

# 蛇纹石-黏土复合颗粒除氟的动态实验研究

李喜林<sup>1</sup>, 于晓婉<sup>1</sup>, 曹娟<sup>2</sup>, 尚方方<sup>1</sup>, 杜传洋<sup>1</sup>, 马佳递<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 阜新市生态环境保护服务中心, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:** 为研究蛇纹石-黏土复合颗粒的除氟性能,采用室内动态实验探讨了复合颗粒在不同氟离子浓度、不同吸附柱高度和不同流速下对含氟水除氟效果的影响及其吸附动力学过程。试验结果表明:吸附剂的动态吸附容量与吸附剂高度、原水氟离子浓度呈正相关,而与进水流速呈负相关;吸附剂传质区长度与进水流速、吸附剂高度及原水氟离子浓度均呈正相关。吸附动力学拟合结果显示:蛇纹石-黏土复合颗粒对水中氟的吸附动力学符合 Yoon and Nelson 方程,平衡吸附容量与吸附剂高度呈正相关,与进水流速呈负相关。随着初始氟离子浓度的增加,到达吸附平衡时间缩短,吸附容量逐渐增大。

**关键词:** 蛇纹石;黏土;复合颗粒;动态除氟;反应动力学;吸附剂参数

中图分类号: TU991.26<sup>+</sup>6; X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2020)02-0013-06

## Dynamic experiments of fluoride removal of serpentine-clay composite particles

LI Xilin<sup>1</sup>, YU Xiaowan<sup>1</sup>, CAO Juan<sup>2</sup>, SHANG Fangfang<sup>1</sup>, DU Chuanyang<sup>1</sup>, MA Jiadi<sup>1</sup>

(1. College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Fuxin Eco-environmental Protection Service Center, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** To study the fluoride removal properties of serpentine-clay composite particles, the effects of different fluorine ion concentration, adsorption column height and flow rate on the removal efficiency of fluorine-containing water and its adsorption kinetics were studied by laboratory dynamic experiments. The results showed that the dynamic adsorption capacity of adsorbent was positively correlated with the height of adsorbent and the concentration of fluorine ions in raw water, whereas negatively correlated with the inlet flow rate. The length of mass transfer zone was positively correlated with inlet velocity, adsorbent height and fluorine ion concentration in raw water. The adsorption kinetics fitting results showed that the adsorption kinetics of serpentine-clay composite particles on fluorine in water was in line with the Yoon and Nelson Equations. The equilibrium adsorption capacity was positively correlated with the height of adsorbent, but negatively correlated with the inlet flow rate. With the increase of the initial fluorine ion concentration, the time to reach the adsorption equilibrium was shortened and the adsorption capacity gradually increased.

**Key words:** serpentine; clay; composite particle; dynamic fluoride removal; reaction kinetics; adsorbent parameter

## 1 研究背景

氟含量在健康的成人体中维持在 2.1 ~ 2.3 mg,过多的氟化物会在人体内积聚从而诱发氟骨病,引起慢性氟中毒<sup>[1]</sup>。也有专家学者认为氟与肿

瘤的诱发有密切的联系<sup>[2-3]</sup>。我国居民氟的适宜摄入量(AI)成人为 1.5 mg/d,可耐受的最高摄入量(UL)为 3.0 mg/d,而人体摄入的氟有 65%来自饮用水,我国规定饮用水含氟量标准为 0.5 ~ 1.0 mg/L<sup>[4-6]</sup>。目前,在全世界范围内均存在不同程度

收稿日期:2019-09-01; 修回日期:2019-10-12

基金项目:国家重点研发计划重点专项(2017YFC1503106);辽宁省百千万人才工程项目(2018C01);大学生创新性实验计划项目(201810147182)

作者简介:李喜林(1979-),男,河北承德人,博士,副教授,硕士生导师,从事水污染控制理论与技术研究。

的氟化物污染,氟污染的危害日益受到人们的关注。目前国内外除氟工艺主要有沉淀法、电渗析法、反渗透法和吸附法等<sup>[7-11]</sup>。其中,吸附法以其低成本、吸附剂可再生、操作简单等优点而应用广泛。Habuda-stanic<sup>[12]</sup>等认为活性氧化铝、铝矾土、粉煤灰、壳聚糖、羟基磷灰石、黏土、沸石等是常用除氟吸附剂,但大多数吸附剂只适用于低浓度的饮用水除氟。付松波等<sup>[13]</sup>从地方氟病防治角度研究了蛇纹石除氟效果和最佳除氟条件。陈涛等<sup>[14]</sup>采用  $\text{Al}(\text{OH})_3$  改性黏土制成除氟剂,有效缓解黏土硬度差的问题,与未改性黏土相比对氟的吸附容量增加 92.8%。目前大多数学者采用的除氟材料在使用过程中存在除氟效果差、机械性能差、不易与水分离等问题。

基于此,本研究将蛇纹石和黏土复合,制备成蛇纹石-黏土复合颗粒,并通过动态实验确定其优良的吸附性能和机械性能。通过室内动态实验探讨了复合颗粒在不同氟离子浓度、不同吸附柱高度和不同流速对含氟水的去除效果的影响情况,寻求最优的实验条件,并通过计算蛇纹石-粘土复合颗粒在不同条件下的平衡吸附容量,以确定不同条件对蛇纹石-粘土复合颗粒动态除氟性能的影响情况。应用 BDST 方程和 Yoon and Nelson 方程对蛇纹石-粘土复合颗粒的除氟性能进行吸附动力学拟合,比较拟合后的  $R^2$  值。通过对蛇纹石-粘土复合颗粒进行动态除氟实验研究以确定吸附剂的最佳除氟性能,以期工业废水及地下水除氟工程提供可靠的运行参数。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料制备

实验所需的含氟水样以氟化钠(优级纯)进行配制。黏土取自沈阳市某建筑工地地下 10 m 的基坑。蛇纹石取自营口市大石桥后仙峪硼矿,用破碎机破碎后进行筛分备用<sup>[15]</sup>。蛇纹石-黏土复合颗粒吸附剂制备<sup>[16]</sup>:以 4:1 的比例混合 200 目蛇纹石和 200 目黏土,之后加入  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粘合剂,通过挤压器挤压并制成直径 2 mm 的复合颗粒,将其放置在控制温度为 500 °C 的马弗炉下煅烧,2 h 后取出,制成蛇纹石-黏土复合颗粒吸附剂。

### 2.2 实验方法

实验使用高度 50 cm、内径 5 cm 的动态吸附玻璃柱,将动态柱下端密封,取样口设置在距动态柱下端 3 mm 处,直径为 3 mm。柱中由下而上依次加入 5 cm 白色砾石、2 cm 过滤棉、一定量的吸附剂、4 cm

过滤棉。实验共设置 3 组,每组 3 根动态吸附柱(1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱),动态实验装置如图 1 所示。动态柱采用的运行方式为连续进水、连续出水、上端进水、下端出水,速度由流量计测量,用蠕动泵控制,实验温度控制(25 ± 3) °C,实验水样 pH 控制为 6.5,每隔 12 h,从取样口取样,测定出水氟离子浓度。

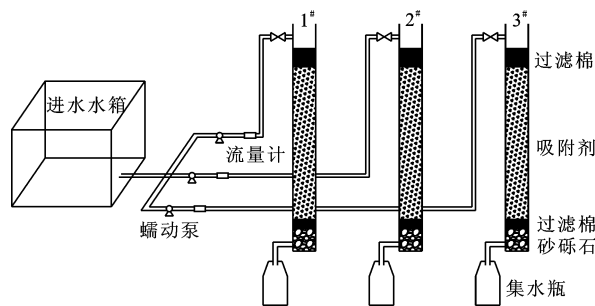


图1 动态实验装置图

### 2.3 水质测定方法

处理后水样过 0.45 μm 微孔滤膜后取滤液,氟离子的测定采用《水质氟化物的测定 氟试剂分光光度法》(HJ 488-2009),标准曲线为  $y = 113.32x - 23.182$ ,  $R^2 = 0.9991$ 。

### 2.4 吸附柱参数计算

从吸附柱开始吸附至吸附柱饱和,初始浓度直线和穿透曲线围成区域积分获得吸附的氟离子总量  $M_{ad}$  (mg)、动态吸附容量  $q_{exp}$  以及吸附柱传质区长度  $H$  (cm) 分别由公式(1)~(3)<sup>[17]</sup> 计算。

$$M_{ad} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_e} (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

$$q_{exp} = M_{ad}/m \quad (2)$$

$$H = C_0 Q (t_e - t_b) / (1000 q_{exp} \rho_0 A) \quad (3)$$

式中:  $Q$  为进水流速, mL/min;  $C_0$  为进水溶液浓度, mg/L;  $C_t$  为出水溶液浓度, mg/L;  $m$  为吸附剂质量, g;  $\rho_0$  为吸附柱填充密度, g/cm<sup>3</sup>;  $A$  为吸附柱横截面积, cm<sup>2</sup>;  $t_b$  为吸附穿透点时间, min;  $t_e$  为饱和点时间, min。

### 2.5 吸附模型拟合

选用 BDST 模型和 Yoon and Nelson 模型拟合蛇纹石-黏土复合颗粒的除氟性能吸附动力学。

BDST 模型:

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 v} - \frac{1}{K_a C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (4)$$

式中:  $C_0$  为进水溶液浓度, mg/L;  $C_t$  为出水溶液浓度, mg/L;  $t$  为运行时间, h;  $K_a$  为吸附速率常数, L/(mg · min);  $N_0$  为吸附容量, mg/L;  $Z$  为固定床高度, cm;  $v$  为线性速率常数, mL/(cm<sup>2</sup> · min)。

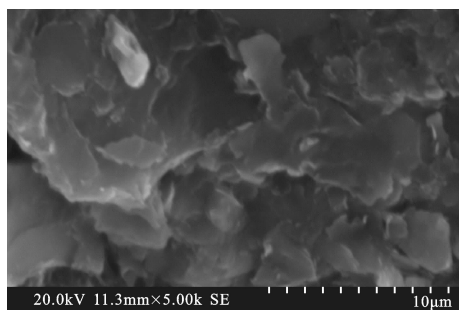
Yoon and Nelson 模型:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN}t - K_{YN}t_{0.5} \quad (5)$$

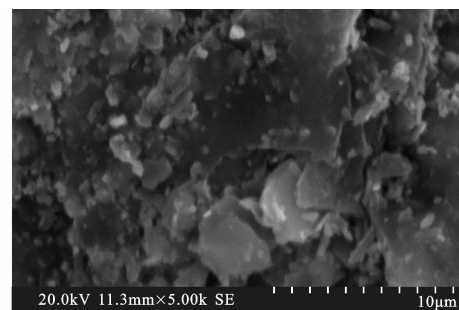
式中:  $C_0$  为进水溶液浓度, mg/L;  $C_t$  为出水溶液浓度, mg/L;  $t$  为运行时间, h;  $t_{0.5}$  为出水溶液浓度为进水溶液浓度的 50% 时需要的时间, h;  $K_{YN}$  为吸附速率常数,  $h^{-1}$ 。

### 3 实验机理

蛇纹石是由橄榄石变质作用生成的一种天然弯曲结构的绿色纳米纤维矿物, 是硅酸盐矿物的统称, 其结晶状态常为纤维状或微片状。蛇纹石中具有各种各样的活性基, 因而其具有很高的活性, 蛇纹石吸附氟离子主要利用  $OH^-$ 、氢键、不饱和  $Si-O-Si$ 、 $O-Si-O$  和含镁键类这 5 个活性基的作用来完成<sup>[18]</sup>。蛇纹石-黏土复合吸附剂与蛇纹石的天然卷曲结构特性结合, 对氟离子有很好的吸附特性。



(a) 蛇纹石SEM图像



(b) 蛇纹石-黏土复合颗粒SEM图像

图2 实验所用蛇纹石及蛇纹石-黏土复合颗粒的 SEM 图

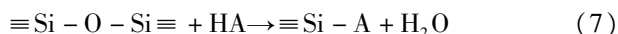
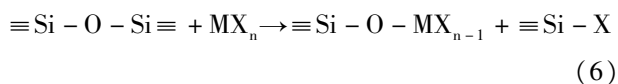
由图 2(a) 可见, 蛇纹石表面粗糙、凹凸不平, 具有丰富的纤维状或微片状孔状结构, 孔径范围为 5 ~ 20  $\mu m$ , 孔状结构增大了蛇纹石与氟离子的接触面积, 除氟性能优良。由图 2(b) 可见, 复合后的蛇纹石-黏土复合颗粒结构发生了明显变化, 表面粗糙程度变大, 孔状结构增多, 具有较大的比表面积, 孔径范围为 1 ~ 10  $\mu m$ , 大的比表面积和小的孔径使得蛇纹石-黏土复合颗粒与氟离子接触充分, 从而更有效的去除氟离子, 吸附能力增强。

图 3 为实验所用蛇纹石-黏土复合颗粒 X 射线衍射图, 由图 3 可知, 蛇纹石-黏土复合颗粒中含有  $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$  等物质。

#### 4.2 动态试验结果及讨论

4.2.1 不同吸附剂质量的动态除氟性能 在 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 柱中分别填加 12.5、15.0、17.5 cm 高的吸附剂, 控制氟离子进水浓度为 5 mg/L, 调节蠕动泵进水流速为 1.5 mL/min。测定出水氟离子浓度, 监测

同时加入黏土进行煅烧, 不仅可以提高蛇纹石-黏土复合颗粒的机械强度, 而且可以解决纤维状蛇纹石与水分离困难的问题<sup>[19]</sup>。蛇纹石中的羟基具有较强活性, 可以被卤素取代, 从而达到除氟的目的<sup>[20]</sup>。同时, 蛇纹石中不饱和  $Si-O-Si$  键极易与化学试剂发生化学反应, 从而破坏化学键并形成稳定的有机硅键 ( $Si-F$ )。反应方程式如下:



式中: X 为卤族元素; A 为阴离子; M 为金属离子。

### 4 结果与分析

#### 4.1 材料表征

对蛇纹石、蛇纹石-黏土复合颗粒进行 SEM 分析比较, 在 5000 倍下观察两者的表面微观形态结构, 结果如图 2 所示。

结果见图 4。

如图 4 所示, 在控制进水氟离子浓度为 5 mg/L, 流速为 1.5 mL/min 的初始条件下, 不同动态柱的动态吸附穿透曲线均先经过吸附缓冲段、吸附段及吸附饱和段。随着吸附实验的进行, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 柱出水氟离子浓度先后达到 5 mg/L 而被穿透, 动态柱达到 50% 穿透点经历的时间分别为 156、264、336 h。随动态实验进行最终达到耗竭点, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 柱达到耗竭点的时间分别为 252、396、528 h。可见, 随着吸附柱高度的增加, 氟离子穿透曲线的总体趋势没有发生变化, 但相应的穿透曲线峰形变缓, 穿透点和耗竭点时间均有延迟, 含氟水在水中的水力停留时间取决于吸附材料的质量, 质量越大, 含氟水在动态柱中的水力停留时间越长, 致使吸附周期延长。使得氟离子不仅在复合吸附剂的表面发生反应, 同时进入吸附剂内部进行反应, 使吸附剂得到充分的利用, 出水水质好。但在实际工程应用中, 并不是动

态柱中吸附材料高度越高越好,应限制在一定范围内,水停留时间越长会导致吸附效率下降,增加运行成本。

**4.2.2 不同流速的动态除氟性能** 分别在 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱添加高为 15.0 cm 的吸附剂控制柱,调节进水氟离子浓度为 5 mg/L,控制通过 1<sup>#</sup>柱的进水流速为 2.0 mL/min,通过 2<sup>#</sup>柱的进水流速为 1.5 mL/min,通过 3<sup>#</sup>柱的进水流速为 1.0 L/min。水质监测结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,因进水流速的不同,同一时刻每个动态柱的出水氟离子浓度也有所不同。随着吸附实验的进行,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱出水氟离子浓度先后达到 5 mg/L 而被穿透,动态柱达到 50% 穿透点经历的时间分别为 156、264、348 h。随动态实验进行最终达到耗竭点,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱达到耗竭点的时间分别为 252、396、528 h。同一时间点,3 个动态柱的出

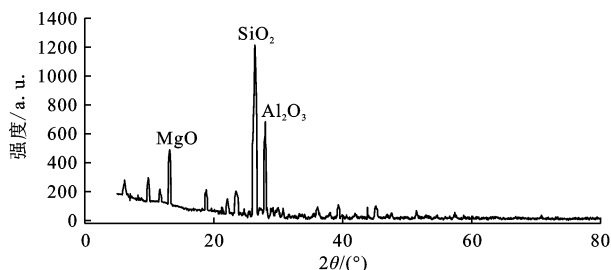


图 3 实验所用蛇纹石-黏土复合颗粒的 X 射线衍射图

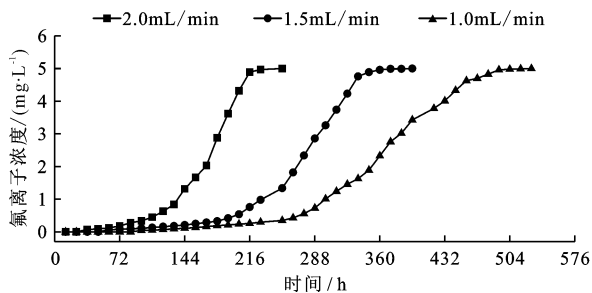


图 5 不同进水流速下氟离子浓度随时间的变化

由图 6 可以看出,因初始含氟水浓度不同,致使同一时刻每个动态柱的出水氟离子浓度有所不同。随着吸附实验的进行,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱出水氟离子浓度先后达到 5 mg/L 而被穿透,动态柱达到 50% 穿透点经历的时间分别为 264、144、144 h。随动态实验进行最终达到耗竭点,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱达到耗竭点的时间分别为 396、276、240 h。随初始氟离子浓度的增大,动态柱的耗竭点逐渐降低。这是由于在固态吸附剂表面有一层传质膜,在传质膜内外的浓度差越大,为传质提供的能量越大,能促进除氟反应的进行。在实际的工程运用中,应根据总体水量和对出

水氟离子浓度相应的流速大小关系为:  $C(1.0 \text{ mL/min}) < C(1.5 \text{ mL/min}) < C(2.0 \text{ mL/min})$ 。其主要原因是进水流速越大,水力停留时间越短,含氟水在动态柱中的吸附周期相应缩短,穿透点和耗竭点的时间均向左移。因此,减小进水流速,可使含氟水与吸附剂接触充分,增加吸附剂的平衡吸附容量。但进水流速不易过小,水停留时太长会导致吸附剂处理效率下降。在实际的工程应用中,针对废水处理量和出水水质的要求来控制进水流速,提高吸附效率。

**4.2.3 不同含氟水浓度的动态除氟性能** 分别在 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱中添加吸附剂,控制吸附剂高度为 15.0 cm,调节进水流速为 1.5 mL/min,控制流入 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱的初始含氟水浓度分别为 5、8、10 mg/L。水质监测结果如图 6 所示。

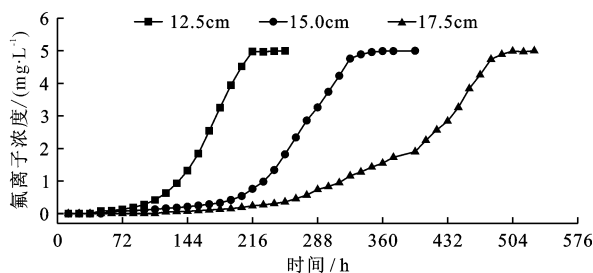


图 4 不同吸附剂高度时氟离子浓度随时间的变化

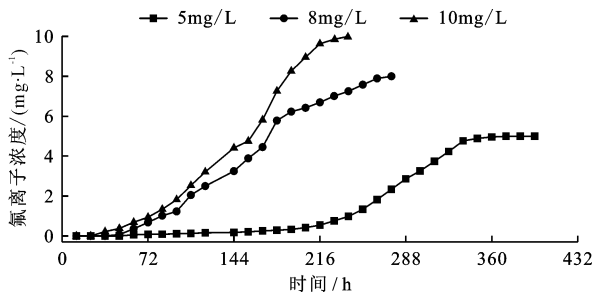


图 6 不同含氟水浓度下氟离子浓度随时间的变化

水水质的要求综合分析,控制进水浓度,提高吸附剂的有效利用率。

### 4.3 吸附动力学分析

**4.3.1 吸附柱参数分析** 将计算得到的吸附氟离子总量 ( $M_{ad}$ )、动态吸附容量 ( $q_{exp}$ ) 及吸附柱传质区长度 ( $H$ ) 列入表 1。

由表 1 数据可知,吸附剂的动态吸附容量随进水流速的增加而降低,而与吸附剂高度、原水氟离子浓度呈正相关;进水流速、吸附剂高度及原水氟离子浓度与吸附剂传质区长度正相关。

**4.3.2 吸附模型拟合分析** 通过应用 BDST 方程

和 Yoon and Nelson 方程拟合复合吸附剂除氟性能的吸附动力学,结果如表 2 所示。

由表 2 可看出,经 BDST 方程拟合计算得 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>柱的平衡吸附容量随所用吸附剂质量的增加而逐渐变大。流速越小,出水水质越好,吸附剂的平衡吸附容量增加。流速越大,水力停留时间越短,含氟水在动态柱中的吸附周期缩短。含氟水只在吸附剂的表面进行反应,接触不充分,致使动态平衡的时间缩短,穿透点和耗竭点的时间均向左移。平衡吸附容量随初始氟离子浓度的增加而逐渐增加,主要因为在固态吸附剂表面有一层传质膜,在传质膜内部和外部的浓度差越大,为传质提供的能量越大,能促进除氟反应的进行。在不同吸附剂质量、不同流速、不同氟离子浓度条件下,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>各柱 Yoon and Nelson 方程拟合结果的  $t_{0.5}$  值均与实验过程中各动

态柱 50% 穿透点结果相符,且拟合后的  $R^2$  值均大于 0.96 拟合程度较高。

表 1 吸附柱传质区参数

| 因素       | 柱号             | $t_b /$<br>h | $t_e /$<br>h | $M_{ad} /$<br>mg | $q_{exp} /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $H /$<br>cm |
|----------|----------------|--------------|--------------|------------------|----------------------------------------------------|-------------|
| 吸附柱高     | 1 <sup>#</sup> | 36           | 252          | 492.8            | 1.971                                              | 12.329      |
|          | 2 <sup>#</sup> | 60           | 396          | 635.7            | 2.119                                              | 17.839      |
|          | 3 <sup>#</sup> | 60           | 528          | 749.0            | 2.14                                               | 24.601      |
| 进水<br>流速 | 1 <sup>#</sup> | 24           | 252          | 404.4            | 1.348                                              | 25.371      |
|          | 2 <sup>#</sup> | 60           | 396          | 635.7            | 2.119                                              | 17.839      |
|          | 3 <sup>#</sup> | 60           | 528          | 850.8            | 2.836                                              | 12.377      |
| 初始<br>浓度 | 1 <sup>#</sup> | 60           | 396          | 635.7            | 2.119                                              | 15.839      |
|          | 2 <sup>#</sup> | 48           | 276          | 696.3            | 2.321                                              | 17.682      |
|          | 3 <sup>#</sup> | 36           | 240          | 632.7            | 2.509                                              | 21.764      |

表 2 动态吸附动力学拟合数据

| 因素       | 柱号             | $M /$<br>g | $C_0 /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $v /$<br>( $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | BDST 模型                                        |                                                                      |         | Yoon and Nelson 模型 |                               |         |
|----------|----------------|------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|-------------------------------|---------|
|          |                |            |                                                |                                                                     | $N_0 /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $K_a /$<br>( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | $R^2$   | $t_{0.5} /$<br>h   | $K_{YN} /$<br>$\text{h}^{-1}$ | $R^2$   |
| 吸附柱高     | 1 <sup>#</sup> | 250        | 5                                              | 1.5                                                                 | 29.7731                                        | 0.008997                                                             | 0.96385 | 151.8334           | 0.04063                       | 0.98383 |
|          | 2 <sup>#</sup> | 300        | 5                                              | 1.5                                                                 | 41.8305                                        | 0.005906                                                             | 0.94692 | 256.2536           | 0.02658                       | 0.96251 |
|          | 3 <sup>#</sup> | 350        | 5                                              | 1.5                                                                 | 46.2105                                        | 0.003870                                                             | 0.96386 | 328.9211           | 0.01786                       | 0.98493 |
| 进水<br>流速 | 1 <sup>#</sup> | 300        | 5                                              | 2.0                                                                 | 31.787                                         | 0.008036                                                             | 0.95261 | 146.9158           | 0.03541                       | 0.98405 |
|          | 2 <sup>#</sup> | 300        | 5                                              | 1.5                                                                 | 41.831                                         | 0.005906                                                             | 0.94692 | 256.2536           | 0.02658                       | 0.96251 |
|          | 3 <sup>#</sup> | 300        | 5                                              | 1.0                                                                 | 48.699                                         | 0.003599                                                             | 0.97019 | 342.4155           | 0.01687                       | 0.98269 |
| 初始<br>浓度 | 1 <sup>#</sup> | 300        | 5                                              | 1.5                                                                 | 41.830                                         | 0.005906                                                             | 0.94692 | 256.2536           | 0.02658                       | 0.9625  |
|          | 2 <sup>#</sup> | 300        | 8                                              | 1.5                                                                 | 43.472                                         | 0.004736                                                             | 0.98576 | 146.1983           | 0.03635                       | 0.9882  |
|          | 3 <sup>#</sup> | 300        | 10                                             | 1.5                                                                 | 45.583                                         | 0.004127                                                             | 0.93302 | 140.6435           | 0.03461                       | 0.9865  |

5 结 论

(1)蛇纹石-黏土复合颗粒结合了蛇纹石的高表面活性和黏土良好的吸附氟离子特性,解决了纤蛇纹石与水分离困难以及黏土机械强度差的问题。复合颗粒吸附含氟水具有较好的处理效果及应用价值,避免了对水体的二次污染。

(2)蛇纹石-黏土复合颗粒在不同氟离子浓度、不同吸附柱高度和不同流速条件下的除氟效果研究表明,增大吸附材料高度、降低进水流速和氟离子浓度均会使穿透点和耗竭点的时间延迟;传质区长度与柱高、进水流速和氟离子浓度均呈正相关。

(3)蛇纹石-黏土复合颗粒对水中氟的吸附动

力学符合 Yoon and Nelson 方程,拟合系数  $R^2$  为 0.96~0.99。

参考文献:

[1] 李学军,王丽娟,鲁安怀,等.天然蛇纹石活性机理初探[J].岩石矿物学杂志,2003,22(4):386-390.

[2] 冯其明,王倩,刘琨,等.纤蛇纹石吸附 Cu(Ⅱ)的动力学及热力学研究[J].中南大学学报(自然科学版),2011,42(11):3225-3231.

[3] 陈静娴,陈红红,李晓华,等.铅改性壳聚糖-沸石-高岭土复合吸附剂的制备及饮水除氟应用[J].环境与健康杂志,2017,34(1):61-66.

[4] 张浩,王立明,徐鹤,等.海河平原区高氟地下水分布与评估[J].水资源与水工程学报,2017,28(3):32-35.

[5] 肖乐勤,陈霜艳,周伟良.改性活性炭纤维对重金属离子

- 的动态吸附研究[J]. 环境工程, 2011, 29(S1):289 - 293.
- [6] 徐卫华,冯莉,刘腾飞. 羟基磷灰石除氟滤料的吸附平衡及动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7):2351 - 2355.
- [7] SHEN Feng, CHEN Xueming, GAO Ping, et al. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(3-6): 987 - 993.
- [8] 左卫元,黄汉猛,蒋小龙. 铁/铝复合氧化物对氟离子的吸附[J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(04):110 - 112 + 118.
- [9] 陈涛,韩卓育,贾旭,等. 改性粘土除氟剂处理高氟地下水研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(9):40 - 44.
- [10] 陈红红,黄丽玫,毋福海,等. 载铝改性人造沸石对含氟水除氟效果的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7):42 - 45 + 190.
- [11] 于华龙,周立岱,姜君,等. 改性沸石除氟的动态实验研究[J]. 辽宁化工, 2011, 40(6):561 - 563.
- [12] HABUDA-STANIĆ M, RAVANČIĆ M E, FLANAGAN A. A review on adsorption of fluoride from aqueous solution[J]. Materials, 2014, 7(9):6317 - 6366.
- [13] 付松波,孙殿军,宋丽,等. 新型饮水除氟剂蛇纹石降氟效果研究[J]. 中国地方病学杂志, 2002, 21(4):306 - 308.
- [14] 陈涛,孙成勋,杨晓瑛,等. 改性粘土除氟剂硬度改善及再生性能研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(9):37 - 40.
- [15] 王长秋,叶立金. 辽宁营口蛇纹石玉成因分析[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(2):397 - 406.
- [16] 李喜林,刘思源,刘艺,等. 蛇纹石-粘土复合颗粒吸附地下水中氟离子实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(10):3343 - 3348 + 3354.
- [17] 李刘刚,吴晓芙,冀泽华,等. 粟米糠-耐Pb菌株复合吸附剂固定床穿透曲线特性[J]. 环境科学学报, 2017, 37(7):2658 - 2666.
- [18] BOITEUX V, BACH C, VÉRONIQUE S, et al. Analysis of 29 per-and polyfluorinated compounds in water, sediment, soil and sludge by liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2016, 96(6-10):705 - 728.
- [19] 李莉,王业耀,孟凡生. 含氟地下水饮用处理技术[J]. 地下水, 2007, 29(5):85 - 86 + 142.
- [20] GUO Rui, Sim W J, LEE E S, et al. Evaluation of the fate of per-fluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants[J]. Water Research. 2010, 44(11), 3476 - 3486.

(上接第 12 页)

- [18] 刘昌明,门宝辉,宋进喜. 河道内生态需水量估算的生态水力半径法[J]. 自然科学进展, 2007, 17(1):42 - 48.
- [19] 赵长森,刘昌明,夏军,等. 闸坝河流河道内生态需水研究——以淮河为例[J]. 自然资源学报, 2008, 23(3):400 - 411.
- [20] 张远,赵长森,杨胜天,等. 基于关键功能组的河道内生态需水计算[J]. 南水北调与水利科技, 2018, 16(1):108 - 113.
- [21] ZHAO Changsen, ZHANG Chunbin, YANG Shengtian, et al. Calculating e-flow using UAV and ground monitoring[J]. Journal of Hydrology, 2017, 552:351 - 365.
- [22] 林娴,陈晓宏,何艳虎,等. 气候变化和人类活动对武江流域年径流及最大日流量影响的定量分析[J]. 自然资源学报, 2018, 33(5):828 - 839.
- [23] 张庭荣,关帅,刘祖发,等. 基于 Copula 函数的北江上游干支流丰枯遭遇分析[J]. 广东水利电力职业技术学院学报, 2018, 16(2):5 - 11.
- [24] 吴春华,刘昌明. 生态水力半径法计算河道内生态需水量研究[J]. 人民黄河, 2008, 30(10):52 - 54.
- [25] 薛朝阳. 确定水力半径的新方法[J]. 河海大学学报, 1995, 23(2):107 - 112.
- [26] 水利部南京水利科学研究所. 鱼道[M]. 北京:电力工业出版社, 1982.
- [27] 梁正芳,梁庚顺,梁秩桑,等. 韶关市北江水系经济鱼类产卵场的分布、成色与规模[J]. 水产科技, 2002(6):14 - 20.
- [28] 徐志侠,陈敏建,董增川. 河流生态需水计算方法评述[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2004, 32(1):5 - 9.