属基吸附剂一般带正电外, 其他多数材料都带负电, 不利于氟离子的去除, 需要经过改性才能具有较好的去除能力。

膜分离技术的优点在于去除率高, 处理装置自动化程度高, 无需添加化学药剂, 不影响水体颜色和味道, 可同时去除其他污染物等, 出水水质稳定。但是, 膜分离技术在饮用水处理中存在膜污染问题, 不但会降低其处理效率, 还容易缩短其使用寿命, 增加能耗和运维成本。因此, 在具体实践中, 为尽可能减少膜污染问题, 对进水进行预处理是一个可行途径。对出水水质要求较高的情形, 可综合应用上述其他方法对进水进行初步处理后, 再进一

步应用膜分离技术处理。

总之,含氟地下水的处理方法选项很多,在具体应用时,应综合考虑应用场景、进水浓度和处理需求等,选择最佳的一种或几种技术,来获得最优处理效果。

4.2 存在问题和发展趋势

4.2.1 存在问题

根据文献调研结果,当前地下水除氟技术面临的主要问题如下:

(1)在我国,依据含氟地下水的分布情况,除氟设备需求主要集中于经济相对欠发达的中西部地区,且人口分散的农村地区和人口相对集中的城镇对氟处理设备的核心需求不同。目前各类处理技术、材料研发过程中的技术参数很少有针对分散和集中人口聚居区个性化使用的考量。例如,一些可用的处理技术在农村地区不具有成本效益,满足不了广大农村和偏远地区对除氟设备简便经济、绿色高效的目标需求,即便除氟效率较高,也无法落地推广使用。

(2)目前的主流处理技术普遍存在处理效率与经济低碳需求和杜绝二次污染之间无法有效平衡问题,如何在保证绿色低碳经济的基础上,尽可能提高对氟的去除能力是当前面临的主要挑战。同时,在开展相关除氟技术的设计和应用过程中如何避免对水体中其他有益离子的去除也是应该引起人们关注的问题。

(3)在各类除氟技术中,吸附法研究最多、应用最广泛,吸附材料的优选是该技术的核心,但目前针对吸附材料除氟性能的研究大都是在实验室以氟化钠配水模拟地下水的情形下开展的,实际高氟地下水的水化学性质更加复杂,很多在实验室除氟性能较好的材料在实际应用中都面临处理效率远低于实验室的问题。其他技术如膜分离技术等,也都存在理论研究的处理效率与实际落地应用效果存在偏差的问题。

4.2.2 发展趋势

上述问题最终得到解决的基础是除氟效率得到有效提升,这仍需要面临一个较长的发展过程。在当前的技术发展水平和研究热点下,有潜力的发展方向主要有:

(1)多种处理工艺的耦合优选

如前所述,目前的各种地下水氟处理技术均存在各自的优势和短板,多种处理工艺的耦合将是一个取长补短的有效方法,目前在除氟研究和应用中已经有了一些有益的尝试,如何在保证成本不上升的情况下,优选不同的处理工艺组合以更好地发挥各自的优势是一个重要的发展方向。

(2)多污染物的联合去除

地下水系统中多元素的富集可能通过各种复杂的协同-拮抗相互作用增强污染效果和对人类的危害(Patel et al., 2019),以砷和氟为例,地下水中砷和氟存在共同的污染来源或途径,这一点可以通过多地发现的高浓度的砷和氟之间存在正相关关系的相关报道得到证实(Rasool et al., 2015)。目前发展的地下水除氟技术,多数都具有一定的普适性,如能有效提升一种技术同时处理多种污染物的处理效率,也是一种降本提效的有效举措。

(3)可人工干预空间结构的新材料研发

吸附法经济高效,吸附剂来源广泛,是值得大力推广的地下水除氟方法。在其他技术没有出现新的革命性变革的前提下,筛选与制备绿色、低碳、高效、经济、可持续的新型吸附材料,明确相关去除机理及产业化应用路径将是当前以及今后相当长一段时间内地下水除氟技术发展的重点。依据目前的发展现状,几个可行的材料突破方向主要有:①可人工调控结构的特异性功能材料,如针对目标污染物特点,可通过人工调控金属中心和配体配位单元进行结构设计的金属有机框架材料,以及可调控的炭微/纳米纤维的分层网络结构等;②纳米复合材料,如兼备碳基和金属基材料以及纳米技术优势的新型复合材料;③天然材料的改性、修饰,以低成本的天然材料为基础寻求可行的处理方法制备高性能的吸附材料。

5 结 论

高氟地下水是一个亟待解决的全球性问题,受到人们广泛关注。本文介绍了世界范围内含氟地下水的污染现状,系统总结了现有主流含氟地下水处理技术及各类技术对氟的去除机理和应用进展,并提出了地下水除氟技术存在的问题和未来发展方向。目前主流的除氟技术主要有沉淀法(混凝沉淀和化学沉淀)、离子交换法、电絮凝法、吸附法、

膜分离法等, 每种技术都有各自的处理优势和一定的局限性。其中, 吸附法是最常用也是研究最深入的一种方法, 具有广泛的适用场景和巨大的发展潜力, 最常用的吸附剂类型主要有金属基、碳基、天然材料等, 此外, 高分子材料(如壳聚糖、功能纤维)、工业废弃物材料(如粉煤灰)以及其他新型复合材料近年来也开始受到人们关注。当前应用的主流吸附剂对氟的去除效率可通过改性的方式获得有效提升, 常见的改性思路主要有热处理、浸渍、负载或化学涂层掺杂剂和活化剂等。除氟技术的选择和应用需要综合考虑含氟地下水的水质情况和处理需求。地下水除氟技术在研发过程中存在服务目标针对性不强, 综合处理效率不佳以及在应用层面的吸附容量与理论值偏差较大等问题。多种处理工艺的耦合应用可以取长补短更好地发挥不同处理技术的优势, 正受到人们日益关注, 此外, 多污染物的联合去除以及可人工干预空间结构的新材料的针对性设计研发也是未来的重要发展方向。

References

- Abiye T, Bybee G, Leshomo J. 2018. Fluoride concentrations in the arid Namaqualand and the Waterberg groundwater, South Africa: understanding the controls of mobilization through hydrogeochemical and environmental isotopic approaches[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 6: 112–120.
- Aliaskari M, Schäfer A I. 2021. Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater[J]. *Water Research*, 190: 116683.
- Amini M, Mueller K, Abbaspour K C, Rosenberg T, Afyuni M, Møller K N, Sarr M, Johnson C A. 2008. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(10): 3662–3668.
- An Yonghui, Zhang Fucun, Sun Jianping, Cai Wutian, Yao Xiuju, Li Xufeng. 2006. Geological environment characteristics and prevention and control strategies of drinking water endemic diseases in China[J]. *Chinese Journal of Endemic Diseases*, 25(2): 220–221 (in Chinese).
- Arya A, Iqbal M, Yadav V, Agarwal T, Gawali R, Jana K S, Datta D. 2022. Fluoride ion removal using amine modified polymeric resin: Batch and column studies[J]. *Materials Today: Proceedings*, 57: 1626–1636.
- Ayooob S, Gupta A K, Bhat V T. 2008. A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 38(6): 401–470.
- Ayooob S, Gupta A K. 2006. Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(6): 433–487.
- Balarak D, Mahdavi Y, Bazrafshan E, Mahvi A H, Esfandiyari Y. 2016. Adsorption of fluoride from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetic, and thermodynamic parameters[J]. *Fluoride*, 49(1): 71.
- Bennajah M, Gourich B, Essadki A H, Vial C, Delmas H. 2009. Defluoridation of Morocco drinking water by electrocoagulation / electroflotation in an electrochemical external-loop airlift reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 148(1): 122–131.
- Bornff C S. 1934. Removal of fluorides from drinking waters[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(1): 69–71.
- Bouhadjar S I, Kopp H, Britsch P, Deowan A S, Hoinkis J, Bundschuh J. 2019. Solar powered nanofiltration for drinking water production from fluoride-containing groundwater— A pilot study towards developing a sustainable and low-cost treatment plant[J]. *Journal of Environmental Management*, 231: 1263–1269.
- Cao H, Xie X, Wang Y, Liu H. 2022. Predicting geogenic groundwater fluoride contamination throughout China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 115: 140–148.
- Cao Wengeng, Wang Yanyan, Ren Yu, Fei Yuhong, Li Jincheng, Li Zeyan, Zhang Dong, Shuai Guanyin. 2022. Status and progress of treatment technologies for arsenic-containing groundwater[J]. *Geology in China*, 49(5): 1408–1426 (in Chinese with English abstract).
- Castaneda L F, Rodriguez J F, Nava J L. 2021. Electrocoagulation as an affordable technology for decontamination of drinking water containing fluoride: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 413: 127529.
- Castel C, Schweizer M, Simonnot M O, Sardin M. 2000. Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process[J]. *Chemical Engineering Science*, 55(17): 3341–3352.
- Chae G T, Yun S T, Mayer B, Kim K H, Kim S Y, Kwon J S, Kim K, Koh Y K. 2007. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 385(1/3): 272–283.
- Chandrajith R, Diyabalanage S, Dissanayake C. 2020. Geogenic fluoride and arsenic in groundwater of Sri Lanka and its implications to community health[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 10: 100359.
- Chang Bing. 2016. Simultaneous Removal Arsenate and Phosphate from Groundwater with Aluminum-Zirconium Composite Metal Oxide[D]. Yangling: Northwest A & F University(in Chinese with English abstract).
- Chen Congcong, Qian Guanglei, Xie Chenxin, Zhao Hui, Lei Taiping, Teng Houkai, Zhou Lishan. 2020. Influencing factors and kinetics analysis of electrocoagulation with bipolar aluminum electrodes treating high fluorine groundwater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 14(5): 1216–1223 (in Chinese with English abstract).

- English abstract).
- Chen Jingxian. 2017. Preparation of Metal Modified Chitosan composite Adsorbent and Performance of Fluoride Removal from Water[D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University(in Chinese with English abstract).
- Chen Lang. 2020. Study on Fluoride Removal from Groundwater Using CTAB Modified Composite Material of Lanthanum and Iron[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Chen Nan. 2012. Research on Fluoride Adsorption Behavior from Groundwater Using Natural and Synthesized Porous Clay Materials[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Cui Bing, Jin Yi, Yang Zekun. 2023. Research on the treatment of high fluoride wastewater by calcium salt-coagulation method[J]. *Industrial Water Treatment*, 43(6): 150–155 (in Chinese with English abstract).
- Cui Zimin. 2011. Simultaneous Removal Arsenate And fluoride from Groundwater with Coprecipitated Aluminum-Ironhydroxide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology(in Chinese with English abstract).
- Das D, Nandi B K. 2022. Removal of co-existing Fe (II), As (V) and fluoride ions from groundwater by electrocoagulation[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 17: 100752.
- Davis M E. 1991. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(8): 1675–1683.
- Dayananda D, Sarva V R, Prasad S V, Arunachalam J, Ghosh N N. 2014. Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 248: 430–439.
- Dehghani M H, Haghighat G A, Yetilmesoy K, McKay G, Heibati B, Tyagi I, Agarwal S, Gupta V K. 2016. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using single-and multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 216: 401–410.
- Devlin T R, Kowalski M S, Pagaduan E, Zhang X, Wei V, Oleszkiewicz J A. 2019. Electrocoagulation of wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 368: 862–868.
- Dolotseva I. 2013. Effects of environmental fluoride on plants, animals and humans[J]. *Prospects of Territories Development: The Theory and Practice*, 19(5): 8–11.
- Dong Q, Yang D, Luo L, He Q, Cai F, Cheng S, Chen Y. 2021. Engineering porous biochar for capacitive fluorine removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 257: 117932.
- Dong Runjian, Li Jian, Hu Hao, Liu Feng, Li Jia, Luo Gang. 2018. Experiment of technological process for high fluoride-containing groundwater treatment[J]. *Water Purification Technology*, 37(6): 49–53, 67 (in Chinese with English abstract).
- Dong S, Liu B, Chen Y, Ma M, Liu X, Wang C. 2022. Hydro-geochemical control of high arsenic and fluoride groundwater in arid and semi-arid areas: A case study of Tumochuan Plain, China[J]. *Chemosphere*, 301: 134657.
- Dou Ruohan, Chen Binbin, Luo Shengqiao, Luo Kai. 2016. Study on the treatment of high concentration fluoride-containing wastewater by chemical precipitation process[J]. *Organo-Fluorine Industry*, 2: 9–11, 27 (in Chinese with English abstract).
- Dzieniszewska A, Nowicki J, Rzepa G, Kyziol-Komosinska J, Semeniuk I, Kielkiewicz D, Czupioł J. 2022. Adsorptive removal of fluoride using ionic liquid-functionalized chitosan-Equilibrium and mechanism studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 210: 483–493.
- Feng Haiyuan, Wu Zhongzhong. 2019. Groundwater fluorine pollution in kashin-beck disease area in sichuan province and study on the removal process[J]. *Anhui Chemical Industry*, 45(3): 94–95, 98 (in Chinese with English abstract).
- Gao Y, Li M, Ru Y, Fu J. 2021. Fluoride removal from water by using micron zirconia/zeolite molecular sieve: Characterization and mechanism[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 13: 100567.
- Gao Zongren. 2022. Application of ultrafiltration-reverse osmosis process in a project of fluoride removal from groundwater[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 53(2): 12–15 (in Chinese with English abstract).
- Gasparotto J M, Pinto D, de Paula N, Maraschin M, Franco D S P, Carissimi E, Foletto E L, Jahn S L, Silva L F O, Dotto G L. 2023. Preparation of alumina-supported Fe-Al-La composite for fluoride removal from an aqueous matrix[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(14): 42416–42426.
- Ghorai S, Pant K K. 2005. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina[J]. *Separation & Purification Technology*, 42(3): 265–271.
- Ghosh S, Malloum A, Igwegbe C A, Ighalo J O, Ahmadi S, Dehghani M H, Othmani A, Gökkuş Ö, Mubarak N M. 2022. New generation adsorbents for the removal of fluoride from water and wastewater: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 346: 118257.
- Gitari W M, Izuagie A A, Gumbo J R. 2020. Synthesis, characterization and batch assessment of groundwater fluoride removal capacity of trimetal Mg/Ce/Mn oxide-modified diatomaceous earth[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1): 1–16.
- Gitari W, Ngulube T, Masindi V, Gumbo J. 2015. Defluoridation of groundwater using Fe³⁺-modified bentonite clay: Optimization of adsorption conditions[J]. *Desalination and Water Treatment*, 53(6): 1578–1590.
- Gmar S, Ben Salah Sayadi I, Helali N, Tlili M, Ben Amor M. 2015. Desalination and defluoridation of tap water by electro dialysis[J]. *Environmental Processes*, 2(Suppl.1): 209–222.
- Golbad S, Khoshnoud P, Keleney G, Abu-Zahra N. 2020. Synthesis and characterization of highly crystalline Na-X zeolite from class F fly ash[J]. *Water and Environment Journal*, 34(3): 342–349.

- Goncharuk V, Deremeshko L, Balakina M, Kucheruk D. 2013. Purification of waters containing fluorine by low pressure reverse osmosis for their complex treatment[J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 35: 122–127.
- Govindan K, Raja M, Maheshwari S U, Noel M, Oren Y. 2015. Comparison and understanding of fluoride removal mechanism in Ca^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} ion assisted electrocoagulation process using Fe and Al electrodes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3): 1784–1793.
- Guo Huaming, Yang Suzhen, Shen Zhaoli. 2007. High arsenic groundwater in the world: Overview and research[J]. *Perspectives Advances in Earth Science*, 22(11): 1109–1117 (in Chinese with English abstract).
- Guo W, Lin H F, Zhu H X, Lei M, Feng J P. 2023. Preparation and application of magnesium oxide nanoparticles for superiorly fluoride removal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 960(2023): 170935.
- Gupta S, Mondal D. 2015. Fluoride accumulation in crops and vegetables: Indian perspectives. Fluorine: Chemistry, Analysis, Function and Effects[J]. The Royal Society of Chemistry, UK: 117–139.
- Hailemariam R H, Woo Y C, Damtie M M, Kim B C, Park K D, Choi J S. 2020. Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276: 102100.
- Haldar A, Gupta A. 2020. Application of electrocoagulation: Issues with community-level defluoridation[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17: 789–798.
- Han Jianxun, He Aiguo. 2004. Methods of treatment of wastewater containing fluorine[J]. *Organo-Fluorine Industry*, 3: 27–36 (in Chinese with English abstract).
- Han Ying, Zhang Hongmin, Zhang Yongfeng, Zhang Xin. 2017. Distribution regularity, origin and quality division of high arsenic, fluorine and iodine contents in groundwater in Datong Basin[J]. *Geological Survey of China*, 4(1): 57–68 (in Chinese with English abstract).
- He Jin, Zhang Fucun, Han Shuangbao, Li Xufeng, Yao Xiuju, Zhang Hui. 2010. The distribution and genetic types of high-fluoride groundwater in northern China[J]. *Geology in China*, 37(3): 621–626 (in Chinese with English abstract).
- Hoinkis J, Valero-Freitag S, Caporgno M P, Pätzold C. 2011. Removal of nitrate and fluoride by nanofiltration—a comparative study[J]. *Desalination and Water Treatment*, 30(1/3): 278–288.
- Hu H, Yang L, Lin Z, Xiang X, Jiang X, Hou L. 2018. Preparation and characterization of novel magnetic Fe_3O_4 /chitosan/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ beads and its adsorption for fluoride[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114: 256–262.
- Huang H M, Liu J H, Zhang P, Zhang D D, Gao F M. 2017. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 307: 696–706.
- Huang J Y, Liu T, Zhang Y M, Hu P C. 2023. Reinforced adsorption mechanism of fluorine ions by calcium-depleted hydroxyapatite and application in the raffinate from the vanadium industry[J]. *Chemical Engineering Journal*, 452: 139379.
- Hudak P F, Sanmanee S. 2003. Spatial patterns of nitrate, chloride, sulfate, and fluoride concentrations in the woodbine aquifer of North-Central Texas[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 82: 311–320.
- Inaniyan M, Raychoudhury T. 2019. Application of activated carbon-metal composite for fluoride removal from contaminated groundwater in India[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16: 7545–7554.
- Iwar R T, Ugwudike B O. 2022. Groundwater fluoride removal by novel activated carbon/aluminium oxide composite derived from raffia palm shells: Optimization of batch operations and field-scale point of use system evaluation[J]. *Results in Engineering*, 14: 100407.
- Jadhav S V, Bringas E, Yadav G D, Rathod V K, Ortiz I, Marathe K V. 2015. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal[J]. *Journal of Environmental Management*, 162: 306–325.
- Jha P K, Tripathi P. 2021. Arsenic and fluoride contamination in groundwater: A review of global scenarios with special reference to India[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 13: 100576.
- Jia Y, Xi B, Jiang Y, Guo H, Yang Y, Lian X, Han S. 2018. Distribution, formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 643: 967–993.
- Kang D, Yu X, Tong S, Ge M, Zuo J, Cao C, Song W. 2013. Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 228: 731–740.
- Khatri N, Tyagi S. 2015. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas[J]. *Frontiers in Life Science*, 8(1): 23–39.
- Kimambo V, Bhattacharya P, Mtalo F, Mtamba J, Ahmad A. 2019. Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation—state of the art[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 9: 100223.
- Ku Y, Chiou H, Wang W. 2002. The removal of fluoride ion from aqueous solution by a cation synthetic resin[J]. *Separation Science and Technology*, 37(1): 89–103.
- Kumar R, Sharma P, Yang W, Sillanpää M, Shang J, Bhattacharya P, Vithanage M, Maity J P. 2022. State-of-the-art of research progress on adsorptive removal of fluoride-contaminated water environments using biochar-based materials: Practical feasibility through reusability and column transport studies[J]. *Environmental Research*: 114043.

- Kumari P, Kumari N, Pathak G. 2015. Defluoridation of water by a biomass: *Shorea robusta*[J]. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, 3(1): 1–15.
- Kumari U, Siddiqi H, Bal M, Meikap B. 2020. Calcium and zirconium modified acid activated alumina for adsorptive removal of fluoride: Performance evaluation, kinetics, isotherm, characterization and industrial wastewater treatment[J]. *Advanced Powder Technology*, 31(5): 2045–2060.
- Kurniawan T A, Lo W, Liang X, Goh H H, Othman M H D, Chong K K, Chew K W. 2023. Remediation technologies for contaminated groundwater due to arsenic (As), mercury (Hg), and/or fluoride (F): A critical review and way forward to contribute to carbon neutrality[J]. *Separation and Purification Technology*: 123474.
- Lacson C F Z, Lu M C, Huang Y H. 2021. Chemical precipitation at extreme fluoride concentration and potential recovery of CaF_2 particles by fluidized-bed homogenous crystallization process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 415: 128917.
- Li Yadan, Zhu Shufa, Zhou Ming, Liu Yana. 2020. Electrodialysis removal of water-soluble fluoride from red mud[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 14(7): 1934–1943 (in Chinese with English abstract).
- Liu C H, Zhao X Q, Faria A F, Quiñones K E D, Zhang C H, He Q, Ma J, Shen Y, Zhi Y. 2022. Evaluating the efficiency of nanofiltration and reverse osmosis membrane processes for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances from water: A critical review[J]. *Separation and Purification Technology*, 122161.
- Liu D X, Li Y, Liu C, Li B L. 2023. Porous lanthanum-zirconium phosphate with superior adsorption capability of fluorine for water treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 636: 588–601.
- Liu Jie. 2016. Modified Natural Materials for Enhanced Removal of Fluorine From Aqueous Solution: Characteristics and Mechanisms[D]. Changsha: Hunan University(in Chinese with English abstract).
- Liu Y C, Zhang Z J, Zhao X Y, Wen M T, Cao S W, Li Y S. 2021. Arsenic contamination caused by roxarsone transformation with spatiotemporal variation of microbial community structure in a column experiment[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 9(4): 304–316.
- Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, Naidu R. 2013. Defluoridation of drinking water using adsorption processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 248: 1–19.
- Long J R, Yaghi O M. 2009. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 38(5): 1213–1214.
- Lü L, He J, Wei M, Evans D, Duan X. 2006. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al– CO_3 layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1/3): 119–128.
- Lü Xiaoli, Zheng Yuejun, Liu Ke, Li Chunyan, Zhao Wei, Han Zhantao. 2024. Characteristics and driving factors of fluoride in groundwater in different urban functional area of Lanzhou city[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 51(2): 215–226 (in Chinese with English abstract).
- Malin A J, Bose S, Busgang S A, Gennings C, Thorpy M, Wright R O, Wright R J, Arora M. 2019. Fluoride exposure and sleep patterns among older adolescents in the United States: A cross-sectional study of NHANES 2015–2016[J]. *Environmental Health*, 18(1): 1–9.
- Meenakshi S, Viswanathan N. 2007. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2): 438–450.
- Mei L, Qiao H, Ke F, Peng C, Hou R, Wan X, Cai H. 2020. One-step synthesis of zirconium dioxide-biochar derived from *Camellia oleifera* seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water[J]. *Applied Surface Science*, 509: 144685.
- Meng Fanping, Li Yongfu, Zhao Shunshun. 2010. Recent research progress of preparation of modified chitosan for defluorinating drinking water[J]. *Modern Chemical Industry*, 30(4): 16–20 (in Chinese with English abstract).
- Meng X S, Zeng P, Lin S Y, Lin S Y, Wu M R, Yang L, Bao H J, Kang J H, Han H S, Zhang C Y, Sun W. 2023. Deep removal of fluoride from tungsten smelting wastewater by combined chemical coagulation-electrocoagulation treatment: From laboratory test to pilot test[J]. *Journal of Cleaner Production*, 137914.
- Minju N, Venkat Swaroop K, Haribabu K, Sivasubramanian V, Senthil Kumar P. 2015. Removal of fluoride from aqueous media by magnesium oxide-coated nanoparticles[J]. *Desalination and Water Treatment*, 53(11): 2905–2914.
- Mon M, Bruno R, Ferrando-Soria J, Armentano D, Pardo E. 2018. Metal-organic framework technologies for water remediation: towards a sustainable ecosystem[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(12): 4912–4947.
- Mondal P, Mehta D, George S. 2016. Defluoridation studies with synthesized magnesium-incorporated hydroxyapatite and parameter optimization using response surface methodology[J]. *Desalination and Water Treatment*, 57(56): 27294–27313.
- Mwakabona H T, Mlay H R, Van Der Bruggen B, Njau K N. 2019. Water defluoridation by Fe (III)-loaded sisal fibre: Understanding the influence of the preparation pathways on biosorbents' defluoridation properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 362: 99–106.
- Nagaraj A, Sadasivuni K K, Rajan M. 2017. Investigation of lanthanum impregnated cellulose, derived from biomass, as an adsorbent for the removal of fluoride from drinking water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 176: 402–410.
- National Health Commission of the People's Republic of China. 2019. *China Health Statistics Yearbook* [M]. Beijing: China Union Medical College Press(in Chinese).
- Nehra S, Raghav S, Kumar D. 2020. Biomaterial functionalized cerium nanocomposite for removal of fluoride using central composite

- design optimization study[J]. *Environmental Pollution*, 258: 113773.
- Olaka L A, Wilke F D, Olago D O, Odada E O, Mulch A, Musolff A. 2016. Groundwater fluoride enrichment in an active rift setting: Central Kenya Rift case study[J]. *Science of the Total Environment*, 545: 641–653.
- Onyango M S, Leswif T Y, Ochieng A, Kuchar D, Otieno F O, Matsuda H. 2009. Breakthrough analysis for water defluoridation using surface-tailored zeolite in a fixed bed column[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(2): 931–937.
- Ouyang Z, Yang B, Yi J, Zhu S, Lu S, Liu Y, Li Y, Li Y, Mehmood K, Hussain R. 2021. Exposure to fluoride induces apoptosis in liver of ducks by regulating Cyt-C/Caspase 3/9 signaling pathway[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 224: 112662.
- Özmen Ö, Koç S, Çelik M. 2011. Evaluation of groundwater quality and contamination around fluorite mineralization, Kaman region, Central Anatolia, Turkey[J]. *Geochemistry International*, 49: 76–89.
- Patel A K, Das N, Goswami R, Kumar M. 2019. Arsenic mobility and potential co-leaching of fluoride from the sediments of three tributaries of the Upper Brahmaputra floodplain, Lakhimpur, Assam, India[J]. *Journal of Geochemical Exploration*. 203: 45–58.
- Poudyal M, Babel S. 2015. Removal of fluoride using granular activated carbon and domestic sewage sludge[C]// Proceedings of the 4th International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications. Pattaya, 139–143.
- Ramesha G, Kumara A V, Muralidhara H, Sampath S. 2011. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361(1): 270–277.
- Rashid U S, Das T K, Sakthivel T S, Seal S, Bezbaruah A N. 2021. GO-CeO₂ nanohybrid for ultra-rapid fluoride removal from drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 793: 148547.
- Rasool A, Xiao T, Baig Z T, Masood S, Mostofa K M, Iqbal M. 2015. Co-occurrence of arsenic and fluoride in the groundwater of Punjab, Pakistan: source discrimination and health risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 19729–19746.
- Rego R M, Kuriya G, Kurkuri M D, Kigga M. 2021. MOF based engineered materials in water remediation: Recent trends[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 403: 123605.
- Rosales M, Coreño O, Nava J L. 2018. Removal of hydrated silica, fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a continuous reactor with a twelve-cell stack[J]. *Chemosphere*, 211: 149–155.
- Sahoo S K, Hota G. 2018. Surface functionalization of GO with MgO/MgFe₂O₄ binary oxides: a novel magnetic nanoadsorbent for removal of fluoride ions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2): 2918–2931.
- Sandoval M A, Fuentes R, Nava J L, Coreño O, Li Y, Hernández J H. 2019. Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack[J]. *Separation and Purification Technology*, 208: 208–216.
- Sang Shuo, Tie Jingxi, Zhang Nan. 2022. Research progress on fluoride removal from groundwater[J]. *Technology Innovation and Application*, 12(2): 78–82 (in Chinese).
- Santhosh C, Velmurugan V, Jacob G, Jeong S K, Grace A N, Bhatnagar A. 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 306: 1116–1137.
- Savari A, Hashemi S, Arfaenia H, Dobaradaran S, Foroutan R, Mahvi A H, Fouladvand M, Sorial G A, Farjadfar S, Ramavandi B. 2020. Physicochemical characteristics and mechanism of fluoride removal using powdered zeolite-zirconium in modes of pulsed & continuous sonication and stirring[J]. *Advanced Powder Technology*, 31(8): 3521–3532.
- Savenko A. 2001. Interaction between clay minerals and fluorine-containing solutions[J]. *Water Resources*, 28: 274–277.
- Shang Y, Xu X, Gao B, Yue Q. 2018. Highly selective and efficient removal of fluoride from aqueous solution by ZrLa dual-metal hydroxide anchored bio-sorbents[J]. *Journal of Cleaner Production*, 199: 36–46.
- Sharif M, Davis R, Steele K, Kim B, Kresse T, Fazio J. 2008. Inverse geochemical modeling of groundwater evolution with emphasis on arsenic in the Mississippi River Valley alluvial aquifer, Arkansas (USA)[J]. *Journal of Hydrology*, 350(1/2): 41–55.
- Sharma B, Agrawal J, Gupta A K. 2011. Emerging challenge: Fluoride contamination in groundwater in Agra District, Uttar Pradesh[J]. *Asian Journal of Biological Sciences*, 2(1): 131–134.
- Shi Tingting, Yang Xiuli, Wang Ningtao. 2009. Experimental study on removing fluoride from wastewater using PFS and CaCl₂[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 16(2): 58–61 (in Chinese with English abstract).
- Song Qian. 2018. Performance and Mechanism of Fluoride Adsorption from Aqueous Solution by Granular Ceramic Adsorbent Based on Native Volcanic Rocks[D]. Tianjin: Tianjin University(in Chinese with English abstract).
- Takmil F, Esmaili H, Mousavi, S M, Hashemi S A. 2020. Nano-magnetically modified activated carbon prepared by oak shell for treatment of wastewater containing fluoride ion[J]. *Advanced Powder Technology*, 31(8): 3236–3245.
- Tan H M, Pan C G, Yin C, Yu K F. 2023. Toward systematic understanding of adsorptive removal of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by various activated carbons (ACs)[J]. *Environmental Research*: 116495.
- Tang D, Zhang G. 2016. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 283: 721–729.
- Tang X, Zhou C, Xia W, Liang Y, Zeng Y, Zhao X, Xiong W, Cheng M, Wang Z. 2022. Recent advances in metal-organic

- framework-based materials for removal of fluoride in water: Performance, mechanism, and potential practical application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 446: 137299.
- The Central Patriotic Health Movement Committee. 1990. *Atlas of Drinking Water Places in China* [M]. Beijing: SinoMaps Press (in Chinese).
- Thompson T, Fawell J, Kunikane S, Jackson D, Appleyard S, Callan P, Bartram J, Kingston P, Water S, Organization W H. 2007. *Chemical Safety of Drinking Water: Assessing Priorities for Risk Management*[M]. Geneva: World Health Organization.
- Tian Jian, Liu Yang, Hu Pan, Zhu Yanzhao, Zhang Xiang, Li En. 2021. Research progress of application of magnesium oxide in environmental pollution control[J]. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, 43(1): 74–79 (in Chinese with English abstract).
- Tomar G, Thareja A, Sarkar S. 2015. Enhanced fluoride removal by hydroxyapatite-modified activated alumina[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12: 2809–2818.
- Vasudevan S, Kannan B S, Lakshmi J, Mohanraj S, Sozhan G. 2011. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(3): 428–436.
- Velazquez-Jimenez L H, Vences-Alvarez E, Flores-Arciniega J L, Flores-Zuniga H, Rangel-Mendez J R. 2015. Water defluoridation with special emphasis on adsorbents-containing metal oxides and/or hydroxides: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 150: 292–307.
- Vik E A, Carlson D A, Eikum A S, Gjessing E T. 1984. Electrocoagulation of potable water[J]. *Water Research*, 18(11): 1355–1360.
- Vithanage M, Bhattacharya P. 2015. Fluoride in the environment: Sources, distribution and defluoridation[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 13: 131–147.
- Waghmare S S, Arfin T. 2015. Fluoride removal from water by various techniques[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2(3): 560–571.
- Wan S, Lin J, Tao W, Yang Y, Li Y, He F. 2019. Enhanced fluoride removal from water by nanoporous biochar-supported magnesium oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(23): 9988–9996.
- Wang Fang. 2019. Research on the characteristics of fly ash and its impact on concrete[J]. *China High and New Technology*, 4(6): 17–20 (in Chinese).
- Wang H, Jiang W W, Nie P F, Hu B, Hu Y S, Huang M H, Liu J Y. 2022. Selective fluoride removal on LaHAP/3D-rGO composite electrode by capacitive deionization[J]. *Electrochimica Acta*, 429: 141029.
- Wang Jiahong, Mao Min, Yin Xiaolong. 2016. Thermodynamic and kinetic of fluoride adsorption onto zirconium modified attapulgite[J]. *Environmental Chemistry*, 35(5): 1067–1075 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yanxin, Su Chunli, Xie Xianjun, Xie Zuoming. 2010. The genesis of high arsenic groundwater: A case study in Datong basin[J]. *Geology in China*, 37(3): 771–780 (in Chinese with English abstract).
- Wang Z, Gu X, Zhang Y, Zhang X, Ngo H H, Liu Y, Jiang W, Tan X, Wang X, Zhang J. 2021. Activated nano-Al₂O₃ loaded on polyurethane foam as a potential carrier for fluorine removal[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 44: 102444.
- Wei Yong, Li Xianjian, Luo Zhengbo, Li Keying, Guo Ziyin, Shi Rongkai. 2023. Efficiency and mechanism of fluoride removal by electroadsorption of alumina modified activated carbon fiber[J]. *China Environmental Science*, 43(8): 3974–3982 (in Chinese with English abstract).
- Wen D, Zhang F, Zhang E, Wang C, Han S, Zheng Y. 2013. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 135: 1–21.
- Wu Huaxiong, Meng Linzhen, Xu Weizong. 1998. Experimental study on the treatment of fluoride-containing wastewater by reverse osmosis method[J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 3: 1–5 (in Chinese).
- Xiong Y Y, Li J Q, Feng X F, Meng L N, Zhang L, Meng P P, Luo M B, Luo F. 2017. Using MOF-74 for Hg²⁺ removal from ultra-low concentration aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 246: 16–22.
- Xu Jingsheng. 2014. Enhanced Removal of Fluoride by Polystyrene Anionexchanger Supported Hydrous Zirconium Oxide Nanoparticles[D]. Nanjing: Nanjing University(in Chinese with English abstract).
- Xu L, Gao X L, Li Z K, Gao C J. 2015. Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: an appropriate pretreatment for nanofiltration process[J]. *Desalination*, 369: 97–104.
- Xu N, Li S, Li W, Liu Z. 2020. Removal of fluoride by graphene oxide/alumina nanocomposite: Adsorbent preparation, characterization, adsorption performance and mechanisms[J]. *Chemistry Select*, 5(6): 1818–1828.
- Xu X, Zhu X. 2004. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process[J]. *Chemosphere*, 56(10): 889–894.
- Xu Yuequn, Liu Jia, Gu Jihao. 2021. Study on the defluorination effect of zinc aluminum electrode electrocoagulation on fluorinated water[J]. *Yellow River*, 43(5): 100–103, 109 (in Chinese with English abstract).
- Yadav K K, Gupta N, Kumar V, Khan S A, Kumar A. 2018. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: Bright future in water sustainability[J]. *Environment International*, 111: 80–108.
- Yadav K K, Kumar S, Pham Q B, Gupta N, Rezanian S, Kamyab H, Yadav S, Vymazal J, Kumar V, Tri D Q. 2019. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182: 109362.

- Yadav K, Jagadevan S. 2021. Influence of torrefaction and pyrolysis on engineered biochar and its applicability in defluorination: Insight into adsorption mechanism, batch adsorber design and artificial neural network modelling[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 154: 105015.
- Yang Biao, 2012. The Relationship among Water Fluoride, Soil, Cropfluorine in the High Fluoride Area[D]. Taiyuan: Shanxi University(in Chinese with English abstract).
- Yang Yanguo, Li Bingchuan, Ma Zhijun, Wang Juncheng, Zhang Wei. 2014. Study on the preparation of modified zeolite and its fluorine removal performance[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 33(7): 1649–1654 (in Chinese with English abstract).
- Ye C, Yan B, Ji X, Liao B, Gong R, Pei X, Liu G. 2019. Adsorption of fluoride from aqueous solution by fly ash cenospheres modified with paper mill lime mud: Experimental and modeling[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 180: 366–373.
- Ye Y, Liu W, Jiang W, Kang J, Ngo H H, Guo W, Liu Y. 2018. Defluorination by magnesia–pullulan: Surface complexation modeling and pH neutralization of treated fluoride water by aluminum[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93: 625–631.
- Yin Dong. 2021. Adsorption of environmental pollutants by carbon nanotubes and their influencing factors[J]. *Environmental Science & Technology*, 44(S2): 276–283.
- Yu T, Chen Y L, Zhang Y Z, Tan X, Xie T, Shao B Y, Huang X. 2021. Novel reusable sulfate–type zirconium alginate ion–exchanger for fluoride removal[J]. *Chinese Chemical Letters*, 32(11): 3410–3415.
- Zakir H, Li D S, Li X, Kang J X. 2015. Defluorination by a Mg–Al–La triple–metal hydrous oxide: Synthesis, sorption, characterization and emphasis on the neutral pH of treated water[J]. *RSC Advances*, 5(55): 43906–43916.
- Zhang Jing. 2019. Composite Adjusting and Structure Controlling of Chitosan/Graphene Oxide Based Adsorbents for Fluoride Removal[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zhang Kaisheng. 2016. Design and Preparation of Nano–Adsorbents and Adsorption mechanism for Fluoride in Water[D]. Hefei: University of Science and Technology of China(in Chinese with English abstract).
- Zhang Ping, Chen Wei, Li Xiaochen, Gao Yan. 2017. Application of modified ion exchange resin in arctic removal[J]. *China Science Technology Overview*, 10: 10–11 (in Chinese).
- Zhang R J, Wang X M, Ali A, Su J F, Wang Z, Li J W, Liu Y. 2022. Single–step removal of calcium, fluoride, and phenol from contaminated water by *Aquabacterium* sp. CZ3 via facultative anaerobic microbially induced calcium precipitation: Kinetics, mechanism, and characterization[J]. *Bioresource Technology*, 361: 127707.
- Zhang X, Qi Y, Chen Z, Song N, Li X, Ren D, Zhang S. 2021. Evaluation of fluoride and cadmium adsorption modification of corn stalk by aluminum trichloride[J]. *Applied Surface Science*, 543: 148727.
- Zhao X, Zhang J, Dai Z, Lei Y, Liu X, Liu G. 2022. Simple preparation and efficient fluoride removal of La anchored Zr–based metal–organic framework adsorbent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6): 108807.
- Zhao Yan, Lu Mengnan, Sun Bin, Li Jingfeng, Xu Zhiqing, Teng Dongyu. 2020. Research on industrial application of coagulation and adsorption combined with fluorine removal technology in fluorine–containing mine water[J]. *Coal Science and Technology*, 48(9): 166–172 (in Chinese with English abstract).
- Zhou J, Zhu W, Yu J, Zhang H, Zhang Y, Lin X, Luo X. 2018. Highly selective and efficient removal of fluoride from ground water by layered Al–Zr–La Tri–metal hydroxide[J]. *Applied Surface Science*, 435: 920–927.
- Zhou X. 2017. Arsenic distribution and source in groundwater of Yangtze River Delta economic region, China[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 5(4): 343–353.
- Zhu Lixia, Zhang Dong. 2008. The comparing of active Al₂O₃ and active mgo in removing fluoride[J]. *Environmental Science and Management*, 33(10): 127–129 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 安永会, 张福存, 孙建平, 蔡五田, 姚秀菊, 李旭峰. 2006. 我国饮水型地方病地质环境特征与防治对策[J]. *中国地方病学杂志*, 25(2): 220–221.
- 曹文庚, 王妍妍, 任宇, 费宇红, 李谨丞, 李泽岩, 张栋, 帅官印. 2022. 含砷地下水的治理技术现状与进展[J]. *中国地质*, 49(5): 1408–1426.
- 常冰. 2016. 新型铝基颗粒去除水中砷、氟的效能及机理研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学.
- 陈聪聪, 钱光磊, 谢陈鑫, 赵慧, 雷太平, 滕厚开, 周立山. 2020. 双铝电极电絮凝处理高含氟地下水的影响因素及动力学分析[J]. *环境工程学报*, 14(5): 1216–1223.
- 陈静娴. 2017. 金属改性壳聚糖复合吸附剂的制备及水中除氟性能研究[D]. 广州: 广东药科大学.
- 陈浪. 2020. CTAB 改性镧铁复合材料去除地下水中氟的研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 陈男. 2012. 天然及合成多孔性粘土材料对地下水中氟化物的吸附性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 崔兵, 金怡, 杨泽坤. 2022. 钙盐–混凝法处理高氟废水的实验研究[J]. *工业水处理*, 43(6): 150–155.
- 崔自敏. 2011. 铁铝复合吸附剂共除地下水中砷和氟的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.
- 董润坚, 李健, 胡浩, 刘枫, 李佳, 罗罡. 2018. 高氟地下水处理工艺技术的试验[J]. *净水技术*, 37(6): 49–53,67.
- 窦若岸, 陈彬彬, 罗生乔, 罗凯. 2016. 化学沉淀法处理高浓度含氟废水的研究[J]. *有机氟工业*, 2: 9–11,27.
- 凤海元, 吴忠忠. 2019. 四川省大骨节病区地下水氟污染及除氟工艺研究[J]. *安徽化工*, 45(3): 94–95,98.

- 高宗仁. 2022. 超滤-反渗透工艺在地下水除氟工程中的应用[J]. *工业用水与废水*, 53(2): 12-15.
- 郭华明, 杨素珍, 沈照理. 2007. 富砷地下水研究进展[J]. *地球科学进展*, 22(11): 1109-1117.
- 韩建勋, 贺爱国. 2004. 含氟废水处理[J]. *有机氟工业*, 3: 27-36.
- 韩颖, 张宏民, 张永峰, 张欣. 2017. 大同盆地地下水高砷、氟、碘分布规律与成因分析及质量区划[J]. *中国地质调查*, 4(1): 57-68.
- 何锦, 张福存, 韩双宝, 李旭峰, 姚秀菊, 张徽. 2010. 中国北方高氟地下水分布特征和成因分析[J]. *中国地质*, 37(3): 621-626.
- 李雅丹, 朱书法, 周鸣, 刘亚纳. 2020. 赤泥中水溶性氟化物的电渗析去除[J]. *环境工程学报*, 14(7): 1934-1943.
- 刘杰. 2016. 天然材料改性及吸附水中氟的性能研究[D]. 长沙: 湖南大学.
- 吕晓立, 郑跃军, 刘可, 李春燕, 赵伟, 韩占涛. 2024. 兰州不同城镇功能区地下水氟赋存特征及影响因素[J]. *水文地质工程地质*, 51(2): 215-226.
- 孟范平, 李永富, 赵顺顺. 2010. 基于饮用水除氟的改性壳聚糖制备技术研究进展[J]. *现代化工*, 30(4): 16-20.
- 桑硕, 帖靖玺, 张南. 2022. 地下水除氟研究进展[J]. *科技创新与应用*, 12(2): 78-82.
- 史婷婷, 杨秀丽, 王宁涛. 2009. 聚合硫酸铁和钙盐除氟试验研究[J]. *安全与环境工程*, 16(2): 58-61.
- 宋倩. 2018. 火山岩基多孔陶粒吸附去除地下水中氟的特性和机理研究[D]. 天津: 天津大学.
- 田键, 刘洋, 胡攀, 朱艳超, 张祥, 李恩. 2021. 氧化镁在环境污染治理中应用研究进展[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 43(1): 74-79.
- 王芳. 2019. 粉煤灰的特性及对混凝土的影响研究[J]. *中国高新科技*, 4(6): 17-20.
- 王家宏, 毛敏, 尹小龙. 2016. 锆改性凹凸棒土对水中氟的吸附热力学与动力学研究[J]. *环境化学*, 35(5): 1067-1075.
- 王焰新, 苏春利, 谢先军, 谢作明. 2010. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究[J]. *中国地质*, 37(3): 771-780.
- 魏永, 李贤建, 罗政博, 李克英, 郭子寅, 施荣凯. 2023. 氧化铝改性活性炭纤维电吸附除氟效能及机理[J]. *中国环境科学*, 43(8): 3974-3982.
- 吴华雄, 孟林珍, 许维宗. 1998. 反渗透法处理含氟废水的试验研究[J]. *电力环境保护*, 3: 1-5.
- 徐敬生. 2014. 多孔聚苯乙烯树脂负载纳米水合氧化锆的制备及其除氟性能研究[D]. 南京: 南京大学.
- 徐越群, 刘佳, 顾吉浩. 2021. 锌铝电极电絮凝法对含氟水除氟效果研究[J]. *人民黄河*, 43(5): 100-103, 109.
- 杨彪. 2012. 高氟病区水氟与土壤、作物氟积累的相关关系研究[D]. 太原: 山西大学.
- 杨艳国, 李冰川, 马志军, 王俊成, 张威. 2014. 改性沸石的制备与除氟性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 33(7): 1649-1654.
- 尹东. 2021. 碳纳米管对环境污染物的吸附及其影响因素[J]. *环境科学与技术*, 44(S2): 276-283.
- 张静. 2019. 壳聚糖/氧化石墨烯氟吸附剂的组分调变与结构调控的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 张开胜. 2016. 纳米吸附材料的设计、制备及对水中氟离子去除机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学.
- 张萍, 陈卫, 李晓晨, 高雁. 2017. 改性离子交换树脂除砷方面的应用[J]. *中国科技纵横*, 10: 10-11.
- 赵焰, 陆梦楠, 孙斌, 李井峰, 徐志清, 腾东玉. 2020. 含氟矿井水混凝吸附联合除氟技术工业化应用研究[J]. *煤炭科学技术*, 48(9): 166-172.
- 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 2019. 中国卫生健康统计年鉴[M]. 北京: 中国协和医科大学出版社.
- 中央爱国卫生运动委员会. 1990. 中国生活饮用水地图集[M]. 北京: 中国地图出版社.
- 朱利霞, 张东. 2008. 活性氧化铝和活性氧化镁处理高氟饮用水的比较[J]. *环境科学与管理*, 33(10): 127-129.