

无定形氢氧化铝吸附剂的制备及其除氟性能研究

李连香^{1,2}, 刘文朝^{1,2}, 孙瑞刚³, 李铁光^{1,2}

(1. 中国灌溉排水发展中心, 北京 100054; 2. 水利部农村饮水安全中心, 北京 100054;
3. 北京市南水北调工程建设委员会办公室, 北京 100036)

摘要: 降氟措施对高氟地下水地区居民饮用水安全具有重要意义。吸附法除氟技术被广泛应用, 但仍存在适宜于偏酸性环境等难点。以提高适应高氟地下水 pH 值的能力为目标, 通过控制反应过程中 pH 值制备无定形氢氧化铝吸附材料, 开展吸附等温线试验、吸附动力学试验、pH 值适应性试验、竞争离子试验、可重复利用性能试验和吸附机理试验。试验结果表明无定形氢氧化铝对氟离子的吸附属于优惠型吸附, Langmuir 最大吸附容量为 166.67 mg/g。与传统 Al_2O_3 吸附材料相比, 在 pH 值为 7.0~9.0 时, 无定形氢氧化铝吸附材料可减缓除氟效果下降速率, 提高了适应地下水 pH 值的能力。氟去除率随着溶液中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子浓度升高而降低。在初始氟浓度为 5.00 mg/L 时, 可重复利用 5 个周期。因此, 改进铝型吸附材料制备过程可显著提高吸附性能和适应高氟地下水的的能力, 是今后研制和改进吸附材料的重要方向。

关键词: 无定形氢氧化铝; pH 值; 氟浓度; 吸附; 氟去除率; 高氟地下水; 饮水安全

doi: 10.13928/j.cnki.wrahe.2017.03.017

中图分类号: TV213.4 + TU991.26⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0860(2017)03-0093-06

Study on preparation of amorphous aluminum hydroxide adsorbent and its fluoride removal performance

LI Lianxiang^{1,2}, LIU Wenchao^{1,2}, SUN Ruigang³, LI Tiegua^{1,2}

(1. China Irrigation and Drainage Development Center, Beijing 100054, China; 2. Rural Drinking Water Safety Center of the Ministry of Water Resources, Beijing 100054, China; 3. The Office of the SNWDP Construction Commission in Beijing City, Beijing 100036, China)

Abstract: The defluoridation measure has an important significance for the safety of the resident drinking water. The technique of fluoride removal with adsorption method is widely used, but it has the difficulty to be adaptable to the partial acid environment. By taking enhancing the adaptability of the pH value of high-fluorine groundwater as the objective, the amorphous aluminum hydroxide adsorption materials are prepared through controlling the pH value during the reaction process, the adsorption isotherm, adsorption kinetics, pH adaptability, competing ion, reusable performance and adsorption mechanism of amorphous aluminum hydroxide adsorbent are tested. The result shows that the adsorption of fluoride ion from the amorphous aluminum hydroxide belongs to the favorable adsorption, and the maximum adsorption capacity of Langmuir is 166.67 mg/g. Compared with the conventional adsorption materials of Al_2O_3 , the amorphous aluminum hydroxide adsorption materials can slow down the lowering rate of the fluoride removal effect, and then the adaptability of pH value can be enhanced. The fluoride removal rate is decreased along with the increases of the ion concentrations of HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} etc. in the solution. When the initial fluoride concentration

收稿日期: 2016-11-23

基金项目: 重大水专项“农村饮用水安全保障技术标准化研究及规模化应用示范”(2015ZX07402003)

作者简介: 李连香(1986—), 女, 工程师, 博士, 从事农村饮水安全相关研究。E-mail: Lianxiang.0810@163.com

is 5.00 mg/L, the amorphous aluminum hydroxide adsorbent can be reused for five cycles. Therefore, the improvement of the preparing process of the aluminum adsorption material can significantly enhance the adsorption performance and the adaptability of high-fluorine groundwater, which is an important tendency for the development and improvement of the adsorption materials concerned.

Keywords: amorphous aluminum hydroxide; pH value; fluoride concentration; adsorption; fluoride removal rate; high-fluorine groundwater; drinking water safety

0 引言

天然高氟地下水被予以适宜的降氟措施方能饮用。吸附法除氟技术依然是当前研究和应用的重点。目前文献报道中的吸附材料多以锆、铈等贵重材料制成^[1-2], 价格高难以推广。铝系吸附材料从最初的活性氧化铝, 到目前铝金属氧化物纳米材料, 具有吸附容量高、制备方法简单等优点而被广泛认可。但在实际应用中, 以研究历史最长的活性氧化铝为代表的铝系吸附材料, 在天然高氟地下水条件下, 其除氟效果往往因高氟地下水水化学性质的影响而大大降低, 其中影响较大的水质参数是高氟地下水的 pH 值以及总碱度等因素^[3-5]。

研究表明通过控制氧化铝制备过程中的温度、pH 值等因素可获得不同形态的铝氧化物, 并且铝氧化物具有不同的比表面积和吸附性能^[6-7]。结合目前吸附法除氟技术所面临的应用难点, 克服以 pH 值及总碱度等为代表的水化学性质对吸附材料的挑战, 以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 通过控制吸附材料制备过程中反应 pH 值使得吸附材料表面呈现酸性团, 制备铝型吸附材料并开展相应的吸附性能试验研究。

1 材料与方法

1.1 主要材料

主要化学试剂有氟化钠(NaF)、氯化钠(NaCl)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、硝酸钠(NaNO_3)、十八水硫酸铝 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$]、碳酸氢钠(NaHCO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、硫酸钠(Na_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl, 36%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。所用试剂均为分析纯试剂, 购置于中国医药集团化学试剂有限公司和北京化工厂。

1.2 主要仪器

试验中所采用的仪器包括意大利哈纳公司 HI 98107 型笔式酸度计、美国哈希公司 DR890 型多参数分光光度计、英国百灵达公司 7500 型百灵达水质光度计、上海沪西分析有限公司 90-1 型磁力

搅拌器、海司乐仪器有限公司 S22-2 型恒温磁力搅拌器、上海精宏实验设备有限公司 DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱、湖南湘仪实验室仪器开发有限公司 H1650-W 台式微量高速离心机、上海精密科学仪器有限公司 FA1004 型电子分析天平、江苏金坛市佳美仪器有限公司 SHA-C 型水浴恒温振荡器、日本电子株式会社 JEOL-2010 型透射电子显微镜。

1.3 吸附材料的制备及表征

以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料制备铝氧化物吸附材料。首先称取 55g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水中, 快速搅拌促使其溶解, 并置于磁力搅拌器上; 配制浓度为 100.00 g/L 的 NaOH 溶液 300 mL; 在转速为 180 rpm 条件下, 将 NaOH 溶液匀速缓慢滴入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 并实时检测溶液 pH 值, pH 值达到 5.0 ± 0.2 时, 停止滴加, 在转速为 180 rpm 条件下继续搅拌 12 h; 搅拌结束后, 静置放置 12 h 进行澄清, 然后倒入真空管中进行离心, 并采用去离子水进行清洗直至清洗液和去离子水 pH 值相同时停止清洗, 这时清洗液 pH 值约为 6.3 ± 0.2 ; 将所得产物放置于 60°C 真空干燥箱中干燥 6 h, 取出后备用。

将制备好的铝氧化物吸附材料, 取出约 1 mg 分散在无水乙醇中, 并放置于硅片和铜网上, 采用场发射扫描电镜(SEM)观察吸附材料的形貌和结构。

1.4 吸附性能试验方法

1.4.1 吸附等温线试验

将氟浓度依次设置为 5.00、10.00、20.00、40.00、60.00、100.00 mg/L, 用稀 HCl 或稀 NaOH 调节 pH 值为 7.0 ± 0.1 , 吸附剂浓度为 1.00 g/L, 温度为 25°C , 转速为 150 r/min, 恒温振荡 24 h, 测试平衡氟浓度。吸附量 Q_e ^[8] 为

$$Q_e = \frac{W_e}{W} = \frac{V(C_s - C_e)}{W} \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附剂吸附量(mg/g); W_e 为总吸附量(mg); W 为吸附材料质量(g); V 为试验溶液体积(L); C_s 为初始浓度(mg/L); C_e 为平衡浓度(mg/L)。

针对吸附等温线试验结果,采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合^[8]

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (2)$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k \quad (3)$$

式中, K_L 为 Langmuir 吸附系数(L/mg); C_e 为平衡氟浓度(mg/L); Q_e 为平衡吸附容量(mg/g); Q_m 为最大吸附容量(mg/g); k 为 Freundlich 常数; n 为吸附常数,通常反映吸附材料的吸附强度。

1.4.2 吸附动力学试验

氟浓度为 5.00 mg/L, 吸附剂浓度为 1.00 g/L, 室温、磁力搅拌条件下, 分别在不同时间间隔取样测试氟化物浓度。试验结果采用动力学模型方程进行模拟

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

式中, Q_e 为平衡吸附容量(mg/g); Q_t 为 t 时刻瞬时吸附容量(mg/g); k_2 为吸附速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$]。

1.4.3 pH 值适应性试验

针对不同 pH 值条件下的吸附试验, 初始氟浓度设置为 5.00、10.00、50.00 mg/L, 用稀 HCl 或稀 NaOH 调节 pH 值为 3.0 ± 0.1 、 4.0 ± 0.1 、 5.0 ± 0.1 、 6.0 ± 0.1 、 7.0 ± 0.1 、 8.0 ± 0.1 、 9.0 ± 0.1 、 10.0 ± 0.1 、 11.0 ± 0.1 , 吸附剂浓度为 1.00 g/L, 温度为 25 °C, 转速为 150 rpm, 恒温振荡 24 h, 测定剩余氟浓度, 并计算氟的去除率

$$\text{氟去除率} = \frac{C_s - C_e}{C_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中, C_s 为氟离子的初始浓度(mg/L); C_e 为氟离子的平衡浓度(mg/L)。

1.4.4 竞争离子试验

初始氟浓度为 10 mg/L, 为增强竞争离子对吸附材料除氟效果影响的差异性, 针对竞争离子如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 等将离子浓度设置为 0.0、0.1、1.0、10.0 mmol/L, 分别采用 NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaH_2PO_4 等配制, 吸附剂浓度为 1.00 g/L, 温度为 25 °C, 转速为 150 rpm, 恒温振荡 24 h, 完成后测定平衡氟浓度, 并计算氟的去除率。

1.4.5 可重复利用性能试验

初始氟浓度为 5.00 mg/L 和 12.00 mg/L, pH 值为 7.0 ± 0.1 , 吸附剂浓度为 1.00 g/L, 温度为 25

°C, 转速为 150 rpm, 恒温振荡 24 h, 测定平衡氟浓度并计算氟去除率。将吸附材料取出进行再生, 浸泡溶液采用浓度为 1% 的 NaOH, 浸泡时间为 6 h, 浸泡结束后清洗、烘干并继续开展下一周期试验, 重复吸附—再生—再吸附过程 5~6 次。

1.4.6 吸附机理试验

相同试验条件下, 初始氟浓度为 1.50、2.00、2.50、3.50、4.50 mg/L, pH 值为 7.0 ± 0.1 , 吸附剂浓度为 1.00 g/L, 温度为 25 °C, 转速为 150 rpm, 恒温振荡 24 h, 试验结束后测定剩余氟浓度、平衡 pH 值、硫酸根浓度。

1.5 测试方法

水质参数测试按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006) 进行^[9]。使用哈纳 HI98107 笔式酸度计测定 pH 值。使用 Palintest 7500 型多参数分光光度计测定 SO_4^{2-} 等水质参数; 使用哈希 DR890 型多参数分光光度计测定 F^- 。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料的表征

采用场发射扫描电镜(SEM)观察铝型吸附材料的形貌和结构。通过 1~2 μm 尺度观察可知铝型吸附材料呈现不规则、无定形的片状, 片状结构通常是几十微米, 表面比较粗糙, 结合相关国内外文献研究结果, 将铝型吸附材料命名为无定形氢氧化铝吸附材料。

2.2 吸附等温线

无定形氢氧化铝的吸附等温线试验结果及模型拟合结果如图 1 所示和表 1 所列。

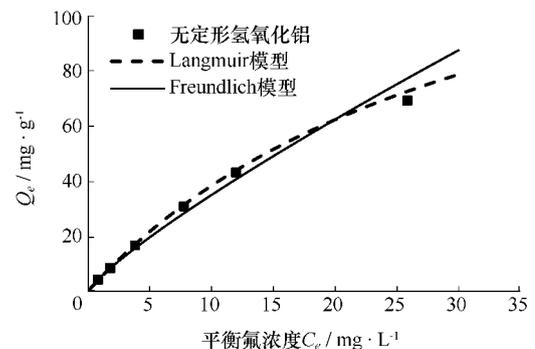


图 1 吸附等温线及模型拟合结果

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合结果

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$K_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$Q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	n	k	R^2
无定形氢氧化铝	0.03	166.67	0.994	1.196	5.099	0.994

由图 1 和表 1 可知,无定形氢氧化铝的吸附等温线同时符合 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型,其拟合系数均为 0.994,表明无定形氢氧化铝的吸附过程以单分子化学吸附为主;通过模型计算,在 pH 值为 7.0 ± 0.1 时,无定形氢氧化铝的 Langmuir 最大吸附容量为 166.67 mg/g 。此外, Freundlich 吸附等温线模型的吸附常数 n 大于 1.0 的情况下,吸附剂吸附性能较好,吸附材料与氟离子之间具有相对较强的亲和力,属于优惠型吸附^[10-11]。通过表 1 中模拟数据 n 值可知,所制备的无定形氢氧化铝吸附材料与氟离子之间均具有较强的亲和力,属于优惠型吸附。

2.3 吸附动力学

动力学性能是表征吸附能力的重要参数之一,试验结果采用动力学模型进行拟合,结果如图 2 所示。

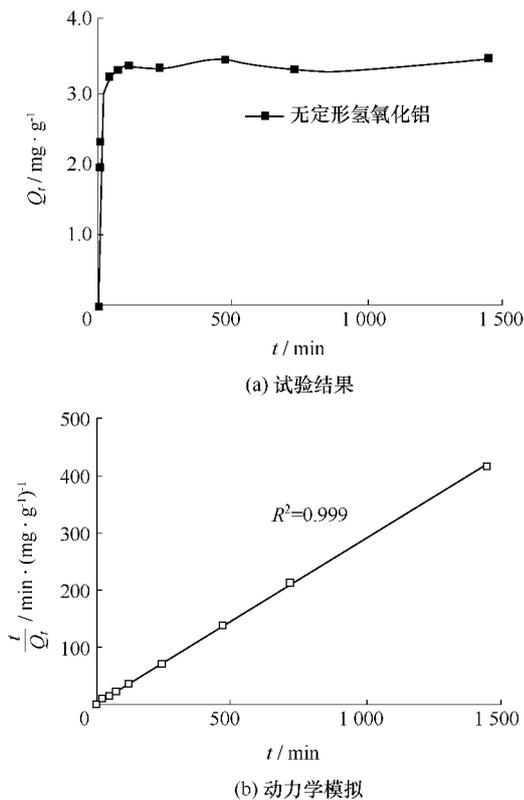


图 2 吸附动力学以及模型拟合结果

由图 2 可知,无定形氢氧化铝起始阶段反应速率较快,达到平衡时吸附容量为 3.46 mg/g ,在 60 min 左右时达到吸附平衡。拟合结果表明无定形氢氧化铝的吸附动力学曲线符合二级动力学模型,相关系数为 0.999,具有良好的吸附动力学性能。

2.4 pH 值适应性

pH 值对吸附材料的实际应用起着决定性的作用。

针对不同 pH 值条件下的吸附试验结果如图 3 所示。

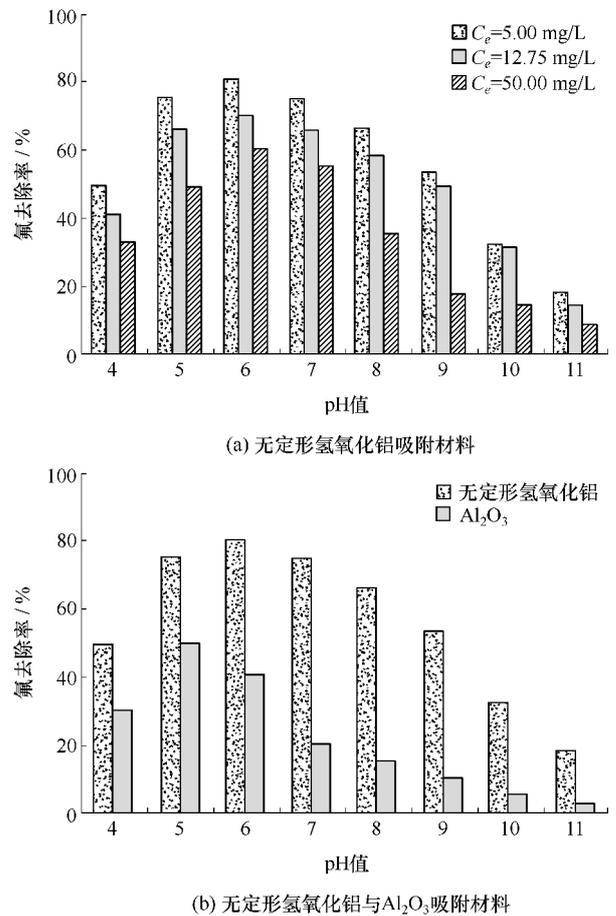


图 3 适宜 pH 值试验

由图 3(a) 可见,无定形氢氧化铝的除氟效果在 pH 值为 6.0 左右达到最佳,无论 pH 值降低或升高,无定形氢氧化铝的除氟效果呈现下降趋势。值得注意的是,在初始氟浓度为 5.00 mg/L 和 12.75 mg/L 时,无定形氢氧化铝吸附材料的氟去除率在 pH 值为 5.0 ~ 8.0 范围内均相差不大,最高氟去除率与最低氟去除率之间差值在 10% 范围内。但初始氟浓度为 50.00 mg/L 时,除氟效果受 pH 值影响显著,特别当 pH 值大于 8.0 时,除氟效果较差。为了进一步了解无定形氢氧化铝吸附材料与商用 Al_2O_3 在除氟过程中受 pH 值影响程度的区别,在同等试验条件下,补充 pH 值对 Al_2O_3 吸附材料除氟效果的影响,试验结果如图 3(b) 所示。

由图 3(b) 可知,在初始氟化物浓度为 5.00 mg/L 时,无定形氢氧化铝吸附材料和 Al_2O_3 吸附材料均在 pH 值为 6.0 左右时达到最佳除氟效果,随着 pH 值降低或升高,吸附效果均下降。但对比可知,pH 值对无定形氢氧化铝吸附材料除氟效果的影响远小于

Al_2O_3 吸附材料, 特别在 pH 值为 7.0 ~ 9.0 时, Al_2O_3 吸附材料的除氟效果迅速下降, 而无定形氢氧化铝吸附材料除氟效果下降速度相对较缓。因此, 新制备的无定形氢氧化铝吸附材料在 pH 值为 7.0 ~ 9.0 时, 可以减缓除氟效果下降速率, 增强了适应地下水 pH 值的能力。

2.5 竞争离子

为综合考量吸附材料的吸附性能, 针对除氟过程的竞争离子主要设置为 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 等。试验结果如图 4 所示。

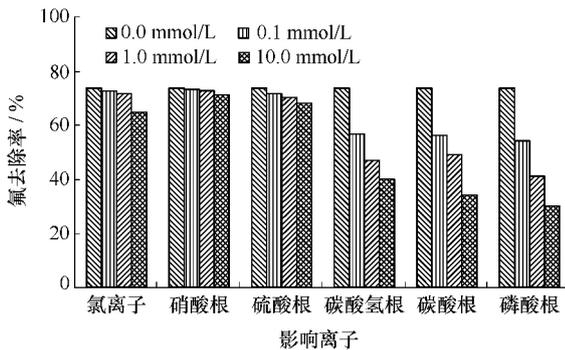


图4 竞争离子试验结果

图4描述了当氟与竞争离子共存时, 竞争离子对无定形氢氧化铝除氟效果的影响。可以清晰地看出, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子对无定形氢氧化铝的除氟效果影响较小, 当 Cl^- 浓度含量升高至 10.0 mmol/L 时, 对无定形氢氧化铝的除氟效果有影响。此外, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子对无定形氢氧化铝除氟效果影响显著, 随着 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子浓度的升高, 无定形氢氧化铝吸附材料的氟去除率显著下降, 特别当 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度升高到 10.0 mmol/L 时, 对 F^- 产生显著的竞争吸附, 氟去除率降至 40% 以下。

2.6 可重复利用性能

可重复利用性能对于吸附材料的实际应用起着决定性的作用。试验结果如图 5 所示。

图 5 表明, 在初始氟浓度为 5.00 mg/L 时, 无定形氢氧化铝的氟去除率随着再生周期增多而下降。经过 5 个吸附—再生周期的运行, 无定形氢氧化铝吸附材料氟去除率从首次吸附的 79% 下降到第 2 个周期的 68.4%, 至第 5 个周期时下降为 30%。当初始氟化物浓度升高到 12.00 mg/L 时, 无定形氢氧化铝吸附材料的氟去除率随着再生周期增多而下降的趋势与初始氟浓度为 5.00 mg/L 时是一致的, 但下降速率较快。经过 5 个吸附—再生周期的运行, 无定形氢氧化铝吸附材料氟去除率从首次吸附的 74.4% 下降到第 2

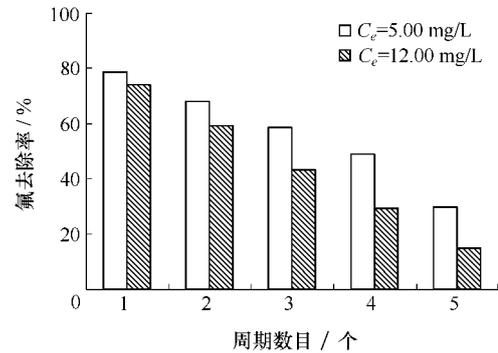


图5 可重复利用性能试验结果

个周期的 59.5%, 至第 5 个周期时下降至不足 20%。因此, 针对无定形氢氧化铝吸附材料而言, 运行至第 5 个周期时, 除氟效果差。可见吸附材料可重复利用性能是限制实际应用的关键因素之一, 这与研究者邬晓梅^[12]的调研结果是一致的。

2.7 吸附机理

实际配制过程中氟化物浓度分别为 1.40、2.00、2.67、3.73、4.32 mg/L, 试验结果如图 6 所示。

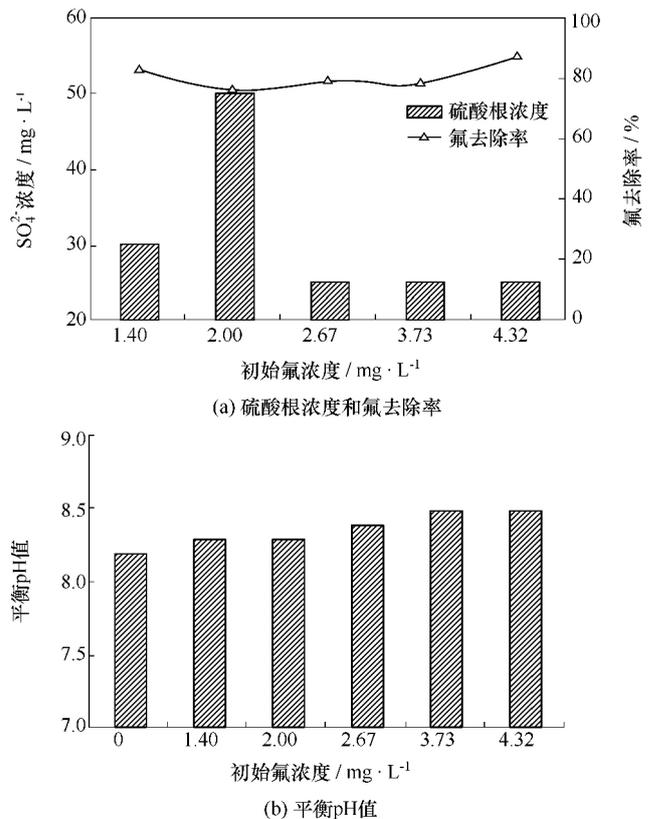


图6 无定形氢氧化铝吸附机理试验结果

由图 6(a) 可知, 在初始氟浓度为 1.40 ~ 4.32 mg/L 时, 无定形氢氧化铝的氟去除率差异不显著。通过检测吸附平衡后溶液中硫酸根浓度, 发现溶液中

存在硫酸根,浓度为 20.00 ~ 50.00 mg/L,这表明无定形氢氧化铝在吸附氟的同时,材料本身释放 SO_4^{2-} 。值得一提的是,在初始氟浓度为 2.00 mg/L 时,溶液中 SO_4^{2-} 浓度达到 50.00 mg/L,而随着溶液初始氟浓度增加,平衡溶液中 SO_4^{2-} 浓度趋于稳定,在 25.00 mg/L 左右。这表明所制备的无定形氢氧化铝遇到一定初始氟浓度的溶液后主要存在两个反应(不分先后),一个是吸附 F^- 的过程,另外一个则是释放 SO_4^{2-} 的过程。其中吸附氟的过程主要是无定形氢氧化铝或者残留的原材料 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 F^- 的离子交换吸附作用,主要表现为 $\text{Al}-\text{OH} \rightarrow \text{Al}-\text{F}$ 或 $\text{Al}-\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}-2\text{F}$; 而释放 SO_4^{2-} 的过程主要是吸附材料本身释放为主,离子交换过程也会产生微量的 SO_4^{2-} 。值得一提的是,当溶液中硫酸根浓度为 20.00 ~ 50.00 mg/L 时,对吸附材料的氟去除率影响不大。

通过检测平衡溶液的 pH 值[见图 6(b)],随着初始氟浓度的升高,吸附平衡溶液中 pH 值会略微上升。由于无定形氢氧化铝在制备过程中的 pH 值为弱酸性,因此吸附材料溶于去离子水后 pH 值约为 6.0,但随着吸附氟过程的进行,溶液平衡 pH 值升高,表明在吸附过程存在离子交换吸附作用,特别是 $\text{Al}-\text{OH} \rightarrow \text{Al}-\text{F}$; 此外,在初始氟浓度低时,溶液中 SO_4^{2-} 浓度会升高,表明同时也存在 $\text{Al}-\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}-2\text{F}$ 的离子交换过程,但随着初始氟浓度的升高,溶液中 SO_4^{2-} 浓度趋于稳定,表明吸附过程以 $\text{Al}-\text{OH} \rightarrow \text{Al}-\text{F}$ 为主,试验结果与研究者 GONG 等^[6]的研究结果基本一致。

3 结 论

结合目前吸附法除氟技术适宜于偏酸性环境的应用难点,通过控制制备过程中反应 pH 值使无定形氢氧化铝吸附材料表面呈现酸性团。无定形氢氧化铝对氟离子的吸附属于优惠型吸附,Langmuir 最大吸附容量为 166.67 mg/g,具有良好的吸附动力学性能。与传统 Al_2O_3 吸附材料相比,在 pH 值为 7.0 ~ 9.0 时,无定形氢氧化铝可减缓除氟效果下降速率,增强了适应地下水 pH 值的能力。无定形氢氧化铝的氟去除率会随着溶液中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子浓度升高而降低。在初始氟浓度为 5.00 mg/L 时,无定形氢氧化铝吸附材料可重复利用 5 个周期。无定形氢氧化铝吸附氟的过程主要体现为 $\text{Al}-\text{OH} \rightarrow \text{Al}-\text{F}$ 以及 $\text{Al}-\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}-2\text{F}$ 。

在实验室制备的无定形氢氧化铝具有良好的吸附

性能,吸附容量高,具有一定的可重复利用性能,提高了适应地下水 pH 值的能力。针对铝型吸附材料而言,通过改进制备方法,控制制备过程中温度、pH 值等多个因素,提高铝型吸附材料的除氟性能和适应高氟地下水的的能力,这将是开展吸附材料研究和改进的重要方向。

参考文献:

- [1] ZHANG T, LI Q, LIU Y, et al. Equilibrium and kinetics studies of fluoride ions adsorption on $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites pretreated with non-thermal plasma[J]. Chemical engineering journal, 2011, 168(2): 665-671.
- [2] WANG J, XU W, CHEN L, et al. Excellent fluoride removal performance by $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ nanocages in water environment[J]. Chemical engineering journal, 2013, 231(17): 198-205.
- [3] 傅玉治. 饮水除氟技术国内外研究进展[J]. 中国地方病学杂志, 1989, 8(1): 46-49.
- [4] 李连香. 单元式吸附法除氟设备研制[D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2011.
- [5] 李连香. 多孔铅镁氧化物除氟效果对水化学性质的响应机制及适应性[D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2015.
- [6] GONG W X, QU J H, LIU R P, et al. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas [J]. Chemical engineering journal, 2012, 189-190: 126-133.
- [7] DU X, WANG Y, SU X, et al. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide [J]. Powder technology, 2009, 192(1): 40-46.
- [8] 胡小玲, 管萍. 化学分离原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [9] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法: GB/T 5750—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [10] 茹春云. 典型阴离子在纳米铁表面的竞争吸附模型研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [11] CAI P, ZHENG H, WANG C, et al. Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 213(3): 100-108.
- [12] 郭晓梅, 李连香, 程先军, 等. 活化沸石除氟工程调查与分析[C]// 中国农业工程学会农业水土工程专业委员会. 现代节水高效农业与生态灌区建设. 昆明: 云南大学出版社, 2010.

(责任编辑 陈海燕)

