



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106944005 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201710286632.2

B01J 20/30(2006.01)

(22)申请日 2017.04.27

C02F 1/28(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 101/14(2006.01)

申请公布号 CN 106944005 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.07.14

CN 102942239 A, 2013.02.27,

(73)专利权人 南京大学

CN 101804333 A, 2010.08.18,

地址 210023 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22号

CN 103464086 A, 2013.12.25,

(72)发明人 潘丙才 张璐 蒋朝 张孝林

CN 1865302 A, 2006.11.22,

黎智贤 郑琪 林斌

CN 106179264 A, 2016.12.07,

(74)专利代理机构 江苏瑞途律师事务所 32346

CN 102294233 A, 2011.12.28,

代理人 蒋海军

CN 101143311 A, 2008.03.19,

审查员 秦晨晨

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂及其制备方法和应用,属于水处理技术领域。本发明的树脂基纳米复合吸附剂以叔胺化超高交联聚苯乙烯-二乙烯苯为骨架,叔胺基含量为0.2-1.5mmol/g,有机骨架内负载氧化锆纳米颗粒,负载量以锆元素计为10-30wt%,纳米颗粒尺寸为10-80nm;复合材料中2nm以下的孔占总孔容的比例 $\geq 90\%$ 。本发明的纳米复合材料微孔结构丰富,可通过尺寸排除作用减少天然有机物对复合材料除氟的影响,在高有机物背景下依然可实现对水中微量氟的深度净化。

1. 一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂,其特征在于:该吸附剂以超高交联聚苯乙烯-二乙烯苯为有机骨架,有机骨架内负载有氧化锆纳米颗粒,氧化锆的负载量以锆元素计为10-30wt%,氧化锆纳米颗粒的尺寸为10-80nm;该纳米复合吸附剂的孔容为 $0.3-0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $600-1500\text{m}^2/\text{g}$,且直径在2nm以下的孔占总孔容的比例 $\geq 90\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂,其特征在于:所述有机骨架共价结合有叔胺基,叔胺基的含量为 $0.2-1.5\text{mmol}/\text{g}$,且负载前有机骨架的孔容为 $0.5-1.2\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $400-1200\text{m}^2/\text{g}$,有机骨架上的孔包括直径大于30nm的大孔和直径小于2nm的小孔,两种孔占总孔容的比例均为40-60%。

3. 一种如权利要求1或2所述的树脂基纳米复合吸附剂的制备方法,其特征在于,其过程如下:将干燥处理后的叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂浸入 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 和乙醇的混合溶液中,并在搅拌条件下蒸干;随后加入 NaOH 和 NaCl 水溶液经转型、水洗、醇洗后干燥即得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

4. 根据权利要求3所述的一种树脂基纳米复合吸附剂的制备方法,其特征在于: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 和乙醇的混合溶液中, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 和乙醇的质量比为2.5-8:1:6。

5. 根据权利要求3或4所述的一种树脂基纳米复合吸附剂的制备方法,其特征在于:所述 NaOH 溶液和 NaCl 水溶液的质量浓度均为3-6%。

6. 一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂的应用,其特征在于:采用权利要求1或2所述的树脂基纳米复合吸附剂对水中的氟进行吸附处理,经处理后氟的浓度降到 $1\text{mg}/\text{L}$ 以下。

7. 根据权利要求6所述的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂的应用,其特征在于:采用所述纳米复合吸附剂对含氟水进行处理时,吸附剂负载的氧化锆纳米颗粒以锆计平均每克吸附氟40-120mg。

8. 根据权利要求6或7所述的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂的应用,其特征在于:对吸附后的纳米复合吸附剂,通过碱盐混合溶液进行脱附再生,氟的脱附率 $>90\%$,其中碱盐混合溶液中的碱为 NaOH 或 KOH ,盐为 NaCl 或 KCl ,且碱、盐的质量浓度均为3-6%。

一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,更具体地说,是涉及一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 氟是一种人体必需元素,适量的氟对牙齿和骨骼具有重要的作用;但是如果摄入的氟过量,将会对人体产生很多不利的影 响,比如:导致氟斑牙、氟骨症,破坏正常的钙、磷代谢。目前,天然水体含氟异常是一个世界性的重大问题,当饮用水中的氟含量超标时即会引起地方性氟中毒流行病。氟中毒是我国危害最严重的地方性疾病之一,国内外都对饮用水含氟量做了严格的规定,亟需发展高效的水体氟污染控制技术。

[0003] 过去二十年中,吸附法因除氟操作简单、效果稳定、经济可行等优势而成为最佳除氟方法之一。其中,纳米水合氧化锆因具有吸附选择性高、吸附容量大、材料稳定性强等特点而成为理想的氟吸附剂之一。纳米水合氧化锆具有极高的比表面积和反应活性,表面大量的羟基可以通过配体交换而对氟产生特异性吸附。但纳米水合氧化锆具有难以回收再利用、易于团聚失活,且在使用过程中压降大、能耗高、易流失等缺陷,这也是限制纳米水合氧化锆除氟工艺的主要技术难题。为了克服以上缺陷,开发载纳米水合氧化锆复合材料是常见的解决工业化应用难题的处理手段。

[0004] 经检索,关于将纳米水合氧化锆负载到基体材料上,制备复合型除氟材料的专利报道已有大量公开。如,中国专利201210524428.7公开了以具有纳米孔结构的聚苯乙烯树脂为载体,通过原位沉淀技术将纳米水合氧化锆颗粒负载在聚合物载体的孔道中,成功研制出有机-无机纳米复合吸附材料,将水中的微氟污染处理到了对人体无害的剂量,成功解决了氟难以深度处理的问题。这种纳米复合吸附材料具备了选择性高、流体力学性能优异、机械强度高等特点。更为重要的是,由于有机载体表面含有丰富的荷电基团,可通过Donnan效应实现对氟离子的预富集,从而显著提高纳米复合吸附材料的除氟性能。

[0005] 然而,上述申请案中所涉及的纳米复合材料的孔以大孔结构为主,绝大部分纳米水合氧化锆分布在30nm以上的孔内。这样的孔结构特点使得广泛存在于天然水体中的天然有机物(NOM)非常容易扩散到孔内,与纳米颗粒相互作用占据活性位点,从而影响除氟过程。研究表明,水中天然有机物浓度在10-500mg/L的情况下,采用上述申请案中的纳米复合材料对氟的去除率和吸附量最高可下降90%以上(Environ Sci Technol,2013,47,9347)。此外,多孔树脂一般通过悬浮共聚法制得,需要额外添加致孔剂;致孔剂多为液体,在悬浮共聚液-固相转变过程中致孔剂形成纳米液滴占据固相空间从而致孔。由于反应过程中致孔剂不易分散成均匀的小尺寸纳米液滴,因而几乎所有的多孔树脂均存在丰富的大孔结构,以这类材料为载体所制得的负载型纳米氧化锆材料理论上均难以排除NOM对其除氟过程的不利影响。

发明内容

[0006] 1. 发明要解决的技术问题

[0007] 本发明的目的在于克服采用现有树脂基纳米氧化锆复合材料去除天然水体中的氟时,受水体中天然有机物影响较大,从而导致氟的去除效果受到影响的不足,提供了一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂及其制备方法和应用。本发明利用尺寸排除作用有效降低了天然有机物对氧化锆纳米颗粒除氟的不利影响,在天然有机物含量较高的水中依然可高效去除水中的微量氟。

[0008] 2. 技术方案

[0009] 为达到上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0010] 其一,本发明的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂,该吸附剂以超高交联聚苯乙烯-二乙烯苯为有机骨架,有机骨架内负载有氧化锆纳米颗粒,该纳米复合吸附剂的孔容为 $0.3-0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $600-1500\text{m}^2/\text{g}$,且直径在 2nm 以下的孔占总孔容的比例 $\geq 90\%$ 。

[0011] 更进一步的,该复合吸附剂中氧化锆的负载量以锆元素计为 $10-30\text{wt}\%$,氧化锆纳米颗粒的尺寸为 $10-80\text{nm}$ 。

[0012] 更进一步的,所述有机骨架共价结合有叔胺基,叔胺基的含量为 $0.2-1.5\text{mmol}/\text{g}$,孔容为 $0.5-1.2\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $400-1200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0013] 其二,本发明的一种树脂基纳米复合吸附剂的制备方法,其过程如下:将干燥处理后的叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂浸入 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 和乙醇的混合溶液中,并在搅拌条件下蒸干;随后加入 NaOH 和 NaCl 水溶液经转型、水洗、醇洗后干燥即得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0014] 更进一步的, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 和乙醇的混合溶液中, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 和乙醇的质量比为 $(2.5-8):1:6$ 。

[0015] 更进一步的,所述 NaOH 溶液和 NaCl 水溶液的质量浓度均为 $3-6\%$ 。

[0016] 其三,本发明的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂的应用,采用本发明的树脂基纳米复合吸附剂对水中的氟进行吸附处理,经处理后氟的浓度可降到 $1\text{mg}/\text{L}$ 以下。

[0017] 更进一步的,采用所述纳米复合吸附剂对含氟水进行处理时,吸附剂负载的氧化锆纳米颗粒以锆计平均每克可吸附氟 $40-120\text{mg}$ 。

[0018] 更进一步的,对吸附后的纳米复合吸附剂,通过碱盐混合溶液进行脱附再生,氟的脱附率 $>90\%$,其中碱盐混合溶液中的碱为 NaOH 或 KOH ,盐为 NaCl 或 KCl ,且碱、盐的质量浓度均为 $3-6\%$ 。

[0019] 3. 有益效果

[0020] 采用本发明提供的技术方案,与现有技术相比,具有如下显著效果:

[0021] (1) 本发明的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂,该吸附剂以超高交联聚苯乙烯-二乙烯苯为有机骨架,有机骨架内负载有氧化锆纳米颗粒,该纳米复合吸附剂的孔容为 $0.3-0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $600-1500\text{m}^2/\text{g}$,且直径在 2nm 以下的孔占总孔容的比例 $\geq 90\%$ 。由于本发明的纳米复合材料的孔结构主要分布在微孔范围,因而可通过尺寸排除作用减少天然有机物对除氟的影响,在水中有机质浓度较大时,对氟的去除效果几乎

不受影响,仍能实现水中微量氟的深度处理与安全控制。

[0022] (2)本发明的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂,吸附剂中氧化锆的负载量以锆元素计为10-30wt%,氧化锆纳米颗粒的尺寸为10-80nm,与现有技术相比氧化锆纳米颗粒的负载量高,尺寸细小,大大提高了吸附面积,从而有效增加了对氟的吸附量。

[0023] (3)本发明的一种树脂基纳米复合吸附剂的制备方法,采用本发明的方法能够有效降低吸附剂载体上的微孔尺寸,并提高氧化锆颗粒的负载量,从而保证制备所得吸附剂对水中微量氟的深度去除效果。

[0024] (4)本发明的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂的应用,采用本发明的树脂基纳米复合吸附剂对水中的氟进行吸附处理,可将水中氟的浓度有效降到1mg/L以下,且经吸附处理后的吸附剂采用碱盐混合溶液即能够进行脱附再生,氟的脱附率高达90%。

具体实施方式

[0025] 本发明的一种深度去除水中微量氟的树脂基纳米复合吸附剂,该吸附剂以叔胺化的超高交联聚苯乙烯-二乙烯苯为有机骨架,叔胺基的含量为0.2-1.5mmol/g,有机骨架的孔容为0.5-1.2cm³/g,比表面积为400-1200m²/g,且有机骨架上的孔包含大孔和小孔两种类型,大孔的直径大于30nm,小孔的直径小于2nm,且两种孔的比例均为40-60%。上述有机骨架内负载有氧化锆纳米颗粒,氧化锆的负载量以锆元素计为10-30wt%,氧化锆纳米颗粒的尺寸为10-80nm,氧化锆纳米颗粒主要负载于有机骨架上的大孔中,经负载后所得复合吸附剂的孔容为0.3-0.9cm³/g,比表面积为600-1500m²/g,且直径在2nm以下的孔占总孔容的比例≥90%。

[0026] 本发明的上述树脂基纳米复合吸附剂的制备方法,其过程如下:将干燥处理后的叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂浸入ZrOCl₂·8H₂O、HCl和乙醇的混合溶液中,并在搅拌条件下蒸干,上述混合溶液中ZrOCl₂·8H₂O、HCl和乙醇的质量比为(2.5-8):1:6;随后依次加入质量浓度均为3-6%的NaOH和NaCl水溶液,经转型、水洗、醇洗后干燥即得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0027] 采用本发明制备所得树脂基纳米复合吸附剂对水中的氟进行吸附处理时,由于经负载后纳米复合材料的孔结构主要分布在微孔范围,因而可通过尺寸排除作用减少天然有机物对除氟的影响,在水中有机质浓度较大时,对氟的去除效果几乎不受影响,仍能实现水中微量氟的深度处理与安全控制。吸附剂中负载的氧化锆纳米颗粒以锆计平均每克可吸附氟40-120mg,吸附率较高,可将水中氟的浓度有效降到1mg/L以下。同时,通过碱盐混合溶液能够对吸附后的纳米复合吸附剂进行脱附再生,氟的脱附率>90%,上述碱盐混合溶液中的碱为NaOH或KOH,盐为NaCl或KCl,且碱、盐的质量浓度均为3-6%。

[0028] 为进一步了解本发明的内容,现结合具体实施例对本发明作详细描述。

[0029] 实施例1

[0030] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺基含量为0.8mmol/g,有机骨架孔容为1.0cm³/g,比表面积为800m²/g)浸入30gZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入质量浓度为5%的NaOH和5%的NaCl溶液转型、

水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料(纳米复合吸附剂)。

[0031] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ ，直径为2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0032] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为 $5\text{mg}/\text{L}$ ，腐殖酸的浓度为 $2.5\text{mg}/\text{L}$ (DOC)，背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为 $250\text{mg}/\text{L}$)以 $20\text{mL}/\text{h}$ 的流量通过树脂床层，处理量为160BV(此处BV指树脂床体积)，出水氟的浓度可有效降到 $1\text{mg}/\text{L}$ 以下。用200ml浓度为NaOH(5%)–NaCl(5%)的混合溶液以 $4\text{mL}/\text{h}$ 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，氟的脱附率 $>90\%$ ，脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0033] 实施例2

[0034] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为 $0.8\text{mmol}/\text{g}$ ，有机骨架孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入质量浓度为5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0035] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ ，2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0036] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为 $10\text{mg}/\text{L}$ ，腐殖酸的浓度为 $2.5\text{mg}/\text{L}$ (DOC)，背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为 $250\text{mg}/\text{L}$)以 $20\text{mL}/\text{h}$ 的流量通过树脂床层，处理量为140BV，出水氟的浓度降到 $1\text{mg}/\text{L}$ 以下。用200ml浓度为NaOH(5%)–NaCl(5%)的混合溶液以 $4\text{mL}/\text{h}$ 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，氟的脱附率 $>90\%$ ，脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0037] 实施例3

[0038] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为 $0.2\text{mmol}/\text{g}$ ，孔容为 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$)浸入25g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入质量浓度为3%的NaOH和3%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0039] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为10wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ ，2nm以下的孔占总孔容的96%。

[0040] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为 $20\text{mg}/\text{L}$ ，腐殖酸的浓度为 $2.5\text{mg}/\text{L}$ (DOC)，背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为 $250\text{mg}/\text{L}$)以 $20\text{mL}/\text{h}$ 的流量通过树脂床层，处理量为80BV，出水氟的浓度降到 $1\text{mg}/\text{L}$ 以下。用200ml浓度为NaOH(3%)–NaCl(3%)的混合溶液以 $4\text{mL}/\text{h}$ 的流量顺

流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0041] 实施例4

[0042] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为 1.5mmol/g ,孔容为 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$)浸入80g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入6%的 NaOH 和6%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0043] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为30wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0044] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为 5mg/L ,腐殖酸的浓度为 5mg/L (DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为 250mg/L)以 20mL/h 的流量通过树脂床层,处理量为160BV,出水氟的浓度降到 1mg/L 以下。用200ml浓度为 NaOH (6%)– NaCl (6%)的混合溶液以 4mL/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0045] 实施例5

[0046] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为 0.6mmol/g ,孔容为 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1000\text{m}^2/\text{g}$)浸入65g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0047] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为25wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的93%。

[0048] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为 10mg/L ,腐殖酸的浓度为 5mg/L (DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为 250mg/L)以 20mL/h 的流量通过树脂床层,处理量为140BV,出水氟的浓度降到 1mg/L 以下。用200ml浓度为 NaOH (5%)– NaCl (5%)的混合溶液以 4mL/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0049] 实施例6

[0050] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为 0.6mmol/g ,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0051] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-

80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.6cm³/g,比表面积为900m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0052] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为80BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。用200ml浓度为NaOH(5%)–NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0053] 实施例7

[0054] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为1.0cm³/g,比表面积为800m²/g)浸入30g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0055] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP–AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10–80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.6cm³/g,比表面积为900m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0056] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为160BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。用200ml浓度为NaOH(5%)–NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0057] 实施例8

[0058] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为1.0cm³/g,比表面积为800m²/g)浸入30g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0059] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP–AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10–80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.6cm³/g,比表面积为900m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0060] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为140BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。用200ml浓度为NaOH(5%)–NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0061] 实施例9

[0062] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0063] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0064] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为80BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。用200ml浓度为 NaOH (5%)– NaCl (5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0065] 实施例10

[0066] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0067] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0068] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为160BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。用200ml浓度为 NaOH (5%)– NaCl (5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0069] 实施例11

[0070] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0071] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0072] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟

微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为140BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0073] 实施例12

[0074] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0075] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0076] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为80BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0077] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0078] 实施例13

[0079] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0080] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0081] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为160BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0082] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0083] 实施例14

[0084] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树

脂基纳米氧化锆复合材料。

[0085] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ ，2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0086] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12\times 240\text{mm}$)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为10mg/L，腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC)，背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层，处理量为140BV，出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0087] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附，氟的脱附率 $>90\%$ ，脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0088] 实施例15

[0089] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为 $0.8\text{mmol}/\text{g}$ ，孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0090] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ ，2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0091] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12\times 240\text{mm}$)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为20mg/L，腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC)，背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层，处理量为80BV，出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0092] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附，氟的脱附率 $>90\%$ ，脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0093] 实施例16

[0094] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为 $0.8\text{mmol}/\text{g}$ ，孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0095] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ ，2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0096] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12\times 240\text{mm}$)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为5mg/L，腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC)，背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层，处理量为160BV，出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0097] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0098] 实施例17

[0099] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0100] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0101] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为140BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0102] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0103] 实施例18

[0104] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入30g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0105] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为12wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0106] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为80BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0107] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0108] 实施例19

[0109] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0110] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-

80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g,比表面积为1200m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0111] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为300BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0112] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0113] 实施例20

[0114] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为1.0cm³/g,比表面积为800m²/g)浸入60g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0115] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g,比表面积为1200m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0116] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为270BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0117] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0118] 实施例21

[0119] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为1.0cm³/g,比表面积为800m²/g)浸入60g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0120] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g,比表面积为1200m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0121] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为230BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0122] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0123] 实施例22

[0124] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0125] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0126] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为300BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0127] 用200ml浓度为 NaOH (5%)– NaCl (5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0128] 实施例23

[0129] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0130] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0131] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为270BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0132] 用200ml浓度为 NaOH (5%)– NaCl (5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0133] 实施例24

[0134] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0135] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0136] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟

微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为230BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0137] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0138] 实施例25

[0139] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0140] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0141] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为300BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0142] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0143] 实施例26

[0144] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0145] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0146] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为270BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0147] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0148] 实施例27

[0149] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树

脂基纳米氧化锆复合材料。

[0150] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g，比表面积为1200m²/g，2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0151] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为20mg/L，腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC)，背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为250mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层，处理量为230BV，出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0152] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附，氟的脱附率>90%，脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0153] 实施例28

[0154] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g，孔容为1.0cm³/g，比表面积为800m²/g)浸入60g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0155] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g，比表面积为1200m²/g，2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0156] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为5mg/L，腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC)，背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层，处理量为300BV，出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0157] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附，氟的脱附率>90%，脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0158] 实施例29

[0159] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.5mmol/g，孔容为0.7cm³/g，比表面积为700m²/g)浸入60g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入4%的NaOH和4%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0160] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%，通过透射电子显微镜观察可得，复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g，比表面积为1200m²/g，2nm以下的孔占总孔容的94%。

[0161] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm)，将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5，氟的浓度为10mg/L，腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC)，背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层，处理量为270BV，出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0162] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0163] 实施例30

[0164] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0165] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0166] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为2.5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为230BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0167] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0168] 实施例31

[0169] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0170] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0171] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为300BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0172] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0173] 实施例32

[0174] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0175] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-

80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g,比表面积为1200m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0176] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为270BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0177] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0178] 实施例33

[0179] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.6mmol/g,孔容为1.0cm³/g,比表面积为800m²/g)浸入60g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0180] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g,比表面积为1200m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0181] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为5mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为230BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0182] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0183] 实施例34

[0184] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为1.0cm³/g,比表面积为800m²/g)浸入60g ZrOCl₂·8H₂O、10g HCl、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的NaOH和5%的NaCl转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0185] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过N₂-吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为0.9cm³/g,比表面积为1200m²/g,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0186] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中(Φ12×240mm),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为5mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、SiO₃²⁻均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为300BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0187] 用200ml浓度为NaOH(5%)-NaCl(5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率>90%,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0188] 实施例35

[0189] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0190] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0191] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为10mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为270BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0192] 用200ml浓度为 NaOH (5%)– NaCl (5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。

[0193] 实施例36

[0194] 将干燥后的10g叔胺化超高交联聚苯乙烯树脂(叔胺含量为0.8mmol/g,孔容为 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)浸入60g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、10g HCl 、60g乙醇的混合溶液200mL并在搅拌条件下蒸干。随后依次加入5%的 NaOH 和5%的 NaCl 转型、水洗、醇洗后干燥得到树脂基纳米氧化锆复合材料。

[0195] 通过酸化消解后利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测得复合材料中锆含量为22wt%,通过透射电子显微镜观察可得,复合材料中的氧化锆纳米颗粒的粒径为10-80nm。通过 N_2 -吸附脱附试验测得纳米复合材料的孔容为 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,2nm以下的孔占总孔容的95%。

[0196] 将所得纳米复合材料(4mL)装入带夹套的玻璃吸附柱中($\Phi 12 \times 240\text{mm}$),将模拟氟微污染水体(水体pH约为6.5,氟的浓度为20mg/L,腐殖酸的浓度为10mg/L(DOC),背景离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 均为500mg/L)以20mL/h的流量通过树脂床层,处理量为230BV,出水氟的浓度降到1mg/L以下。

[0197] 用200ml浓度为 NaOH (5%)– NaCl (5%)的混合溶液以4mL/h的流量顺流通过树脂床层进行脱附,氟的脱附率 $>90\%$,脱附后的纳米复合材料可继续用于下一次的循环吸附。