

改性高分子除氟吸附材料的研究进展

何瑞敏*

(中国神华能源股份有限公司 神东煤炭分公司技术研究院, 榆林 719315)

摘要: 饮用水中氟离子超标对人体造成严重危害。吸附法是目前氟污染水体处理方法中较经济理想的分离技术, 开发经济、高效、易再生的新型吸附材料是目前水体除氟重点研究的方向。其中, 高分子吸附材料是最受研究者关注的除氟吸附剂种类之一。结合近年来的研究工作, 本文综述了导电高分子类、生物高分子类以及树脂类高分子吸附剂的合成和改性方法, 及不同改性高分子对水中氟离子的吸附性能和除氟机理, 并对今后高分子类除氟吸附材料的发展提出展望。

关键词: 高分子; 吸附剂; 改性; 除氟

氟(F)位列于第Ⅶ主族的第一元素, 是非金属元素中化学活性最强的元素, 常温下为淡黄色气体。在酸性介质中以容易溶解的金属络合物形式存在; 碱性介质中大多形成氟离子。在自然界中, 氟主要以化合物的形式存在。对人体而言, 氟是一种必需的微量营养元素, 是组成人体牙齿、骨骼的主要成分之一。然而, 过量摄入氟离子会引发多种疾病, 如骨质疏松症、脆骨、关节炎、癌症、不孕等^[1]。根据世界卫生组织(WHO)标准, 饮用水中最大含氟量为 1.5mg/L。近年来, 环境水体一直遭受氟污染。一方面, 150 多种含氟矿物, 包括常见的矿物萤石、冰晶石和氟磷灰石溶于水后会大量释放 F^- ; 另一方面, 农药、陶瓷、玻璃器皿、制冷剂、聚四氟乙烯炊具等制造业的发展增加了 F^- 在水中的排放。因此, 含氟饮用水以及工业废水的处理一直是水处理领域研究关注的重点。

目前, 国内外对含氟水的处理方法有很多种, 常用的方法有吸附法、沉淀法、电渗析法、电凝聚法、反渗透法、液膜法、戈尔膜过滤技术和共蒸馏法等^[2~5]。其中, 吸附法利用吸附材料具有高比表面积且易再生的特点, 将低浓度的含氟水装入含有氟吸附剂的设备, 通过物理、化学作用, 将水中溶解的氟与吸附剂中的其它离子或基团发生作用或交换, 从而使氟吸附在吸附剂上, 达到去除氟离子的效果^[6]。近年来, 基于吸附法成本低、效果较好的特点, 吸附法除氟受到国内外科研人员的重视。氟吸附剂可分为无机类、高分子类、稀土类和羟基磷灰石类等^[7]。其中含有大量氨基、羧基等活性基团的高分子, 可与 F^- 发生静电作用、离子交换作用、螯合作用等, 从而将 F^- 吸附, 受到研究人员的普遍关注。目前被广泛研究的高分子类除氟吸附剂主要有导电高分子类、生物高分子类以及树脂类高分子。本文主要综述近年来这三类高分子型除氟吸附剂的制备、改性、吸附行为和机理以及对今后的高分子除氟材料提出展望。

1 导电高分子类

导电高分子如聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)等是一类具有环境稳定性好、无毒、生物相容性高、成本低廉和简易合成等优点的高分子。近年来, 此类高分子在吸附领域展现出了潜在的应用价值。导电高分子主要通过分子骨架上存在的带正电荷的氮原子与污染物之间发生静电以及离子交换过程, 从而实现对污染物的吸附。其独特的掺杂/脱掺杂特性又赋予了吸附剂优异的再生性能。然而, 目前所报道的单一

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.12.001

收稿: 2018-09-14; 修回: 2018-10-16;

基金项目: 神东矿区饮用水除氟技术研究(CSIEZB170306457);

* 通讯联系人: 何瑞敏(1983-), 男, 工程师, 本科, 研究方向为高分子结构改性。E-mail: 10029667@shenhua.cc; Tel: 18691226881.

导电高分子对氟离子的吸附性能并不太理想,其原因可能在于所合成的材料比表面积低、活性氨基基团少、结晶度差以及分子排列有序度低。Karthikeyan 等在 2009 年研究报道了其合成的 PANI 对氟仅有 0.78mg/g 的吸附能力^[8],而 PPy 则相对而言具有较高的吸附能力(2.77mg/g)^[9]。随后,Karthikeyan 等^[10~12]采用具有大量氨基和羟基活性单元的壳聚糖、具有较大比表面积氧化铝以及对 F⁻ 具有一定吸附性能的层状小颗粒无机材料蒙脱石粘土对 PANI 和 PPy 分别进行了改性复合,从而提高了其吸附性能(PANI 改性后分别为 5.9mg/g、6.6mg/g 和 2.3mg/g;PPy 改性后分别为 6.7mg/g、8mg/g 和 5.1mg/g),然而改性后的吸附量依旧较低。因此,研究人员近年来开展了不同的新的改性方法来提高导电高分子的吸附活性位点、比表面积等以提高其吸附容量。

Chen 等^[13]利用金属氧化物较大的比表面积、丰富的羟基基团等优点设计合成了 PPy/TiO₂ 新型复合吸附剂,并对饮用水中氟离子的吸附进行了系统研究。此新型吸附剂能在 30min 之内将 11.678mg/L 的氟离子浓度吸附降低为 1.5mg/L(pH 为 7),最大 Langmuir 拟合吸附量在 25℃下可达 33.178mg/g,并在 6 次吸脱附循环后依旧保持原有的吸附量。吸附机理表明,PPy 分子骨架中带正电荷的氮原子以及 TiO₂ 的羟基基团通过静电吸附、离子交换与及可能存在的螯合作用,在吸附过程中起到了关键作用(见图 1)。

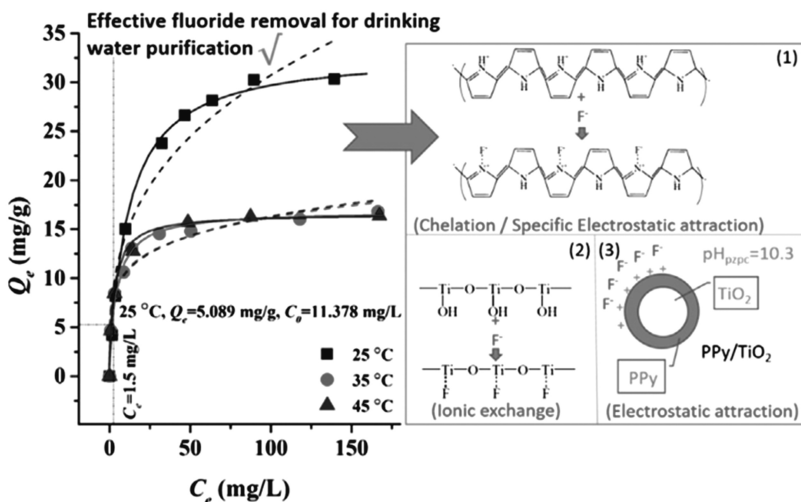


图 1 PPy/TiO₂ 吸附剂对饮用水中的氟离子吸附及其可能的吸附机理示意图^[13]

Figure 1 Effective fluoride removal by PPy/TiO₂ for drinking water purification and the proposed adsorption mechanism^[13]

Parashar 等^[14]则选用水合氧化锡纳米颗粒对 PPy 进行改性,通过原位聚合法制备复合吸附剂 PPy/HsSnO 来提高 PPy 的除氟吸附能力。在 pH 为 6.5 下,该吸附剂的单层吸附容量为 26.16~28.99mg/g。研究表明,此吸附剂对氟离子的吸附主要仍为物理吸附,即静电作用和离子交换作用。

此外,Parashar 等^[15]基于氧化锆(ZrO₂)与氟离子之间存在的 Lewis 酸碱作用的强吸引力,通过两步法合成制备了以 PANI 纳米纤维为基底,水合氧化锆沉积于其表面的一维复合物纳米吸附新型材料(HZrO₂@PANI NFs)(见图 2),该改性吸附剂对氟的 Langmuir 最大吸附量分别在 pH 为 3 和 6.5 条件下可达到 83.23mg/g 和 28.77mg/g,30min 之内可达到吸附平衡,并且在 4 次吸脱附循环下仍保持初始吸附容量。机理研究表明(见图 2),离子交换以及静电作用是吸附的主要驱动力。类似地,Rahman 等^[16]制得 Zr(IV)掺杂的 PPy/碘酸锆,该吸附剂在溶液 pH 为 6.8 时的最大吸附量为 183.5mg/g。

Li 等^[17]则选用了由花生壳所制备的具有高比表面积的生物炭作为基底,负载修饰 PPy(PPy/BC)。研究表明,该改性吸附剂在 pH 介于 2.0~1.0 时,都具有较好的除氟效果,最大 Langmuir 吸附拟合容量为 17.15mg/g。因所采取生物质低廉,此吸附剂在经济性、环境适应性以及除氟效率方面具有一定的优

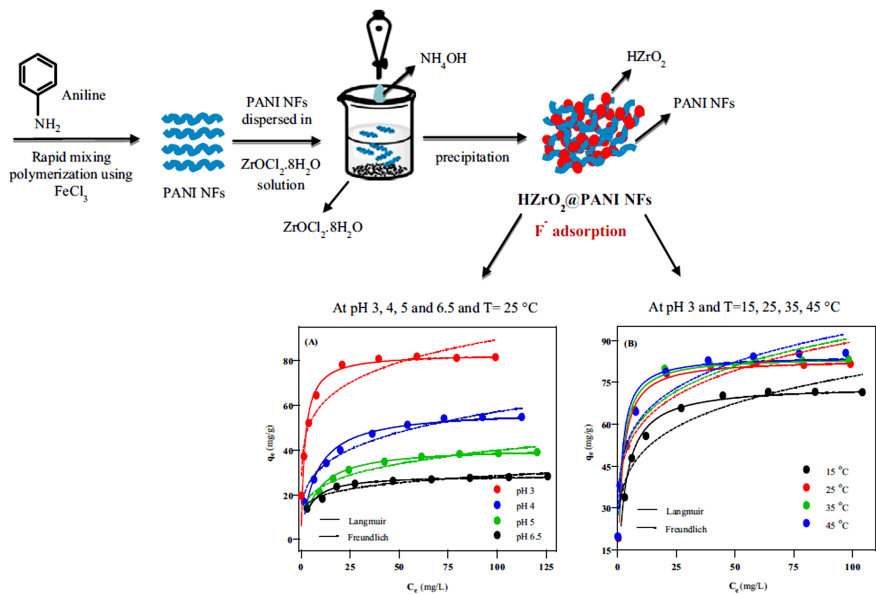


图 2 HZrO₂@PANI NFs 改性高分子吸附剂的制备及其对 F⁻ 的吸附研究^[15]

Figure 2 Preparation of HZrO₂@PANI NFs modified polymer-based adsorbent and its adsorption performance on F⁻^[15]

势。机理研究表明(见图 3),氟离子主要同较为活泼的氯离子发生了离子交换,同 N⁺ 离子发生静电作用相结合,从而除去水中氟离子。此外,氟离子与生物炭表面存在的羟基基团之间也发生一定的静电吸引作用。Wang 等^[18] 则选用柚子皮所制备的生物炭负载沉积 PPy,所制备的改性吸附剂在 25℃ 下的 Langmuir 模型最大吸附量为 18.52mg/g。同样地,离子交换和静电作用是吸附 F⁻ 的主要吸附机理。

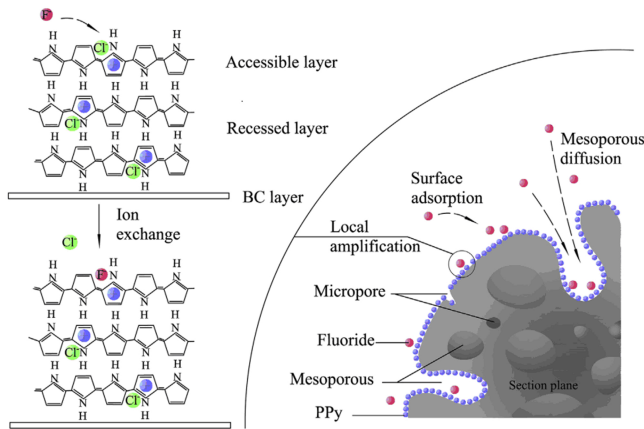


图 3 PPy/BC 除氟机理示意图^[17]

Figure 3 Scheme showing fluoride removal mechanism of PPy/BC adsorbent^[17]

导电高分子类除氟吸附剂合成简单,具有优异的可再生性能,其分子骨架中所含有的氮正离子是静电吸附 F⁻ 的主要原因,但受其比表面积较小、活性基团少、分子结构复杂等影响,除氟能力有限,可通过复合金属氧化物、沉积于具有较大比表面积基底等手段进行改性进一步提高其除 F⁻ 性能。

2 生物高分子类

生物吸附是一种利用大量存在的生物材料去除水中污染物的新型技术。其中,甲壳素和壳聚糖是一类无毒、可生物降解、来源广泛、廉价易得的生物高分子。因分子中含有大量氨基和羟基活性官能团,能

够吸附水中多种污染物,其中可被质子化的氨基,能够通过静电作用力将氟离子吸附去除。然而,壳聚糖在水中有限的膨胀度大大限制了其活性基团对 F^- 的吸附,必要的化学和物理修饰改性能显著提高其吸附效果。Beatriz 等^[19]设计合成了由乙二醇缩水甘油醚交联的壳聚糖凝胶,并进一步用铁进行修饰,以提高吸附剂的回收性能。凝胶是一类能够使壳聚糖功能基团与溶液中的 F^- 进行较好接触的孔隙材料,其可变的形状也赋予了材料一定的稳定性和强度。吸附实验表明,壳聚糖凝胶及其磁性吸附剂对 F^- 的吸附能力在 303K 温度下可高达 280mg/g 和 295mg/g(pH=6)。壳聚糖凝胶及其磁性吸附剂对 F^- 的吸附机理主要为与羟基的静电吸引作用以及与 Fe 的 Lewis 酸碱作用(见图 4)。重金属以及稀土金属螯合改性也是提高壳聚糖吸附量常见的方法之一^[20~23]。Hu 等^[24]通过水热原位反应制备得由 Fe_3O_4 和 $Al(OH)_3$ 修饰改性的壳聚糖新型吸附剂($Fe_3O_4/CS/Al(OH)_3$),该吸附剂 Langmuir 拟合最大吸附量在 298K 温度下为 76.63mg/g,吸附能力主要得益于静电作用。Prabhu 等^[25]合成制备了一种树枝状分散结构的壳聚糖小球(PAAGCB),并通过螯合不同金属离子,如 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} ,对其进行改性。研究表明,其中经过 Zr^{4+} 改性的壳聚糖具有最大吸附量(17.47mg/g)。Preethi 等^[26]通过一步原位制备法将 La^{3+} 成功地负载于壳聚糖与 β -环糊精的复合物中,该吸附剂在 303K 下对 F^- 的去除率为 8.14mg/g,并同时 对 CrO_4^{2-} 具有较好的吸附性能,氨基与羟基与 F^- 之间形成的静电引力以及 La^{3+} 与 F^- 之间形成的金属配位键是吸附发生的主要机理。

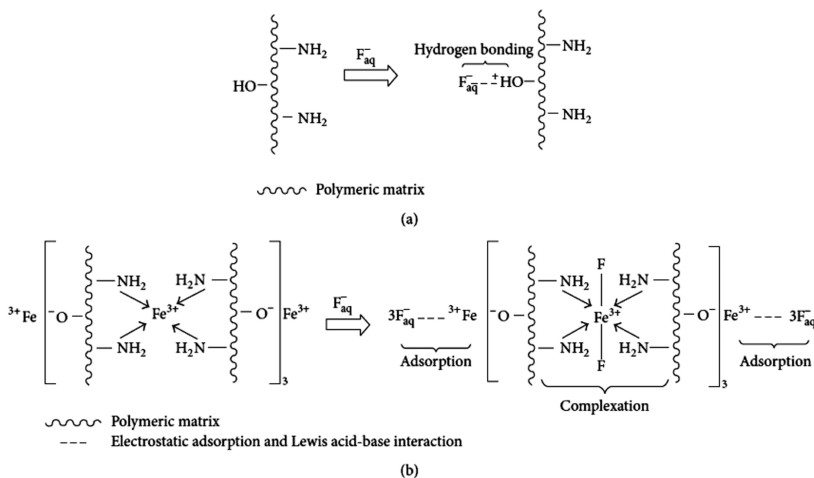


图 4 壳聚糖凝胶及其磁性吸附剂对 F^- 的吸附机理示意图

(a) 与羟基的静电吸引作用; (b) 与 Fe 的 Lewis 酸碱吸附作用^[19]

Figure 4 Fluoride removal mechanism by chitosan cryogels and its magnetic adsorbent

(a) interaction with OH, (b) interaction with Fe^{3+} ^[19]

农业废弃物、木屑、藻类等可被二次利用或资源化的物质,是一类资源丰富、低廉、含大量功能基团如羟基、羧基、氨基、酰胺、羰基、巯基、咪唑和磷酸等的高分子生物质材料,是目前低廉吸附剂制备所选的主要原料之一。大量存在的负电荷基团使得此类生物高分子对阴离子污染物的吸附容量较低,且生物质原料中所含的低分子量分子如半纤维素在吸附过程中易溶出,造成二次污染,因此需要对生物质进行活化改性,以提高其吸附量及稳定性。Tasneem 等^[27]选用当地的水果果皮,对其进行了简单的加热(343K)处理,其在 pH 为 7 的中性环境下对 F^- 的吸附容量为 2.955mg/g。Bhaumik 等^[28]对香蕉皮分别进行了简单的干燥,1% 甲醛氧化,以及 Ca^{2+} 的浸渍活化改性处理,所得的吸附剂对 F^- 的吸附容量分别高达 17.43mg/g、26.31mg/g 和 39.5mg/g。Yu 等^[29]通过对棉花进行碱处理获取其纤维素,并在其表面负载羟基磷灰石 $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, HA]$ 制备纤维素/HA 纳米复合吸附剂。此吸附剂以 3g/L 的投加量处理 10mg/L 的含氟饮用水时,可达到 WHO 的要求(0.5~1.5mg/L)。Cai 等^[30]将 Al/Fe 氧化物负载于茶

叶废渣,制得低价高效的生物吸附剂,改性后的吸附量由原始的 3.83mg/g 增大至 18.52mg/g 。类似地,海南蒲桃叶子、尖果壳、柠檬叶子等生物质也被简单地通过热处理或是化学物质活化改性制成除 F^- 吸附剂^[31~33]。

将生物质高分子材料在缺氧环境下进行热解,所得的生物炭具有比表面积大和空隙结构发达的物理化学性质,同时表面也会带有未被热解的活性基团,是对高分子生物质的另一种常见改性方式。Mohan 等^[34]采用低价的松木及其树皮,在 400°C 下热解改性为生物炭,因其较高的含氧量以及内在分布孔隙,其吸附 F^- 的能力优于具有 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的活性炭。Dewage 等^[35]将杉木木屑高温 600°C 碳化得其生物炭,并通过共沉淀法沉积得一层水合磁性纳米颗粒。该磁性生物炭具有 $494\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,对 F^- 的最大 Langmuir 拟合吸附量为 9mg/g ,吸附环境 pH 介于 $2\sim 10$ 之间。

生物高分子类除 F^- 吸附剂来源丰富、比表面积大、价格低廉、具有生物可降解性,并含有大量氨基、羧基、羟基等活性官能团,是一类低成本的环境友好型除 F^- 吸附剂。然而,受其原料组分不单一、表面带有负电荷等的影响,需要通过实施必要的加热、化学试剂或金属改性等手段来消除可能产生的二次污染,并进一步提高其除 F^- 性能。改性后的生物高分子主要通过静电作用、离子交换作用以及可能存在的金属配位作用将 F^- 吸附去除。

3 树脂类高分子

树脂类吸附剂主要是通过离子交换达到除氟目的一类高分子类吸附剂,相对于其它高分子粉末类吸附剂,树脂具有良好的稳定性以及灵活的工作条件。近年来,大量的传统树脂除 F^- 实验被研究开展如 4-乙烯吡啶-二乙烯苯与丙烯腈-二乙烯苯、Amberlite IRA-400、Amberlite XAD-4TM、Amberlyst A-26、Bioard AGMP-1、Dowex-2、Indion FR10、Ceralite IRA 400、Purolite A520E、ST/DVB/VBC-ED 和 AN/DVB/VBC-ED 等^[36~39]。这些树脂主要分为普通阴、阳离子树脂和氨基磷酸树脂等,其中氨基磷酸树脂对氟离子具有较强的络合作用,最高吸附量为 9.31mg/g ,去除率为 75% 以上^[40]。而对于普通树脂,因其有限的活性基团,吸附能力并不是非常强,金属改性则是提高其除 F^- 能力强有力的手段,该类树脂也被称为金属螯合树脂。Barathi 等^[41]对大分子聚苯乙烯二乙烯苯树脂进行 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的嵌入改性,该吸附剂在 pH 为 3 和 7 下的最大吸附量分别高达 92.39mg/g 和 36.61mg/g 。研究表明, F^- 与阳离子氢氧化物之间的静电作用以及氢键($\text{M}-\text{OH}\cdots\text{F}$)是吸附产生的主要驱动力(见图 5)。Chen 等^[42]通过对传统方法合成的脲醛树脂进行 Ce^{4+} 负载,所得吸附剂在 25°C 下对 F^- 的 Langmuir 最大吸附容量为 40.2mg/g 。Li 等^[43]则研制了一种名为 NDMP 的磁性阴离子交换树脂,该改性树脂在常温下对 F^- 的最大吸附量为 13.5mg/g ,吸附 pH 介质为 $5\sim 9$ 。Hari 等^[44]对酸性阳离子交换树脂(MBX8-WH)则进行了 Zr(IV)金属离子螯合以提高树脂的吸附量以及选择性,机理图见图 6。当投加量分别为 1g/L 和 2g/L 时,该吸附剂可将 F^- 含量为 12.2mg/L 的电镀厂实际废水处理后达到 WHO 标准(1.5mg/L)和日本环境标准(0.8mg/L)。Subbaiah 等^[45]则选用含有大量-COOH 活性基团的 IDAMP 树脂,通过负载镧 La 金属稀土元素制备得 La-IDAMP 金属螯合树脂,并与壳聚糖复合得 CS@La-IDAMP 树脂复合材料吸附剂。该吸附剂在中性条件下 12min 内对 F^- 的吸附量达 17.50mg/g 。壳聚糖与树脂载体存在的氨基以及羧基通过静电作用对 F^- 进行吸附,而与羧基络合而成的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 则通过离子交换作用将 F^- 吸附。Phillips 等^[46]则将水合氧化铁(HFO)与水合氧化锆(HZrO)纳米颗粒负载于大孔 Haix 阴离子交换树脂表面与内部,制得 Haix-Fe-Zr 改性树脂,此吸附剂在 15min 内可将 F^- 浓度为 6.27mg/L 的北爱尔兰地下水降至 1.27mg/L 。

树脂类高分子除 F^- 吸附剂具有很强的实际操作灵活性,通过金属离子负载改性可提高其除 F^- 能力,然而金属离子的大量溶出以及较弱的可再生性能是该类高分子吸附剂所需要解决的问题。

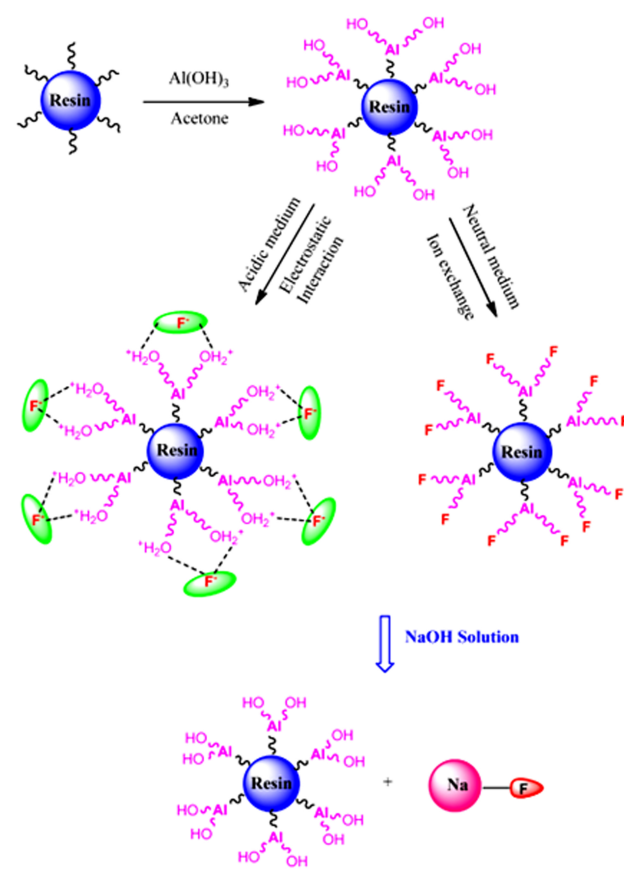


图 5 Al(OH)₃ 改性大孔聚合物树脂吸附剂对 F⁻ 去除的机理是示意图^[41]

Figure 5 Schematic diagram depicting the interaction of fluoride with aluminum hydroxide impregnated macroporous polymeric resin adsorbent^[41]

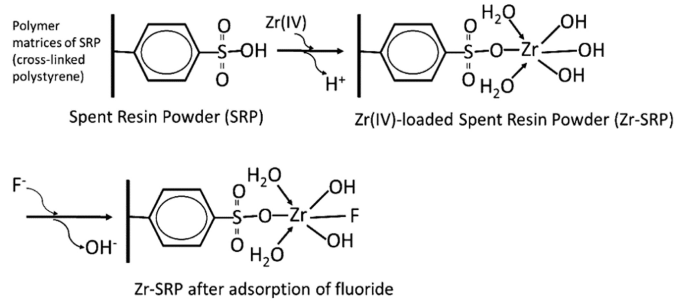


图 6 Zr(IV)改性树脂对 F⁻ 的吸附机理示意图^[44]

Figure 6 Scheme showing that the F⁻ adsorption mechanism of Zr(IV) modified resin^[44]

4 总结和展望

综上所述,导电高分子、生物高分子以及树脂类高分子因其表面具有丰富的氨基、羧基、羟基等活性官能基团,在 F⁻ 吸附去除领域具有巨大的引用前景,然而未经改性的高分子除 F⁻ 吸附剂存在着吸附量低、机械强度小、易流失以及难回收等问题,采用金属氧化物复合、过渡金属元素和稀土元素螯合、煅烧以及交联等方法对高分子实施改性后,可将具有不同性质的功能型基团引入分子中,并增大材料的比表面

积,大幅度地提高对 F^- 的吸附效果。然而,高分子除氟吸附剂仍旧面临着应用环境受限、经过金属元素或金属氧化物改性的高分子材料易溶出金属离子、吸附效果易受到水中其它共存离子的影响、粉末状纳米高分子吸附剂难回收等问题,同时吸附机理研究不够深入,理论上也没有较大突破。因此,开发新型高效、适用范围广、选择吸附能力强、易回收处理以及再生性能强的吸附剂仍然是该领域继续发展的方向。

参考文献:

- [1] Tiwari A K, Singh A K, Mahato M K. Hum Ecol Risk Assess, 2017, 23(1): 56~66.
- [2] Mobeen N, Kumar P. Asian J Pharm Clin Res, 2017, 10: 64~71.
- [3] Guzmán A, Nava J L, Coreño O, Rodríguez I, Gutiérrez S. Chemosphere, 2016, 144: 2113~2120.
- [4] Yadav K K, Gupta N, Kumar V, Khan S A, Kumar A. Environ Int, 2018, 111: 80~108.
- [5] Holkar C R, Jadhav A J, Pinjari, D V, Mahamuni N M, Pandit, A B. J Environ Manage, 2016, 182: 351~366.
- [6] Mukherjee S, Halder G. J Environ Chem Eng, 2018, 6(1): 1257~1270.
- [7] Habuda-Stanić M, Ravančić M E, Flanagan A. Materials, 2014, 7(9): 6317~6366.
- [8] Karthikeyan M, Satheeshkumar K K, Elango K P. J Hazard Mater, 2009, 163(2/3): 1026~1032.
- [9] Karthikeyan M, Satheeshkumar K K, Elango K P. J Hazard Mater, 2009, 167(1/3): 300~305.
- [10] Karthikeyan M, Satheeshkumar K K, Elango K P. Desalination, 2011, 267(1): 49~56.
- [11] Karthikeyan M, Satheeshkumar K K, Elango K P. J Fluorine Chem, 2009, 130(10): 894~901.
- [12] Karthikeyan M, Satheeshkumar K K, Elango K P. Environ Technol, 2012, 33(7): 733~739.
- [13] Chen J, Shu C, Wang N, Feng J, Ma H, Yan W. J Colloid Interf Sci, 2017, 495: 44~52.
- [14] Parashar K, Ballav N, Debnath S, Pillay K, Maity A. J Colloid Interf Sci, 2016, 476: 103~118.
- [15] Parashar K, Ballav N, Debnath S, Pillay K, Maity A. J Colloid Interf Sci, 2017, 508: 342~358.
- [16] Rahman N, Nasir M. J Water Process Eng, 2017, 19: 172~184.
- [17] Li C, Chen N, Zhao Y, Li R, Feng C. Chemosphere, 2016, 163: 81~89.
- [18] Wang J, Chen N, Li M, Feng C. J Polym Environ, 2017, 1: 1~14.
- [19] Arcos-Ar A J, Zavala-Arce R E, Avila-Perez P, Garcia-Gaitan B, Garcia-Rivas J L, Jimnez-Nunez M. J Chem, 2016, 7296858: 1~13.
- [20] Hu H, Yang L, Lin Z, Xiang X, Jiang X, Hou L. Int J Biol Macromol, 2018, 114: 256~262.
- [21] Santra D, Joarder R, Sarkar M. Carbohydr Polym, 2014, 111: 813~821.
- [22] Barathi M, Kumar A S K, Rajesh N. Ultrason Sonochem, 2014, 21(3): 1090~1099.
- [23] Nagaraj A, Sadasivuni K K, Rajan M. Carbohydr Polym, 2017, 176: 402~410.
- [24] Hu H, Yang L, Lin Z, Xiang X, Jiang X, Hou L. Int J Biol Macromol, 2018, 114: 256~262.
- [25] Prabhu S M, Meenakshi S. Int J Biol Macromol, 2015, 78: 280~286.
- [26] Preethi, J., Meenakshi S. J Chem Eng Data 2018, 63(3): 723~731.
- [27] Kazi T G, Brahman K D, Baig J A, Afridi H I. J Hazard Mater, 2018, 357: 159~167.
- [28] Bhaumik, R.; Mondal, N. K. Appl Water Sci, 2016, 6(2): 115~135.
- [29] Yu X, Tong S, Ge M, Zuo J. Carbohydr Polym, 2013, 92: 269~275.
- [30] Cai H M, Chen G J, Peng C Y, Zhang Z Z, Dong Y Y, Shang G Z, Zhu X H, Gao H J, Wan X C. Appl Surface Sci, 2015, 328: 34~44.
- [31] Tomar V, Prasad S, Kumar D. Microchem J, 2014, 112: 97~103.
- [32] Mariappan R, Vairamuthu R, Ganapathy A. Chinese J Chem Eng, 2015, 23(4): 710~721.
- [33] Tirkey P, Bhattacharya T, Chakraborty S. Process Saf Environ, 2018, 115: 125~138.
- [34] Mohan D, Sharma R, Singh V K, Steele P, Pittman C U. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(2): 900~914.
- [35] Bombuwala D N, Liyanage A S, Pittman C U, Mohan D, Mlsna T. Bioresource Technol, 2018, 263: 258~265.
- [36] Nasr A B, Charcosset C, Amar R B, Walha K. Desalin Water Treat, 2015, 54(6): 1604~1611.
- [37] Meenakshi S, Viswanathan N, J Colloid Interf Sci, 2007, 308(2): 438~450.
- [38] Solangi I B, Memon S, Bhangar M I. J Hazard Mater, 2010, 176(1/3): 186~192.
- [39] Viswanathan N, Prabhu S M, Meenakshi S. J Fluorine Chem, 2013, 153: 143~150.
- [40] 蔡莉, 刘建, 王康乐. 应用化学, 2014, 43: 5~8.
- [41] Barathi M, Kumar A S K, Rajesh N. J Environ Chem Eng, 2015, 3(2): 630~641.

- [42] 陈斌,赵炜舒,谢剑南,唐双凌. 核化学与放射化学, 2017, 39(6): 447~453.
- [43] Li Q, Wang B, Li W, Wang C, Zhou Q, Shuang C, Li A. J Chem Technol Biot, 2016, 91: 1747~1754.
- [44] Paudyal H, Inoue K, Kawakita H, Ohto K, Kamata H, Alam S. J Mater Cycles Waste, 2018, 20: 975~984.
- [45] Prabhu S M, Elanchezhyan S S, Lee G, Meenakshi S, Int J Biol Macromol, 2016, 91: 1002~1009.
- [46] Phillips D H, Sen Gupta B, Mukhopadhyay S, Sen Gupta A K. J Environ Manage, 2018, 215: 132~142.

Research Progress in the Modified Polymer-based Fluoride Adsorbing Materials

HE Rui-min*

(China Shenhua Energy Company Limited Technology Research Institute of Shendong Coal Branch, Yulin 719315, China)

Abstract: Excessive fluoride in drinking water causes serious harm to human body. Adsorption is a simple, cost-effective and economical separation technology among the methods of treating fluoride polluted wastewater. Developing low-cost adsorbents with high adsorption capacity and easy regeneration property is one of the significant research objects. Polymer-based adsorbent is one of the most investigated adsorbents, which has attracted considerable interest in recent years. Combined with the latest research, this paper reviewed the preparation and modification of conducting polymers, biopolymers and resin-based adsorbents, as well as their adsorption performance and mechanism of F^- . Finally, the development aspect of polymer-based adsorbents was prospected.

Key words: Polymer; Adsorbents; Modification; Defluoridation