

引用本文: 胡恭博, 邓子牛, 史贞峰, 尚勇, 张孝林. 铝型螯合树脂与载锆纳米树脂除氟性能对比研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(3): 173-180.

Citation: HU Gong-bo, DENG Zi-niu, SHI Zhen-feng, SHANG Yong, ZHANG Xiao-lin. A Comparative Study on Adsorption Performance of Al-Type Chelating Resin and Zirconium-Loaded Nano Resin Toward Fluoride [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(3): 173-180.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)03-0173-08

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025030173

铝型螯合树脂与载锆纳米树脂除氟性能对比研究*

胡恭博¹, 邓子牛¹, 史贞峰^{2**}, 尚勇², 张孝林^{1**}

(¹ 南京大学环境学院, 南京 210008; ² 山东环瑞生态科技有限公司, 济南 271100)

摘要: 随着我国含氟工业废水深度治理需求的快速增长, 特种除氟树脂在工业废水领域的应用潜力引起研究人员关注。目前主流特种除氟树脂包括铝型螯合树脂与载锆纳米树脂两类, 且均已实际在实际水处理中的工程应用。然而, 目前缺乏关于两类树脂除氟性能、适用范围与循环再生行为的对比研究, 限制了实际水处理应用中对特种除氟树脂的选择与优化。文章考察了铝型螯合树脂 ZGF-1 与载锆纳米树脂 NDA-F 对水中 F⁻ 的吸附性能, 结果显示, NDA-F 在 pH=7.0 时吸附容量可达 56.62 mg/g, 在 pH=3.0 时吸附容量高达 195.43 mg/g, 在 pH=3.0~9.0 内未发生明显的金属溶出现象, 表明其具有优良的 pH 稳定性; ZGF-1 在 pH=7.0 时的吸附容量为 17.97 mg/g, 在 pH≤6 或 ≥8 时均出现明显的 Al 溶出现象, 且在 pH=3.0 时溶出率达 17.9%, 表明其适宜的应用 pH 范围为中性附近。ZGF-1 与 NDA-F 在阴离子竞争条件下均可保持优良的吸附性能, 这与两者主要通过配位作用吸附 F⁻ 有关。固定床吸附试验表明 NDA-F 在 pH=3.0 时对模拟废水的有效工作容量 (设置 1.0 mg/L 为穿透点) 可达 2350 床体积 (BV), 但 pH=6.0 时有效工作容量下降至 70 BV 左右; ZGF-1 柱在 pH=6.0 时的有效工作容量可达 380 BV 左右。循环吸附脱附试验表明 NDA-F 具有优异的循环使用性能, 连续 5 批次试验的脱附率均 >90%; 同等条件下 ZGF-1 的脱附率下降至约 54%, 这可能与螯合树脂富集 Ca²⁺、Mg²⁺ 造成的材料污堵有关。

关键词: 含氟废水, 选择性吸附, 铝型螯合树脂, 载锆纳米树脂, 脱附

中图分类号: X703 **文献标志码:** A

1 前言

随着我国光伏、集成电路与新能源汽车等战略新兴行业的快速发展, 含氟工业废水的排放量与日俱增^[1], 我国上述行业产生的含氟废水量仅 2022 年便达约 10 亿 t。当前, 氟化物已与有机物、磷、氮等成为国家地表水考核断面的主要超标因子^[2]。近年来, 各地陆续出台地方标准或专项行动方案, 不断提高工业废水氟化物排放要求, 江苏、山东等地甚至直接向地表水水质标准 (I~III 类水不超过 1.0 mg/L, IV~V 类水

不超过 1.5 mg/L) 看齐^[3]。常规除氟技术如沉淀、混凝受溶度积等的限制, 通常在经济可承受条件下仅能将氟化物处理至 3~5 mg/L^[4]。吸附法简便易行, 固定投资适中, 运行成本低廉, 在工业废水深度除氟领域的应用前景广阔^[5]。以离子交换树脂为母体制备得到的特种除氟树脂具有水力学性能优异、机械强度高和适用性强等特点, 其中部分除氟树脂已在实际水处理工程中得到应用验证^[6], 在工业废水深度除氟领域推广应用的潜力突出。

从结构特点来看, 现有除氟特种树脂主要

* 收稿日期: 2024-10-10

作者简介: 胡恭博 (2000—), 硕士研究生。

**通信作者: 张孝林, E-mail: XLZhang@nju.edu.cn; 史贞峰, E-mail: szf0812@163.com.

分为两类,即铝型螯合树脂与载铝纳米树脂,其中前者以磷酸氨基修饰的聚苯乙烯树脂为骨架,通过螯合基团固定 Al^{3+} 实现对氟化物的吸附去除^[7],其除氟机理主要依赖 $\text{Al}-\text{F}$ 配位作用($\lg\beta_{\text{Al}-\text{F}}=6.1$, β 为络合稳定常数),吸附饱和后的材料一般通过高浓度 AlCl_3 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液脱附再生^[8];后者则通过在阴离子交换树脂内负载

纳米水合氧化铝(HZO)实现对氟化物的吸附去除,吸附机理主要为 $\text{Zr}-\text{F}$ 配位作用($\lg\beta_{\text{Zr}-\text{F}}=8.8$),该类除氟树脂利用离子交换树脂的交联网孔结构实现对纳米HZO的稳定负载,对酸、碱均具有极强的耐受能力,吸附饱和后的材料通过碱处理即可实现高效脱附再生^[9]。两类除氟树脂的结构与除氟机理对比如图1所示。

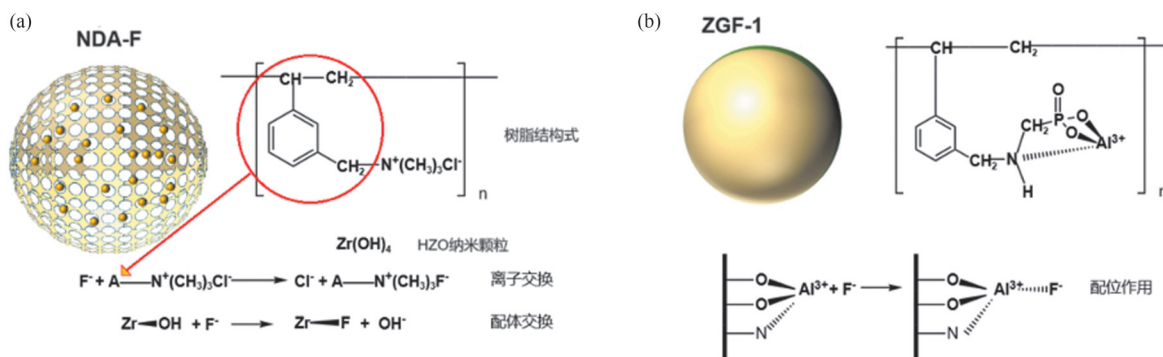


图1 NDA-F (a) 和 ZGF-1 (b) 的结构与除氟机理示意图。

Figure 1 Structure and mechanism of fluoride removal utilized by NDA-F (a) and ZGF-1 (b).

目前关于两类除氟树脂的除氟性能、适用场景和循环工作性能缺乏系统的比较研究,限制了水处理工程实践中吸附法深度除氟技术的选择与应用开发。基于此,文章分别选择铝型螯合树脂 ZGF-1 与载铝纳米树脂 NDA-F,通过静态批次试验、固定床试验与循环再生试验考察溶液 pH、反应时间、氟化物浓度和竞争离子等因素对材料除氟性能的影响,从而综合对比两种除氟树脂材料的实际应用潜力,以期为吸附法深度除氟技术的工程应用提供参考。

2 实验部分

2.1 材料与药品

主要材料:氯化钠、氟化钠、硝酸钠、氢氧化钠、硫酸钠、环己二胺四乙酸和氯化钙均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;除氟树脂 ZGF-1 购于宁波争光树脂有限公司;NDA-F 购自江苏南大环保科技有限公司;水为超纯水($18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.2 实验方法

(1) pH 对除氟性能的影响:在聚丙烯锥形瓶中配制 50 mL 初始 F 浓度为 10.0 mg/L 的含氟溶液,用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节溶液 pH,使其在 pH=3~9 间形成 7 个梯度,随后分别投加 0.5 g/L 的 ZGF-1 或 NDA-F 形成混合体

系。将上述锥形瓶放置于恒温振荡水浴摇床(180 r/min, 298 K)中,过程中补加 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或 NaOH 溶液维持体系 pH 稳定,持续反应 48 h 使溶液达到平衡状态。测定各组溶液反应前后 F 浓度并计算对应的吸附量。通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP, iCAP7400 Duo MFC)测定反应后溶液中锆和铝元素的含量,确定除氟树脂中的金属溶出情况。

(2) 吸附动力学试验:配制 400 mL 初始 F 浓度为 10.0 mg/L、pH=7.0±0.1 或 3.0±0.05 的溶液并倒入 500 mL 的锥形瓶中,按 0.5 g/L 的剂量分别投加 NDA-F 或 ZGF-1。通过恒温振荡水浴摇床(180 r/min)控制反应在 298 K 下进行,过程中补加 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或 NaOH 溶液维持反应 pH 值恒定。每隔一定时间取少量溶液(1 mL)测定 F 浓度。

(3) 吸附等温线试验:在聚丙烯锥形瓶中配制 50 mL 初始 F 浓度为 10.0、20.0、40.0、60.0、80.0 和 100.0 mg/L 的系列溶液,用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节溶液 pH=7.0±0.1 或 3.0±0.05,随后分别投加 0.025 g ZGF-1 或 NDA-F。将盛有上述混合体系的锥形瓶置于恒温振荡水浴摇床(180 r/min, 298 K)中进行静态摇瓶试验,过程中通过补加 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或

NaOH溶液维持体系pH稳定,持续反应48 h至吸附平衡。测定各组溶液反应前后的F-浓度并计算对应的吸附量。

(4) 竞争离子对树脂除氟性能的影响: 在聚丙烯锥形瓶中配制50 mL含F-溶液,控制初始F-浓度为10.0 mg/L,用0.1 mol/L的HCl溶液或NaOH溶液调节溶液pH=7.0±0.1或3.0±0.05。通过高浓度的不同竞争离子的钠盐溶液调节阴离子种类和浓度,控制SO₄²⁻、NO₃⁻和Cl⁻浓度为0、200、400、600、800和1000 mg/L。通过高浓度的不同竞争离子的氯盐溶液调节阳离子浓度,控制Ca²⁺浓度为0、200、400、600、800和1000 mg/L。向上述各组锥形瓶中分别投加0.5 g/L的NDA-F或ZGF-1,置于恒温振荡水浴摇床(180 r/min, 298 K)中,过程中补加0.1 mol/L的HCl溶液或NaOH溶液维持体系pH稳定,反应48 h达到平衡状态。测定各组溶液反应前后F-浓度并计算对应的吸附量。

(5) 固定床吸附试验: 向吸附柱(长150 mm,内径10 mm)中填充湿堆体积为5 mL的除氟树脂,以实验室模拟废水(pH=6.0±0.2或3.0±0.05、[F⁻]=3.6 mg/L、[SO₄²⁻]=200 mg/L、[Cl⁻]=230 mg/L、[HCO₃⁻]=50 mg/L、[NO₃⁻]=10 mg/L、[Ca²⁺]=100 mg/L、[Mg²⁺]=15 mg/L)作为上柱液进行吸附实验。通过蠕动泵控制流速为10 BV/h,即空床接触时间(EBCT)为6 min,定时收集出水并测定其F-浓度。

(6) 循环吸附-脱附试验: 以实验室模拟废水(pH=6.0±0.2或3.0±0.05、[F⁻]=3.6 mg/L、[SO₄²⁻]=200 mg/L、[Cl⁻]=230 mg/L、[HCO₃⁻]=50 mg/L、[NO₃⁻]=10 mg/L、[Ca²⁺]=100 mg/L、[Mg²⁺]=15 mg/L)作为吸附溶液备用。NDA-F使用1%~2% NaCl为脱附剂;ZGF-1使用5% AlCl₃为脱附剂。向吸附柱(长150 mm,内径10 mm)中填充湿堆体积为5 mL的除氟树脂,以实验室模拟废水作为上柱液,达到设置的穿透点(1 mg/L)后,NDA-F使用4 BV脱附剂,ZGF-1使用3 BV脱附剂进行脱附,待脱附完成后,使用超纯水充分洗涤树脂,方可进行下一次吸附-脱附实验。重复上述吸附-脱附循环实验5次,计算每次循环的脱附率。

2.3 分析方法

使用ICP测定树脂样品与溶液中锆、铝元素

的含量。材料样品的孔结构和表面积通过全自动物理微孔吸附仪(Autosorb-IQ-MP)的N₂吸附-解吸测试进行分析。NDA-F中锆含量与ZGF-1中铝含量通过硝酸-硫酸消解后用ICP测量。溶液中F-浓度采用氟离子选择电极法测定,该测定以甘汞电极为参比电极(51340500, METTLER TOLEDO),在测定过程中加入总离子强度调节缓冲剂(TISAB),在298 K下进行。各组试验的F-吸附量通过元素质量守恒进行计算(式(1))。

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{dosage} \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_0 为初始浓度, mg/L; C_e 为F-的平衡浓度, mg/L; $dosage$ 为吸附剂的投加量, g/L。

循环吸脱附试验的脱附率用式(2)计算。

$$\eta = \frac{CV}{mQ_e} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为脱附率; C 为脱附液F-浓度, mg/L; V 为脱附液体积, mL; m 为材料质量, g; Q_e 为材料的吸附量, mg/g。

金属溶出率用式(3)计算。

$$L = \frac{n_1}{n_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: L 为脱附率; n_0 为材料金属含量, g; n_1 为吸附平衡后溶液中的金属含量, g。

3 结果与讨论

3.1 除氟树脂的基本结构

两种除氟树脂的孔径分布如图2所示,表明NDA-F和ZGF-1在5~60 nm较宽范围内均有孔径分布,这可能与树脂制备过程中悬浮聚合反应引发的无序相分离有关^[10-11]。其中,ZGF-1孔径集中分布于30~50 nm,NDA-F孔径则主要分布于8 nm左右,这是由纳米HZO部分堵塞了其30 nm以上的孔所致。由于F-水合半径较小,这种堵塞不会引起其扩散速率的明显下降。NDA-F与ZGF-1中的金属Zr、Al含量通过消解树脂后经ICP测定分别为9.54%与3.57%,即分别为1.04 mmol/g与1.32 mmol/g。

3.2 pH值对除氟性能的影响

如图3(a)所示,随着溶液pH值由3.0升高至4.0,NDA-F对F-的吸附容量几乎不变,主要源于NDA-F良好的酸稳定性(图3(b))。同样条

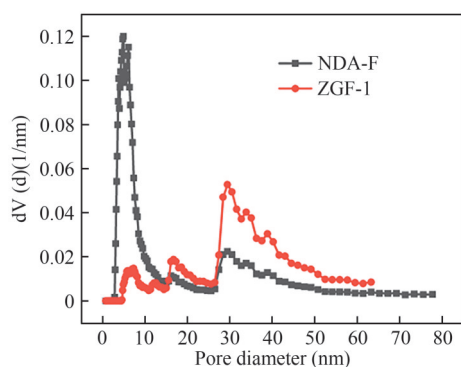


图2 ZGF-1与NDA-F的孔径分布(基于 N_2 吸附-脱附试验,使用DFT模型).

Figure 2 Pore size distribution of ZGF-1 and NDA-F based on N_2 adsorption-desorption assays through DFT model.

件下, ZGF-1的吸附容量出现明显上升, 这可能与其在 $pH=3.0$ 时Al大量溶出($\approx 20\%$)损失了吸附位点有关。随着 pH 值持续升高, NDA-F与ZGF-1的吸附容量均快速下降, 这是因为 OH^- 与

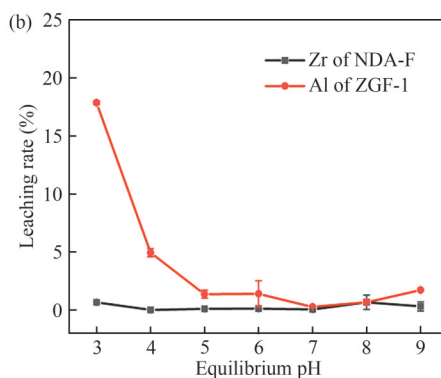
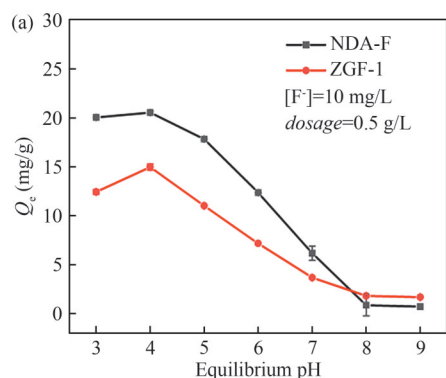


图3 ZGF-1和NDA-F在不同 pH 条件下的吸附性能(a)与稳定性(b).

Figure 3 Adsorption capacity (a) and stability (b) of ZGF-1 and NDA-F under varying pH conditions.

3.3 吸附动力学

考察ZGF-1和NDA-F对F的吸附动力学特性。其中, ZGF-1的反应 pH 值设置为7.0, NDA-F的反应 pH 值则设置为3.0^[9]。吸附动力学数据使用伪一级动力学模型(式(4))拟合。

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_e 、 Q_t 分别为平衡吸附量、 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 为伪一级动力学模型的平衡速率常数, min^{-1} 。

如图4所示, NDA-F的吸附速率显著高于ZGF-1, 前者伪一级动力学模型平衡速率常数 k_1 约为后者的5倍, 且前者平衡吸附量 Q_e 较后者高4倍以上。这可能归因于阴离子树脂载体上季胺基团对F⁻扩散的定向强化作用^[9]。

F⁻离子半径相近、配位性质相似^[12], 可与F⁻竞争配位反应位点(Al^{3+} 或 Zr^{4+} , $lg\beta_{Al-OH}=9.27$, $lg\beta_{Zr-OH}=14.3$)^[13]。在 $pH=3.0\sim 7.0$ 范围内NDA-F对F⁻的吸附量始终高于ZGF-1, 这一方面源于Zr-F($lg\beta_{Zr-F}=8.8$)相比Al-F($lg\beta_{Al-F}=6.1$)更高的络合稳定常数^[13], 另一方面也与NDA-F中阴离子交换树脂载体对F⁻的静电吸引能力有关。

如图3(b)所示, NDA-F具有优秀的 pH 稳定性, 当 $pH=3.0\sim 9.0$ 时Zr的溶出量均可忽略不计, 这是因为HZO是一种典型的碱性氧化物^[9], 仅在强酸条件下桥氧($\mu-O$)才会质子化并断裂。ZGF-1在 $pH\leq 6.0$ 或 ≥ 8.0 时均出现明显Al溶出, 显示其适用 pH 范围较窄。这是因为酸性条件下 H^+ 可使ZGF-1的螯合基团(胺基与膦酸基)质子化, 从而降低与 Al^{3+} 的络合能力^[14]; 碱性条件则会使 Al^{3+} 与 OH^- 结合转变为铝酸根 $[Al(OH)_4^-]$ 而溶出^[15]。

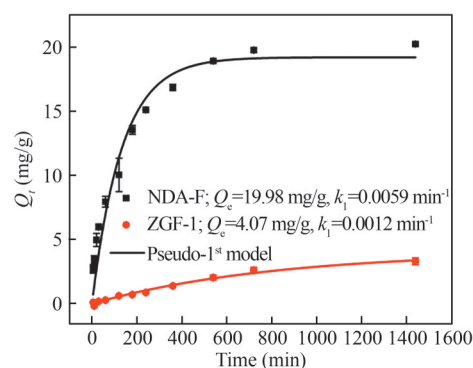


图4 NDA-F与ZGF-1的吸附动力学曲线。

Figure 4 Adsorption kinetics curves of NDA-F and ZGF-1.

3.4 吸附等温线

文章考察298 K条件下NDA-F和ZGF-1对

F⁻的吸附等温线。试验数据通过Langmuir吸附等温模型(式(5))拟合。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

式中: Q_e 、 Q_m 分别为平衡吸附量、最大吸附容量, mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液F⁻浓度, mg/L; K_L 为Langmuir吸附常数, L/mg。

如图5所示, Langmuir吸附等温模型可很好地描述NDA-F和ZGF-1对F⁻的吸附等温数据。当pH=7.0时, NDA-F的 Q_m 值约为ZGF-1的3倍, 这可能源于NDA-F中阴离子交换树脂载体的吸附能力较好; pH=3.0时NDA-F的饱和吸附容量上升至ZGF-1的10倍以上, 进一步证明了其在酸性条件下的优异吸附性能。

3.5 常见共存离子对除氟性能的影响

水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 等常见阴离子对NDA-F和ZGF-1除氟性能的影响如图6所示。相比ZGF-1, NDA-F的吸附容量受共存离子的影响更大, 这是因为NDA-F中阴离子交换树脂载体可通过静电吸引作用吸附F⁻, 这部分吸附易被竞争离子抑制; 随着竞争离子浓度的进一步上升, NDA-F吸附容量几乎保持不变, 这是因为常见阴离子难以竞争Zr—F配位作用。值得

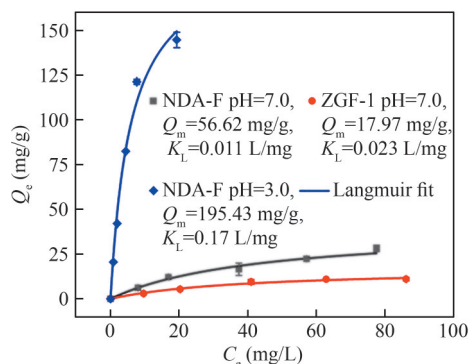


图5 NDA-F、ZGF-1对F⁻的吸附等温线。

Figure 5 Adsorption isotherm of NDA-F and ZGF-1 toward F⁻.

注意的是, 尽管NDA-F吸附容量受竞争离子影响较为明显, 但pH=3.0时NDA-F的吸附容量仍高于ZGF-1 (pH=7.0)。

考虑到钙法沉淀是含氟工业废水常见的预处理方法^[16], 文章同时考察了 Ca^{2+} 离子对NDA-F和ZGF-1除氟性能的影响。随着 Ca^{2+} 浓度增加到200 mg/L, NDA-F对F⁻的吸附容量出现明显下降, 这主要源于溶液中阴离子(Cl^-)对阴离子交换树脂载体的静电屏蔽作用; 进一步提高 Ca^{2+} 浓度, NDA-F吸附容量几乎保持稳定, 证明了NDA-F对 Ca^{2+} 较强的抗干扰能力。与NDA-F不同, Ca^{2+} 的存在使ZGF-1的吸附容量明显上

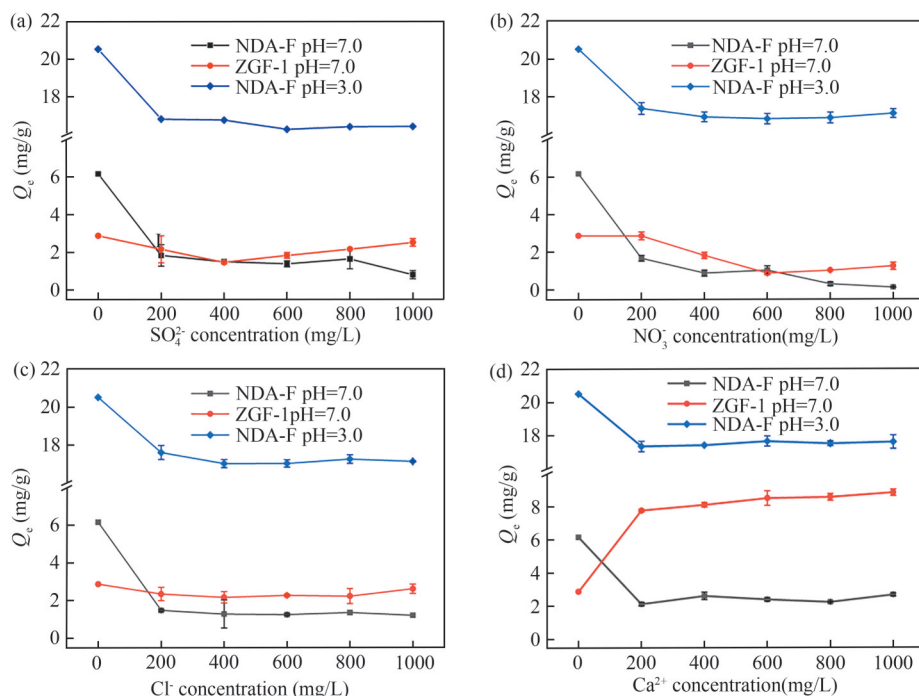


图6 共存离子对NDA-F和ZGF-1氟吸附容量的影响: (a) SO_4^{2-} , (b) NO_3^- , (c) Cl^- , (d) Ca^{2+} 。

Figure 6 Effects of coexisting ions on adsorption capacities of NDA-F and ZGF-1 toward fluoride: (a) SO_4^{2-} , (b) NO_3^- , (c) Cl^- , (d) Ca^{2+} 。

升,这可能是因为磷酸氨基官能团可通过螯合作用结合 Ca^{2+} ,为F提供了更多的结合位点。尽管如此,ZGF-1的吸附容量仍远低于NDA-F($\text{pH}=3.0$);此外,ZGF-1内部 CaF_2 的形成可能导致长期使用后出现严重的污堵、板结现象。

3.6 实际应用潜力评估

为了进一步比较两种材料的实际应用潜力,文章考察了NDA-F和ZGF-1对模拟废水的柱吸附性能。如图7所示,以出水F浓度 1.0 mg/L 为穿透点, $\text{pH}=3.0$ 时NDA-F对模拟废水的有效工作容量可达 2350 BV ,约为 $\text{pH}=6.0$ 时ZGF-1有效工作容量(380 BV)的6倍。 $\text{pH}=6.0$ 时NDA-F的有效工作容量下降至 70 BV 左右,这主要是因为 OH^- 的强烈竞争作用^[17]。

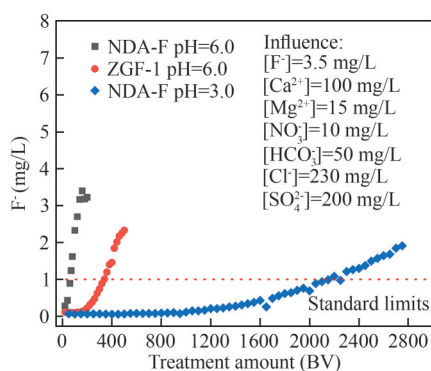


图7 NDA-F和ZGF-1对模拟废水的柱吸附结果。

Figure 7 Column adsorption of simulated wastewater by NDA-F and ZGF-1.

吸附材料的循环再生性能是决定其应用潜力的关键因素,文章进一步通过循环再生试验考察了两种材料的循环实用性能。其中,吸附后的NDA-F使用 $1\%\sim 2\%$ 的 NaCl 混合溶液脱附,ZGF-1则使用 $5\%\text{ AlCl}_3$ 脱附。如图8所示,在5个循环中,NDA-F的脱附率 η 均 $>90\%$,表明其具有优良的循环吸附性能;作为对比,ZGF-1的脱附率 η 则持续下降至 54% 左右,这可能与 Ca^{2+} 在ZGF-1内累积导致的活性位点覆盖有关,也提示

了ZGF-1在长期使用过程中可能面临循环再生难题。

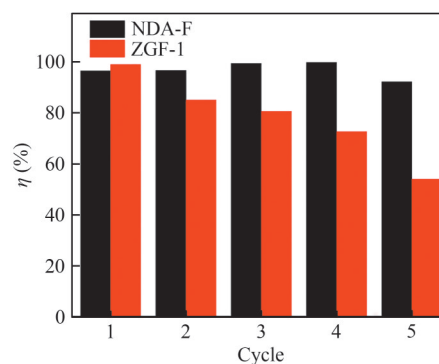


图8 NDA-F和ZGF-1循环吸附-脱附试验中的脱附率。

Figure 8 Desorption efficiencies of NDA-F and ZGF-1 during cyclic adsorption-desorption assays.

4 结论

文章考察了铝型螯合树脂与载铝纳米树脂在工业废水深度除氟领域中的应用潜力,主要结论如下:(1)铝型螯合树脂ZGF-1与纳米水合氧化铝复合树脂NDA-F对F的吸附容量均随着 pH 上升而下降,NDA-F在吸附容量、吸附速率与 pH 稳定性等方面均优于ZGF-1;(2)高浓度 Ca^{2+} 对NDA-F的除氟性能影响较小,但可明显提高ZGF-1对F的吸附容量,这可能与螯合树脂载体对 Ca^{2+} 的富集有关,这种富集作用可能会导致ZGF-1长期使用过程中的污堵与板结现象;(3)模拟废水的固定床吸附试验证明NDA-F的有效工作容量在 $\text{pH}=3.0$ 时可达 2350 BV ,ZGF-1仅可在 pH 中性附近使用,有效工作容量约为 380 BV ,但高于NDA-F在近中性条件下的有效工作容量($\approx 70\text{ BV}$);(4)循环吸附-脱附试验证明NDA-F具有优异的循环性能,脱附率始终 $>90\%$,而ZGF-1在循环使用过程中脱附率下降至 54% 左右,显示其在循环再生性能上面临明显不足。

参考文献

- 1 周振,马文,方小军,等. 砷、氟污染地下水净化技术进展[J]. 净水技术, 2021, 40(10): 7-19.
- 2 米屹东,周凌峰,冯承莲,等. 氟化物毒性效应与水质基准标准研究进展与展望[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(2): 148-164.
- 3 谭伟,纪发达,焦海燕,等. 南四湖流域水污染物综合排放标准制定背景研究[J]. 环境科学与管理, 2024, 49(7): 5-10.

- 4 刘航, 彭稳, 陆继长, 等. 吸附法处理含氟水体的研究进展[J]. 水处理技术, **2017**, 43(9): 13-18.
- 5 Messaoudi E N, Franco P S D, Gubernat S, et al. Advances and future perspectives of water defluoridation by adsorption technology: A review[J]. *Environmental Research*, **2024**, 252(Pt1): 118857.
- 6 Deng Z N, Cheng S K, Xu N, et al. Pilot-scale field demonstration of environmental nanotechnology for groundwater defluoridation[J]. *ACS ES&T Engineering*, **2023**(3): 226-235.
- 7 姜科. 铝负载亚氨基二乙酸树脂除氟的热力学分析[J]. 水处理技术, **2020**, 46(11): 58-61.
- 8 黄颖, 周康根. 铝负载螯合树脂的筛选及其氟吸附性能研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, **2020**, 43(4): 63-68.
- 9 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.
- 10 潘丙才, 徐敬生, 刘犀通, 等. 一种新型聚合物基复合材料、该材料的制备方法以及一种水体深度除氟的方法: 中国, CN201210524428.7[P]. 2013-02-27.
- 11 何炳林, 史作清. 大孔离子交换树脂及新型吸附树脂的结构与性能[J]. 高分子通报, **2005**(4): 13-19.
- 12 王吉坤, 蒋雯婷, 杜松, 等. 活性氧化铝对矿井水除氟性能的试验研究[J]. 能源环境保护, **2019**, 33(4): 17-21.
- 13 Dean J A. 兰氏化学手册[M]. 13版. 尚久方, 译. 北京: 科学出版社, **1991**.
- 14 Fan J Y, Yu L H, Zhou X, et al. Synthesis and characterization of cross linked N-methylene phosphonic chitosan resin chelated with Al (III) for use as adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2022**, 39(2): 377-388.
- 15 Shin E, Dreisinger D B, Burns A D. Removal of fluoride from sodium sulfate brine by zirconium pre-loaded chelating resins with amino-methyl phosphonic acid functionality[J]. *Desalination*, **2021**(505): 114985.
- 16 郑川, 高雪云, 王定军, 等. 含氟盐酸除氟技术应用研究[J]. 有机氟工业, **2023**(2): 15-18.
- 17 Singh S, German M, Chaudhari S, et al. Fluoride removal from groundwater using zirconium impregnated anion exchange resin[J]. *Journal of Environmental Management*, **2020**, 263: 110415.

Research paper

A Comparative Study on Adsorption Performance of Al-Type Chelating Resin and Zirconium-Loaded Nano Resin Toward Fluoride

HU Gong-bo¹, DENG Zi-niu¹, SHI Zhen-feng^{2*}, SHANG Yong², ZHANG Xiao-lin^{1*}

¹ School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210008, China;

² Shandong Huanrui Ecological Technology Co., Ltd., Jinan 271100, China)

Abstract With the rapid growth in demand for advanced treatment of fluoride-containing industrial wastewater in China, the potential application of specialized defluoridation resins has garnered increasing attention. Currently, mainstream resins for fluoride removal primarily include aluminum-type chelating resin and zirconium-loaded nano resin, both of which have been implemented in full-scale water treatment applications. However, there is a lack of comparative studies concerning the fluoride removal performance, which restricts the selection and optimization of fluoride removal resins in actual water treatment applications. This paper investigated the adsorption performance of aluminum-type chelating resin (ZGF-1) and nanocomposite resin (NDA-F) toward F⁻. The results showed that NDA-F has an adsorption capacity of up to 56.62 mg/g at pH=7.0 and 195.43 mg/g at pH=3.0, with no significant metal dissolution observed in the pH range of 3.0-9.0, indicating its excellent pH stability. ZGF-1 has an adsorption capacity of 17.97 mg/g at pH=7.0, and shows noticeable Al dissolution at pH ≤6 or ≥8, with a dissolution rate reaching 17.9% at pH=3.0, indicating its suitable application pH range is around neutral. Both ZGF-1 and NDA-F maintain excellent adsorption performance under anionic competition conditions, primarily due to their adsorption mechanism involving coordination with F⁻. Fixed-bed adsorption tests indicated that the effective treatment capacity of the NDA-F column can reach 2350 bed volumes (BV) for the synthetic wastewater at pH=3.0 (with a breakthrough point set at 1.0 mg/L), but the working capacity drops to around

70 BV at pH=6.0. The effective treatment capacity of the ZGF-1 column reaches about 380 BV at pH=6.0. Cyclic adsorption-desorption tests show that NDA-F has excellent reusability, with desorption rates consistently above 90% over five consecutive batches. Under the same conditions, the desorption rate of ZGF-1 drops to about 54%. The poor reusability of ZGF-1 was possibly due to fouling caused by the enrichment of Ca^{2+} in the chelating resin host.

Keywords Fluoride-containing wastewater, Selective adsorption, Al-type chelating resins, Zirconium-loaded nano resin, Desorption

* **Corresponding author:** ZHANG Xiao-lin, E-mail: XLZhang@nju.edu.cn; SHI Zhen-feng, Email: szf0812@163.com.