

聚合物基纳米氧化铈复合吸附剂 去除酸性废水中氟的研究

唐欢¹, 许海民², 史新星¹, 毛亚², 谢欢², 杨文澜^{1,2*}
(1.扬州大学环境科学与工程学院, 江苏扬州 225127;
2.江苏启创环境科技股份有限公司, 江苏宜兴 214264)

摘要:以聚合物阴离子交换树脂 D201 为载体, 将纳米氧化铈(NCO)载入 D201 孔道内, 制备出复合纳米吸附剂 NCO@201, 并用于酸性废水中氟的深度去除。结果表明, NCO@201 具备良好的稳定性, 能够在酸性水环境中长期稳定使用; 溶液 pH 对 NCO@201 的除氟性能有较大影响, 酸性条件下 (pH=3, 氟初始质量浓度为 10 mg/L) 其最大除氟吸附量可达 17.67 mg/g; NCO@201 在高浓度竞争离子环境中对氟具有优异的吸附选择性。吸附动力学表明, 酸性环境下 NCO@201 对氟的吸附可在 180 min 内达到平衡。NCO@201 吸附饱和后可采用 NaOH 溶液进行脱附再生。

关键词: 纳米氧化铈; 复合吸附剂; 酸性废水; 除氟; 高稳定性

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0141-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.028

Fluorine removal from acidic wastewater by a polymer-based nanosized cerium oxides composite adsorbent

TANG Huan¹, XU Hai-min², SHI Xin-xing¹, MAO Ya², XIE Huan², YANG Wen-lan^{1,2*}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;

2.Jiangsu Qichuang Environmental Science and Technology Corporation Co., Ltd., Yixing 214264, China)

Abstract: Taking D201 porous polymer anion exchanger as a carrier, NCO@201, a novel nanocomposite adsorbent, is synthesized by impregnating nanosized cerium oxides (NCO) into the channels of D201 through the technical route of "CE precursor adding-in situ alkali deposition". NCO@201 samples are used for efficient removal of fluorine from acidic wastewater. NCO@201 is found to have an excellent resistance to acid and alkali environment, allowing it to be utilized in a wide pH range. Fluorine adsorption by NCO@201 is a pH-dependent process with maximum adsorption capacity of 17.67 mg·g⁻¹ when pH is 3.0 and the initial concentration of fluorine is 10 mg·L⁻¹. Meanwhile, NCO@201 shows conspicuous adsorption affinity to fluorine in the coexistence of other competing anions with high concentration. Adsorption kinetics confirms its high efficiency for achieving equilibrium within 180 min. The exhausted NCO@201 can be effectively revived by sodium hydroxide solution for cyclic utilization without significant capacity loss.

Key words: nano cerium oxide; composite adsorbent; acidic wastewater; fluorine removal; high stability

世界卫生组织 (WHO) 将氟化物列为砷和硝酸盐之外第三大易被人体吸收并引起重大疾病的污染物^[1]。含氟工业废水的排放是水体氟污染的重要来源, 涉及的主要行业包括半导体、印刷电路板、有色金属冶炼、制药等^[2-3]。目前常用的含氟废水处理技术包括沉淀法、膜分离法、离子交换以及吸附法等^[4-5]。其中, 吸附法具有工艺简单、效果稳定且能够实现深度除氟等优点, 在污水除氟领域得到广泛的应用^[6]。然而, 目前吸附法处理含氟废水面临的主要问题包括: 常规吸附剂 (如活性氧化铝、氧化钙等) 在处理酸性含氟废水的过程中稳定性较差、易

溶解流失; 在污水中共存其他竞争离子的情况下, 常规吸附剂对氟离子的吸附选择性较差, 影响吸附除氟性能^[7-8]。因此, 研发具备较强稳定性、能够选择性吸附氟离子的新型吸附材料迫在眉睫。

纳米氧化铈 (Nanosized Cerium Oxides, NCO) 具备优良的抗酸碱溶出性能, 且能够与氟离子形成稳定的 Ce—F 内核配位结构实现氟离子的选择性吸附, 在污水除氟领域具有极佳的应用前景^[9-10], 然而其颗粒过小导致的易团聚、固液分离困难、材料易流失等问题限制了其工程应用^[11-12]。笔者通过“Ce 前驱体导入-原位加碱沉积”的方法, 将 NCO 负载

收稿日期: 2021-10-17; 修回日期: 2022-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52070160); 江苏省产学研合作项目 (BY2020454); 宜兴市“陶都英才”创新创业人才项目 (CX202011C); 宜兴市科技创新专项资金重点研发项目

作者简介: 唐欢 (1997-), 女, 硕士研究生, 主要从事污水深度处理等方面的研究, archertanghuan@163.com; 杨文澜 (1981-), 男, 博士, 教授, 主要从事新型环境功能材料的研制与污水深度处理等方面的研究, 通讯联系人, wlyang@yzu.edu.cn。

于大孔聚合物阴离子交换树脂 D201 孔道内,制备出新型复合纳米吸附剂 NCO@201,并系统考察了 NCO@201 在酸性条件下对废水中氟离子的去除性能。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

实验中所用化学试剂均为分析纯或优级纯,国药集团化学试剂有限公司生产;所有模拟含氟废水均由 NaF 配置而成;聚合物阴离子交换树脂 D201,浙江争光实业股份有限公司生产;活性氧化铝(Activated Aluminium, AA),江苏鑫陶科技有限公司生产;颗粒活性炭(GAC),溧阳天晟活性炭有限公司生产。

1.2 NCO@201 的制备

将 20 g 硝酸铈铵与 25 mL 硝酸溶解于 50 mL 去离子水中,称取 10 g 大孔聚合物 D201 加入上述混合溶液中,于 298 K 下匀速搅拌反应 12 h,使得 Ce^{4+} 以前驱体的形式交换至 D201 上。反应结束后滤出材料,加入到质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中,于 298 K 下匀速搅拌反应 12 h,则 D201 上预负载的 Ce^{4+} 与 NaOH 反应生成 $Ce(OH)_4$ 沉积于 D201 孔道内。反应结束后滤出材料,用 10% 的 NaCl 溶液进行漂洗转型,再用超纯水冲洗至出水为中性,最后将材料置于 333 K 的烘箱中烘干 12 h,则制得聚合物基纳米氧化铈复合吸附剂 NCO@201。

1.3 实验方法

称取 0.05 g 吸附剂并置于锥形瓶中,加入 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的模拟含氟废水,调节溶液 pH=3,将锥形瓶于 298 K、150 r/min 的条件下振荡反应 12 h。动力学实验中,称取 0.3 g 复合吸附剂 NCO@201 并置于三口烧瓶中,加入 600 mL 质量浓度为 10 mg/L 的模拟含氟废水,于 298 K、150 r/min、pH=3 的条件下恒温搅拌,每隔一段时间取 1 mL 溶液测定氟离子浓度。竞争离子实验中,溶液中分别加入不同浓度的 Na_2SO_4 或 NaCl,测定吸附平衡后溶液中剩余的氟离子浓度。循环“吸附-再生”实验中,将达到吸附平衡的 NCO@201 滤出,用 5% 的 NaOH 溶液漂洗再生,再依次用 5% 的 NaCl 溶液和去离子水洗涤至中性,用于下一批次的吸附操作。

1.4 分析方法

利用比表面积及孔径分析仪(Nova-3000, Quantachrome, USA)测定材料的比表面积、孔径和

孔容等;利用扫描电镜-能谱仪 SEM-EDX(S-3400 II, Hitachi, Japan)考察 NCO@201 的形貌和元素分布;利用透射电镜 TEM(Tecnaï 12, Philips, Netherlands)观察 D201 孔道内 NCO 的颗粒形貌;利用 X 射线衍射仪 XRD(D8 Advance, Bruker-AXS, Germany)分析 NCO@201 的晶型;利用离子色谱仪(ICS2000, Dionex, USA)测定溶液中氟离子浓度;利用台式酸度计(FE20, Mettler, Swiss)测定溶液 pH。

2 结果与讨论

2.1 NCO@201 的结构特性

复合纳米吸附剂 NCO@201 与其载体 D201 具有相似的球形外貌,且 D201 在负载 NCO 后由初始的米白色变为 NCO@201 的淡黄色,并呈现一定的金属光泽。其基本理化特性如表 1 所示。

表 1 复合纳米吸附剂 NCO@201 与其载体 D201 的基本理化特性

吸附剂	NCO@201	D201
骨架结构	聚苯乙烯	聚苯乙烯
功能基团	$R-N^+(CH_3)_3, NCO$	$R-N^+(CH_3)_3$
比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	20.27	12.74
平均孔径/nm	5.61	21.62
平均孔容/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	6.26×10^{-2}	9.23×10^{-2}
堆积密度/ $(kg \cdot L^{-1})$	0.75	0.51
铈负载量/%	17.95	0

由表 1 中可以看出, NCO@201 的载铈量为 17.95%, 由于 NCO 的负载, 吸附剂比表面积由载体 D201 的 $12.74 m^2/g$ 增加到 NCO@201 的 $20.27 m^2/g$, 平均孔径由 21.62 nm 降至 5.61 nm, 平均孔容由 $9.23 \times 10^{-2} m^3/g$ 降至 $6.26 \times 10^{-2} m^3/g$, 堆积密度由 0.51 kg/L 增加至 0.75 kg/L。

NCO@201 的 SEM-EDX 铈元素分布图、TEM 图及 XRD 图如图 1 所示。由图 1(a) 中可以看出, 铈元素均匀分布于 NCO@201 的整个横截面上, 证明 NCO 已均匀负载于载体 D201 孔道内。由图 1(b) 中可以看出, NCO 以纳米团簇的形式固定于载体 D201 孔道内。由图 1(d) 中可以看出, 在 2θ 为 28.5° 、 47.4° 、 56.2° 、 69.5° 和 77.3° 处存在强衍射峰, 这与 CeO_2 标准衍射图谱(JCPDS Number: 34-0394) 的特征峰一致, 证实 NCO@201 中固载的 NCO 为立方萤石晶体结构^[15]。

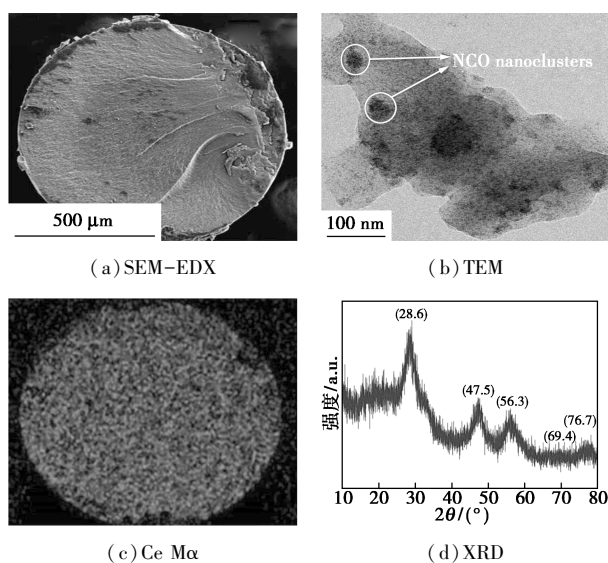


图1 NCO@201 的 SEM-EDX 铈元素分布图、TEM 图及 XRD 图

2.2 NCO@201 的稳定性

通过测定 NCO@201 在不同溶液 pH 环境中的铈溶出率,考察 NCO@201 的抗酸碱溶出性能,并选择 NCO 粉末作为参照进行对比研究。由图 2 可知,在 $\text{pH} \geq 4$ 的条件下,NCO@201 和 NCO 粉末均未检测到有铈溶出;当溶液 $\text{pH} = 3$ 时,NCO 粉末开始微弱溶解,铈溶出率为 1.26%,而此时 NCO@201 仍较为稳定,未检测到铈溶出;继续降低溶液 pH 至 2,此时 NCO@201 开始有微弱的铈溶出(0.53%),而 NCO 粉末的铈溶出率则达到 3.52%;当溶液 pH 进一步降低至 1 时,NCO@201 的铈溶出率达到 6.84%,但仍远低于 NCO 粉末的 12.8%。结果表明,NCO@201 的稳定性显著优于 NCO 粉末,这是由于聚合物载体 D201 的交联网孔结构能有效屏蔽溶液中 H^+ 对负载 NCO 的溶解和腐蚀^[14]。

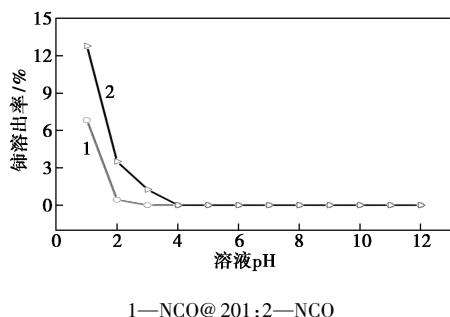


图2 NCO@201 和 NCO 在不同溶液 pH 下的铈溶出率

2.3 溶液 pH 对 NCO@201 除氟性能的影响

溶液 pH 对 NCO@201 吸附除氟的影响如图 3 所示。

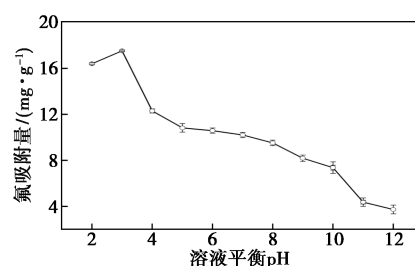
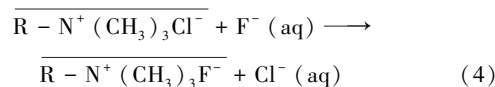
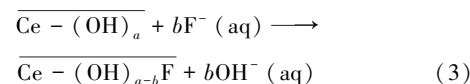
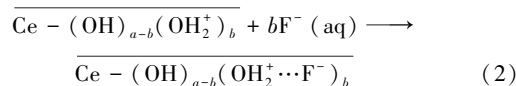
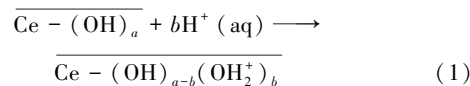


图3 溶液 pH 对 NCO@201 吸附除氟的影响

注:氟初始质量浓度为 10 mg/L,吸附剂质量浓度为 0.5 g/L,反应温度 $T=298 \text{ K}$,反应时间 $t=12 \text{ h}$ 。

由图 3 可知,溶液 pH 对 NCO@201 的除氟性能有显著影响,酸性条件下 NCO@201 对氟的吸附量显著优于中性或碱性条件。NCO@201 在 $\text{pH} = 3$ 时具有最佳的除氟性能,随着溶液 pH 的升高其除氟性能开始急剧下降。该现象与 NCO@201 在不同 pH 环境中的化学特性密切相关:酸性条件下负载的 NCO 因表面高度质子化而带正电[方程(1)],这有利于 NCO@201 通过静电作用吸附溶液中的氟离子[方程(2)];酸性环境也有助于溶液中氟离子与 NCO 的表面羟基通过配体交换形成 $\text{Ce}-\text{F}$ 配位络合物,实现氟的选择性吸附^[15][方程(3)]。同时,聚合物载体 D201 表面的季氨基能够通过离子交换实现对氟离子的吸附去除[方程(4)]。碱性环境中,一方面 NCO 因表面去质子化而带负电,导致 NCO 与氟离子产生静电排斥作用;另一方面,溶液中高浓度的 OH^- 也会与氟离子竞争 NCO@201 表面有限的吸附位点,使其除氟性能大幅下降。综合考虑 NCO@201 的稳定性、pH 影响以及实际应用环境,后续实验均在 $\text{pH} = 3.0$ 的条件下开展。



2.4 不同吸附剂的除氟性能

选取聚合物阴离子交换剂 D201、活性氧化铝(AA)以及颗粒活性炭(GAC)作为对比吸附剂,考察 NCO@201 在酸性条件下($\text{pH} = 3$)对氟离子的吸附性能,结果如表 2 所示。

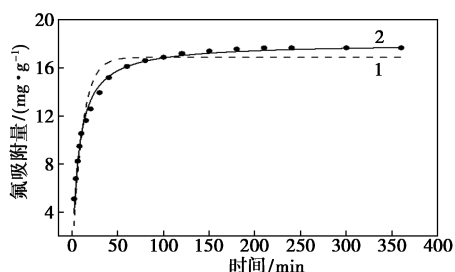
表 2 不同吸附剂对氟离子的吸附量 mg/g

	吸附剂			
	NCO@ 201	D201	AA	GAC
氟离子(10 mg/L)	17.56	9.22	8.21	3.47
氟离子(10 mg/L)+ 硫酸盐(5 mmol/L)	13.06	2.14	3.89	0

由表 2 可知,无论在纯氟溶液还是共存硫酸盐的混合溶液中,NCO@ 201 均表现出最佳的除氟性能。AA 是应用最为广泛的除氟吸附剂,在共存高浓度竞争离子的环境下除氟性能也优于 D201 和 GAC,但 AA 在酸性条件下稳定性较差,溶解并流失到水中的铝会对人体健康产生负面影响^[7]。D201 仅能通过季氨基的离子交换作用吸附氟离子,溶液中共存的高浓度硫酸盐会与氟离子产生强烈的竞争,导致其除氟性能大幅下降。与载体 D201 相比,NCO@ 201 在共存高浓度竞争离子的条件下依然表现出优异的除氟性能,这是由于载体 D201 孔道内负载的 NCO 能够通过羟基配体交换与 F⁻ 形成内配位络合物,从而实现氟离子的选择性吸附^[15]。

2.5 吸附动力学

酸性条件下 NCO@ 201 对氟离子的吸附动力学如图 4 所示。



1—拟一级动力学拟合曲线;2—拟二级动力学拟合曲线

图 4 NCO@ 201 对氟离子的吸附动力学

注:氟初始质量浓度为 10 mg/L,吸附剂质量浓度为 0.5 g/L,反应温度 $T=298$ K,溶液 $\text{pH}=3$ 。

由图 4 中可以看出,初始阶段 NCO@ 201 表现出较快的氟离子吸附速率,前 30 min 即可达到饱和和吸附量的 78.9%;随着 NCO@ 201 对氟离子的吸附逐渐趋于饱和,其吸附速率逐渐减缓,总吸附平衡时间约为 180 min。分别采用拟一级动力学[方程(5)]和拟二级动力学[方程(6)]对实验数据进行拟合^[16]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (6)$$

其中: q_t 为时间为 t 时的吸附量,mg/g; q_e 为 NCO@

201 对氟的平衡吸附量,mg/g; k_1 、 k_2 为动力学模型的速率常数; t 为吸附时间,min。

拟合结果如表 3 所示。

表 3 NCO@ 201 吸附氟离子的动力学拟合参数

拟一级动力学			拟二级动力学			实验结果 $q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	
0.09421	16.88	0.9253	0.00769	18.05	0.9902	17.67

由表 3 中可以看出,拟二级动力学方程的拟合相关系数 R^2 为 0.990 2,且拟合所得除氟吸附量为 18.05 mg/g,与实验结果(17.67 mg/g)较接近,表明 NCO@ 201 对氟离子的吸附更符合拟二级动力学过程。

2.6 共存离子的影响

真实工业废水中,除氟离子外通常还含有其他共存阴离子,将与氟离子竞争吸附位点导致吸附剂的除氟性能受到极大抑制^[7]。因此,选择真实污水中常见的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 作为模拟竞争离子,对比研究 NCO@ 201 及其聚合物载体 D201 在复杂污水环境中的除氟性能,结果如表 4 所示。

表 4 共存离子对 NCO@ 201 及 D201 的氟吸附量的影响

共存离子	NCO@ 201	共存离子浓度/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)				
		0	2	4	6	8
		mg/g				
共存 Cl^-	NCO@ 201	17.56	16.04	15.23	13.36	12.53
	D201	9.22	4.16	3.61	2.37	1.64
共存 SO_4^{2-}	NCO@ 201	17.56	14.29	13.54	12.16	10.83
	D201	9.22	3.28	2.54	1.64	0.71

由表 4 可知,随着共存离子浓度的逐渐提高,D201 和 NCO@ 201 的除氟性能都呈现不同程度的下降,其中 SO_4^{2-} 对除氟性能的影响比 Cl^- 更强。值得注意的是,与 D201 相比,NCO@ 201 在高浓度竞争离子环境中表现出优异的氟离子选择吸附性能,即使在 SO_4^{2-} 浓度高达 8 mmol/L(与氟离子摩尔比达 15:1)的条件下,NCO@ 201 仍保持了约 62%的除氟吸附量。这是由于 D201 和 NCO@ 201 对氟离子的吸附机制存在较大差异:聚合物载体 D201 表面的季氨基团对氟离子的离子交换作用会受到高浓度竞争离子的强烈抑制,导致 D201 的除氟吸附量大幅下降;而 NCO@ 201 中负载的 NCO 对氟离子的内配位络合作用具有较强的专属性和选择性^[15],共存离子对该吸附过程影响较小,使得 NCO@ 201 表现出优异的选择性除氟性能。

2.7 循环“吸附-再生”性能

吸附法污水处理中,吸附剂能否高效再生并重

复利用是评价其应用性能的关键指标。由溶液 pH 对除氟性能的影响可知,碱性环境会强烈抑制 NCO@201 对氟离子的吸附,因此推断碱液可用于吸附饱和和 NCO@201 的脱附再生。因此,以质量分数为 5% 的 NaOH 溶液为脱附剂,开展了 6 批次 NCO@201 循环“吸附-再生”废水除氟实验,结果如表 5 所示。为避免 NCO@201 中残留的 OH⁻ 对氟离子的吸附产生抑制,每批次脱附完成后,依次使用质量分数为 5% 的 NaCl 溶液和去离子水对 NCO@201 进行漂洗至出水为中性。

表 5 NCO@201 的循环“吸附-再生”对氟吸附量的影响

	mg/g					
	批次					
	1	2	3	4	5	6
氟离子(10 mg/L)	17.56	16.72	16.07	15.46	15.23	15.09
氟离子(10 mg/L)+ 硫酸盐(5 mmol/L)	13.06	11.81	11.06	10.09	9.83	9.54

由表 5 可知,与初始批次的除氟性能相比,第 4 批次 NCO@201 对氟离子的吸附量在纯溶液和混合溶液(添加 5 mmol/L 硫酸盐)中分别下降了 12.1% 和 22.7%,这是由于前 4 批次“吸附-再生”循环过程中,NCO@201 中部分吸附位点被氟离子或硫酸盐永久占据,无法通过碱液有效脱附再生。与第 4 批次相比,第 5、6 批次 NCO@201 的除氟吸附量没有明显下降而趋于稳定,且循环“吸附-再生”过程中 NCO@201 未检测到铈的溶出,表明 NCO@201 具备优良的稳定性和循环利用性能,在酸性废水深度除氟领域具有较好的应用前景。

3 结论

(1) 采用“Ce 前驱体导入-原位加碱沉积”的工艺路线,将 NCO 负载于大孔聚合物阴离子交换树脂 D201 孔道内,成功制备了新型复合纳米吸附剂 NCO@201,在保留 NCO 高除氟活性的同时提高了材料的稳定性与易操作性。

(2) 由于载体 D201 交联网孔对负载 NCO 的保护,NCO@201 表现出良好的抗酸碱溶出性能;得益于负载 NCO 对氟离子的专属内配位络合作用,高浓度竞争离子环境中 NCO@201 对氟离子具有优异的吸附选择性。

(3) NCO@201 吸附饱和后可用 NaOH 溶液进行脱附再生,再生后除氟性能没有明显下降且未检测到有铈溶出,可长期稳定的用于酸性废水中氟的去除。

参考文献

- [1] Li P Y, He X D, Li Y, *et al.* Occurrence and health implication of fluoride in groundwater of loess aquifer in the Chinese loess plateau: A case study of Tongchuan, Northwest China [J]. *Exposure and Health*, 2019, 11(2): 95-107.
- [2] Zhang Q R, Bolisetty S, Cao Y P, *et al.* Selective and efficient removal of fluoride from water: In situ engineered amyloid fibril/ZrO₂ hybrid membranes [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(18): 6012-6016.
- [3] Dantie M M, Woo Y C, Kim B, *et al.* Removal of fluoride in membrane-based water and wastewater treatment technologies: Performance review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251: 109524.
- [4] Karunanithi M, Agarwal R, Qanungo K. A review of fluoride removal from groundwater [J]. *Periodica Polytechnica-Chemical Engineering*, 2019, 63(3): 425-437.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Yadav K K, Gupta N, Kumar V, *et al.* A review of emerging adsorbents and current demand for defluorination of water: Bright future in water sustainability [J]. *Environment International*, 2018, 111: 80-108.
- [8] Mumtaz N, Pandey G, Labhasetwar P K. Global fluoride occurrence, available technologies for fluoride removal, and electrolytic defluorination: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(21): 2357-2389.
- [9] Mukhopadhyay K, Ghosh A, Das S K, *et al.* Synthesis and characterisation of cerium(IV)-incorporated hydrous iron(III) oxide as an adsorbent for fluoride removal from water [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(42): 26037-26051.
- [10] 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.
- [11] Nehra S, Raghav S, Kumar D. Biomaterial functionalized cerium nanocomposite for removal of fluoride using central composite design optimization study [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113773.
- [12] Zuniga-Muro N M, Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo D I, *et al.* Fluoride adsorption properties of cerium-containing bone char [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, 197: 63-73.
- [13] Shan C, Dong H, Huang P, *et al.* Dual-functional millisphere of anion-exchanger-supported nanoceria for synergistic As(III) removal with stoichiometric H₂O₂: Catalytic oxidation and sorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 982-989.
- [14] Pan B C, Li Z G, Zhang Y Y, *et al.* Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248: 290-296.
- [15] Kang D J, Yu X L, Ge M F. Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO₂ for fluoride removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 36-43.
- [16] Pan B C, Xu J S, Wu B, *et al.* Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9347-9354. ■