



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020 年热点论文

《煤炭学报》2021 年第 1 期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

蛇纹石负载羟基磷灰石对矿区地下水中氟、铁和锰的动态吸附性能

李喜林¹, 于晓婉¹, 李磊², 王来贵³, 刘思源¹

(1. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 中煤科工能源科技发展有限公司, 北京 100013; 3. 辽宁工程技术大学 力学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:针对矿区地下水中氟、铁、锰污染超标问题,利用湿法化学共沉淀法制备蛇纹石负载羟基磷灰石(Srp/HAP)复合吸附剂,通过动态吸附试验,研究 Srp/HAP 对 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的同步吸附性能,考察吸附床高度、流速及进水质量浓度对穿透过程的影响。采用 Adams-Bohart, Thomas 模型拟合和 SEM, EDS, XRD, BET, FT-IR 等微观表征,分析 Srp/HAP 对 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的吸附机理。结果表明,制备的 Srp/HAP 复合吸附剂颗粒紧实,既有 Srp 表面的片状卷曲结构,又解决了 HAP 表面团聚问题,负载后颗粒的比表面积、孔容均有明显增加,具有较好的表面孔隙结构,有利于氟、铁、锰的同步吸附去除。吸附柱吸附总量随床柱传质区高度的增加和 3 种离子初始质量浓度的升高而增加;在进水流速为 4 mL/min 时动态柱对离子的动态吸附容量最高,流速过大和过小都不利于复合吸附剂的动态吸附;在吸附剂填充高度 15 cm,进水流速为 4 mL/min 时,动态柱对初始质量浓度分别为 5, 20 和 5 mg/L 的 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的最大动态吸附容量分别为 1.567, 7.008 和 1.615 mg/g。采用 Thomas 模型能较好描述 Srp/HAP 对 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的吸附动力学特征。微观分析表明,吸附过程既有表面物理吸附,也有化学吸附,化学吸附主要表现为离子交换和表面络合作用。 F^- 部分取代 HAP 中的 OH^- , Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 则取代 Srp 中的 Mg^{2+} ,使得 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 在复合颗粒表面的赋存状态主要以 $Fe_3Si_2(OH)_4O_5$, $Mn_3Si_2(OH)_4O_5$, $Ca_5(PO_4)_3F$ 化合物存在,另外 HAP 晶体表面的 PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 也可能发生络合作用。蛇纹石负载羟基磷灰石复合颗粒可作为矿区处理含氟、铁、锰离子地下水的优良吸附剂。

关键词:氟;铁;锰;蛇纹石;羟基磷灰石;动态吸附;Thomas 模型

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2021)03-1056-11

Dynamic adsorption of fluoride, iron and manganese in underground water of mining area by Srp/HAP

LI Xilin¹, YU Xiaowan¹, LI Lei², WANG Laigui³, LIU Siyuan¹

(1. School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. CCTEG Energy Technology Development Co., Ltd., Beijing 100013, China; 3. School of Mechanics & Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: To address the problem of excessive fluorine, iron, and manganese pollution associated with groundwater in

收稿日期:2020-09-24 修回日期:2020-12-23 责任编辑:韩晋平 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2020.1555

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFC1503100);辽宁省百千万人才工程资助项目(2018C01);辽宁省自然科学基金指导计划资助项目(2019-ZD-0037)

作者简介:李喜林(1979—),男,河北承德人,副教授,博士。Tel:0418-5110079, E-mail:leexilin501@163.com

引用格式:李喜林,于晓婉,李磊,等.蛇纹石负载羟基磷灰石对矿区地下水中氟、铁和锰的动态吸附性能[J].煤炭学报,2021,46(3):1056-1066.

LI Xilin, YU Xiaowan, LI Lei, et al. Dynamic adsorption of fluoride, iron and manganese in underground water of mining area by Srp/HAP[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 1056-1066.



移动阅读

mining areas, a composite adsorbent of serpentine-loaded hydroxyapatite (Srp/HAP) was prepared using a wet chemical co-precipitation method, and the synchronous adsorption performance of Srp/HAP on F^- , Fe^{2+} , and Mn^{2+} was investigated using dynamic adsorption tests to examine the effects of adsorption bed height, flow rate, and inlet water concentration on the penetration process. Adams-Bohart and Thomas model fitting and microscopic characterization by SEM, EDS, XRD, BET, and FT-IR were used to analyze the adsorption mechanism of Srp/HAP on F^- , Fe^{2+} , and Mn^{2+} . The results show that the prepared Srp/HAP composite adsorbent particles are compact, which not only has a sheet-like curled structure on the surface of Srp, but also solves the problem of agglomeration on the surface of HAP. After loading, the specific surface area and pore volume of the particles are significantly increased, and they have a better surface. The pore structure facilitates the simultaneous adsorption and removal of fluorine, iron and manganese. The total adsorption volume of the adsorption column increases with the increase in the height of the bed column's mass transfer zone and the initial concentration of the three ions. The dynamic column has the highest dynamic adsorption capacity for the ions at a feed water flow rate of 4 ml/min. Additionally, the large and small flow rates are not conducive to the dynamic adsorption of the composite adsorbent. When the adsorbent filling height is 15 cm and the inlet water flow rate is 4 mL/min, the dynamic column has the maximum dynamic adsorption capacity of F^- , Fe^{2+} and Mn^{2+} with initial concentrations of 5, 20, and 5 mg/L are respectively 1.567, 7.008 and 1.615 mg/g. The adsorption kinetic characteristics of F^- , Fe^{2+} and Mn^{2+} by Srp/HAP can be better described by the Thomas model. Microscopic analysis shows that the adsorption process includes surface physical adsorption and chemical adsorption, and chemical adsorption is mainly manifested by ion exchange and surface complexation. F^- partly replaces OH^- in HAP, Fe^{2+} and Mn^{2+} replace Mg^{2+} in Srp, so that F^- , Fe^{2+} and Mn^{2+} are mainly present on the surface of composite particles as $Fe_3Si_2(OH)_4O_5$, $Mn_3Si_2(OH)_4O_5$, $Ca_5(PO_4)_3F$ compounds exist, and PO_4^{3-} on the surface of HAP crystals may also complex with Fe^{2+} and Mn^{2+} . The serpentine-loaded hydroxyapatite composite particles can be used as excellent adsorbents for the treatment of groundwater containing fluorine, iron, and manganese ions in mining areas.

Key words: fluorine; iron; manganese; serpentine; hydroxyapatite; dynamic adsorption; Thomas model

在复杂的地球化学、水岩作用及人类环境破坏影响下,中国、印度、非洲、拉美、欧洲、美国、中东等许多国家和地区同时存在地下水氟、铁、锰超标问题^[1-2]。我国的东北地区、陕西、内蒙古中北部及山东西北部地区等以地下水为饮用水源的诸多矿区和农村超过1亿人受氟、铁、锰同时超标的危害^[3-4]。氟、铁、锰均是人体必需的微量元素,但过量的氟在人体中蓄积易引发氟骨病并破坏人体泌尿及内分泌系统,过量的铁在人体中积累会损伤脏器,过量的锰会影响人体的中枢神经系统和呼吸系统^[5-7]。若长期以高氟高铁锰地下水为饮用水供水水源,将会严重影响人的身体健康,对人体造成不可逆转的伤害^[8]。

国内外对单独除氟和去铁锰的研究较多^[9-11],然而,3种离子共存时同步去除研究较少,有必要将地下水除氟和去铁锰结合起来处理^[12]。相比地下水中其他污染物处理方法,吸附法具有成本低、环境友好的优点,成为除氟去铁锰的热点,而如何选取或制备同步除氟去铁锰的吸附材料是研究和应用的关键^[13-14]。研究表明,天然或合成的羟基磷灰石(HAP)含有独特的晶系结构,具有高吸附能力、低价格、低水溶性和氧化还原条件下的高稳定性,

是处理含氟和重金属水体的最有前途的矿物材料^[15]。但HAP存在增加水浊度、易团聚的问题^[16]。近年来,国内外大量学者开展了对HAP改性及负载的研究,并在污染治理应用中进行了积极的探索^[17]。SUNDARAM等^[18]制备了纳米羟基磷灰石/壳聚糖(n-HAPC)复合材料,其脱氟能力比天然HAP提升了17%;张连科等^[19]将纳米羟基磷灰石(nHAP)负载在玉米秸秆制备的生物炭(BC)上,形成nHAP/BC复合材料,不仅实现了玉米秸秆的废弃资源利用,而且有效分散了nHAP颗粒,实现了对工业废水中铅离子的良好吸附。蛇纹石(Srp)价格低廉、吸附性能强,内部细密的纤维状结构使其成为一种优良的载体,除对氟离子有较强吸附性外,热活化后的活性基团还可吸附金属离子^[20-21]。

基于此,笔者充分运用Srp和HAP各自优势,在前期研究基础上,制备了一种成本低廉、吸附效果好的Srp/HAP新型复合吸附材料,通过室内动态试验,研究了复合颗粒对 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 同步吸附效果,以期作为Srp/HAP复合吸附剂在地下水源饮用水处理和矿区地下水污染修复方面的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 模拟试验水质

根据前期 13 个地下水监测井近 5 a 监测结果显示,阜新矿区 F^- 质量浓度一般在 1.5 ~ 5.0 mg/L, Fe^{2+} 质量浓度多在 3.5 ~ 15.5 mg/L, 个别超过 20 mg/L, Mn^{2+} 质量浓度为 0.9 ~ 4.8 mg/L, pH 为 6.2 ~ 7.0。《生活饮用水卫生标准(GB5749—2006)》中氟、铁、锰质量浓度限值分别为 1.0, 0.3 和 0.1 mg/L, 可见, 阜新矿区地下水水质属于典型的高氟高铁锰地下水。考虑实际地下水的波动性和复杂性, 模拟阜新矿区地下水水质配置实验水样。水样 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 质量浓度分别为 5, 20 和 5 mg/L, 调节 pH 为 6.5。 F^- 采用 PF-2-01 型氟离子选择电极测定, Fe^{2+} , Mn^{2+} 采用 Z-2000 型原子吸收分光光度计测定, pH 值用 PHS-3C 型精密 pH 计测定。

1.2 材料的制备及表征

蛇纹石取自辽宁省营口市大石桥后仙峪硼矿区。蛇纹石负载羟基磷灰石采用湿法化学共沉淀法制备: 按固液比为 20% 将蛇纹石(120 目)均匀分散在硝酸钙溶液(0.5 mol/L)中, 搅拌 6 h 后将 1 mol/L 磷酸溶液(控制 Ca/P 物质的量比为 1.67)缓慢滴入其中, 搅拌至溶液形成凝胶状物质, 陈化 20 h(为了蛇纹石有效释放碱度以减少氨水用量)后滴加氨水调节 pH 至 11, 再陈化 24 h, 抽滤后滤饼在烘箱中 90 °C 烘干 72 h 成干凝胶, 再在 400 °C 马弗炉中煅烧 60 min 后研磨过 120 目筛, 加入 80 °C、2% 糊化的醚化淀粉制成 3 ~ 5 mm 颗粒, 经 180 °C 下煅烧 90 min 后制备成复合颗粒吸附剂。

SEM 采用日本电子 JSM-7 500F 型扫描电子显微镜, 材料表面形态变化、粒径和团聚情况分析; EDS 采用 FYFS-2002E 型能谱仪, 材料的元素及含量分析; XRD 采用岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪, 样品物相分析; BET 采用康塔 Atuosorb-iQ 型比表面与孔隙度分析仪, N_2 吸附-脱附法测试吸附材料比表面积与孔径; FT-IR 采用 IRPrestige-21 傅里叶变换红外光谱仪, 吸附材料分子结构、化学键及官能团变化表征。

1.3 动态吸附试验装置

实验在恒温恒湿实验室内开展, 室内温度(20 ± 1) °C, 相对湿度 50% ± 3%。实验时, 首先在内径 5 cm、长 50 cm 的 3 个玻璃柱内放置一定高度的复合颗粒, 并在柱的上端和下端分别添加 5 cm 白色砾石和 2 cm 过滤棉作为保护层。装置进出水方式为下进

上出, 利用 BT50S 型蠕动泵进行水样提升, 通过 LZB-6 型玻璃转子流量计进行流量控制。为了使 Fe^{2+} 不被氧化, 可采用吸附柱充入液氮或去离子水排除空气法^[22]。本实验采用去离子水排除空气法, 实验前用蠕动泵由下至上缓慢注入去离子水排除柱中空气, 实验过程中, 水样充满复合吸附剂空隙, 保持砾石层上 3 cm 液面高度, 并按照设置好的取样时间在取样口定期取样, 测定原水及出水 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 质量浓度, 研究不同柱高、进水流速及进水质量浓度对吸附过程的影响。柱高、进水流速依据前期单因素实验确定的吸附剂最佳投加量、反应时间和柱长、柱径等因素综合确定, 梯度结合实际工程在中间值两侧适度外延获得; 进水浓度考虑阜新矿区实际, 最大值参考国内高氟高铁锰地区水质最大质量浓度确定^[23]。吸附试验装置如图 1 所示。

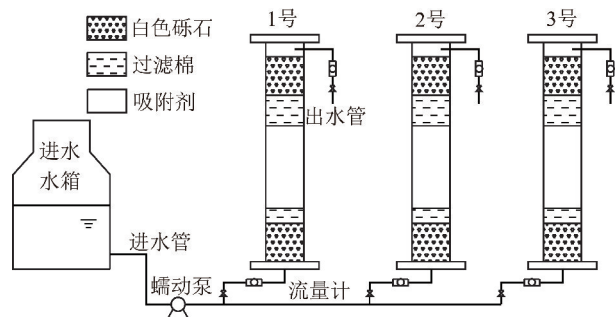


图 1 动态吸附装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of dynamic adsorption device

1.4 试验数据分析

穿透曲线以污染物出水质量浓度 C_t 与进水质量浓度 C_0 之比随运行时间 t 变化绘制。污染物出水质量浓度为进水质量浓度的 5% ($C_t/C_0 = 0.05$) 设定为穿透点, 污染物出水质量浓度为进水质量浓度的 95% ($C_t/C_0 = 0.95$) 设定为耗竭点, 2 者对应时间分别为穿透时间(t_b)和耗竭时间(t_e)。按式(1)计算动态柱吸附的离子总量(q_{total}), 按式(2)计算吸附容量 q_e ^[24] 为

$$q_{total} = \frac{Q}{1\ 000} \int_0^t (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (2)$$

式中, Q 为进水体积流速, mL/min; m 为复合吸附剂质量, g。

1.5 穿透曲线模型拟合

选取 Adams-Bohart 模型和 Thomas 模型来模拟 Srp/HAP 复合颗粒对 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的动态吸附过程^[25]。

Adams-Bohart 模型是 ADAMS 和 BOHART 在 1920 年基于表面反应理论建立的,模型假定平衡不是瞬时的。该模型经常用于描述穿透曲线初始部分的实验数据,重点是传质速率常数 k_{AB} 和离子吸附饱和和质量浓度 N_0 等特征参数的评估。其方程表达式为

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\left(\frac{H}{W}\right) \quad (3)$$

式中, k_{AB} 为 Adams-Bohart 传质速率常数, $L/(mg \cdot min)$; N_0 为离子吸附饱和和质量浓度, mg/L ; H 为吸附柱高度, cm ; W 为溶液流动速率, cm/min 。

Thomas 模型被广泛用于分析在不同床深、流速和初始质量浓度下床柱的吸附性能,模型假定吸附过程遵循 Langmuir 吸附-解吸动力学,没有轴向扩散。其方程表达式:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0m_1}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (4)$$

式中, k_{Th} 为托马斯传质速率常数, $mL/(min \cdot mg)$; q_0 为吸附剂最大吸附容量, mg/g ; m_1 为动态柱内装填复合吸附剂的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 动态吸附影响因素分析

2.1.1 吸附柱高度对穿透曲线的影响

图 2 显示了进水初始质量浓度分别为 5, 20 和 5 mg/L 的 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 在流速 4.0 mL/min , 吸附柱高度 9 cm (150 g), 15 cm (250 g) 和 21 cm (350 g) 时的吸附穿透曲线。吸附传质参数见表 1。

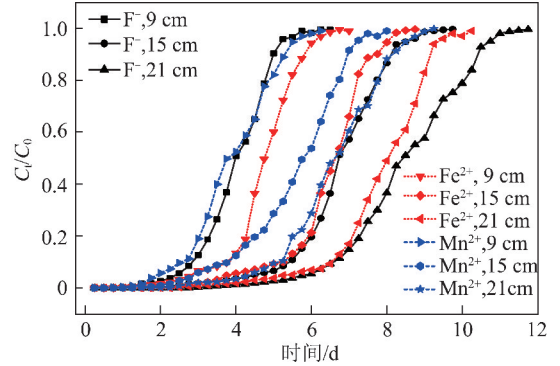


图 2 不同吸附柱高度时的穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves at different filler bed height

表 1 不同吸附柱高度时 Srp/HAP 的吸附参数

Table 1 Adsorption parameters of Srp/HAP at different filler bed height

离子	H/cm	$Q/(mL \cdot min^{-1})$	$C_0/(mg \cdot L^{-1})$	t_b/d	t_e/d	q_{total}/mg	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$
F^-	9	4	5	2.5	5.25	232.9	1.553
	15	4	5	4.5	8.75	376.5	1.506
	21	4	5	6.0	10.75	489.9	1.399
Fe^{2+}	9	4	20	3.0	6.25	1 100.8	7.339
	15	4	20	4.0	8.25	1 491.4	5.966
	21	4	20	5.5	9.50	1 817.4	5.193
Mn^{2+}	9	4	5	2.0	5.75	226.5	1.510
	15	4	5	3.0	7.25	322.5	1.290
	21	4	5	4.5	8.75	380.9	1.088

由图 2 可以看出,随着运行时间的增加,动态柱出水 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 质量浓度均逐渐增大,直至达到动态平衡;随着吸附剂填充高度(质量)的增加,各离子穿透曲线均从左向右移动,同一离子穿透点和耗竭点依次滞后,吸附平衡时间依次延长。由表 1 可知,动态柱处理试验水样中离子的吸附传质区高度(或吸附剂填充质量)与复合吸附剂吸附总量正相关。这是由于,吸附剂填充质量较少时,与试验水样接触时间较短,动态柱提前达到出水耗竭点,随着吸附剂填充高度增加,吸附剂的比表面积增大,表面活性位点增多,使得各离子到达穿透点和耗竭点的时间延长,吸附总量增加^[26]。吸附传质区高度(或吸附剂填充质量)与复合吸附剂饱和和吸附容量负相关。这是因

为水样流过复合吸附剂表面时,常常未达饱和和吸附量就已流走,吸附柱越高,未达饱和部分越大,因此会出现动态吸附容量随吸附柱高度增加而降低的现象。

2.1.2 进水流速对穿透曲线的影响

图 3 显示了进水初始质量浓度分别为 5, 20 和 5 mg/L 的 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 在进水流速分别为 2, 4 和 6 mL/min , 吸附柱高度 15 cm 时的吸附穿透曲线。吸附传质参数见表 2。

由图 3 可知,随着流速的增加,各离子穿透曲线均由右向左移动,同一离子穿透点和耗竭点依次提前,吸附平衡时间依次缩短,穿透曲线峰形变陡。这是因为随着流速增加,污染物进入吸附剂表面的传质阻力减小,水样在吸附柱内停留时间缩短,使得水样

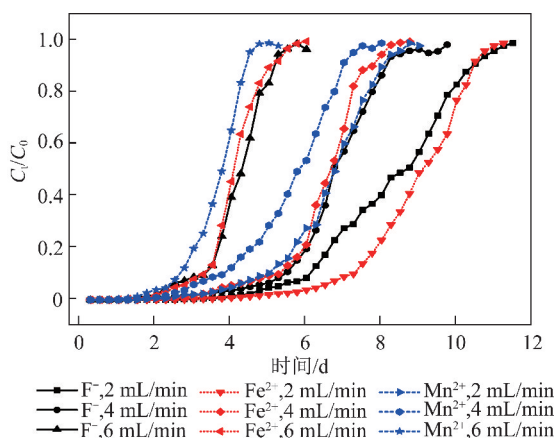


图3 不同流速时的穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves at different flow rates

表2 不同流速下 Srp/HAP 的吸附参数

Table 2 Adsorption parameters of Srp/HAP at different flow rates

离子	H/cm	Q/(mL · min ⁻¹)	C ₀ /(mg · L ⁻¹)	t _b /d	t _e /d	q _{total} /mg	q _e /(mg · g ⁻¹)
F ⁻	15	2	5	5.25	11.00	239.20	0.957
	15	4	5	4.50	8.75	391.70	1.567
	15	6	5	2.5	5.50	362.80	1.451
Fe ²⁺	15	2	20	6.50	10.75	1 025.80	4.103
	15	4	20	4.00	8.25	1 524.42	6.098
	15	6	20	2.75	5.50	1 409.90	5.640
Mn ²⁺	15	2	5	4.25	8.50	189.80	0.759
	15	4	5	3.00	7.25	325.81	1.303
	15	6	5	2.50	4.50	314.20	1.257

中各离子与吸附剂接触时间缩短,吸附效果减弱。由表2可知,在进水流速为4 mL/min时动态柱对各离子的动态吸附容量最高,进水流速过大和过小都不利于复合吸附剂的动态吸附。这是因为,在进水流速较大的情况下,水样停留时间短,吸附剂和水样接触时间缩短,不利于离子的扩散和吸附,从而对吸附物的传质效率产生负面影响;当进水流速较小时,水样停留时间较长,吸附效果相对较好,但单位时间内处理水样体积较少,在柱床内容易产生液相的纵向返混现象,且吸附剂的有效利用率较低^[27]。

2.1.3 进水质量浓度对穿透曲线的影响

图4显示了流速4.0 mL/min,吸附柱高度15 cm,每次仅改变F⁻,Fe²⁺,Mn²⁺中一种离子进水质

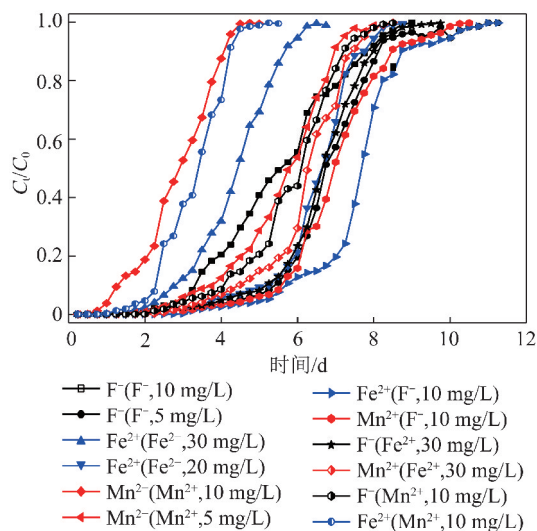


图4 不同初始质量浓度时的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves at different initial concentrations

量浓度(F⁻由5 mg/L变为10 mg/L,Fe²⁺由20 mg/L变为30 mg/L,Mn²⁺由5 mg/L变为10 mg/L)时的吸附穿透曲线。吸附传质参数见表3。为便于对比分析,将图3中F⁻,Fe²⁺,Mn²⁺进水质量浓度分别为5,

20和5 mg/L,进水流速4.0 mL/min,吸附柱高度15 cm时的吸附穿透曲线一并在图4中显示。

由图4可以看出,在增加F⁻,Fe²⁺,Mn²⁺初始质量浓度的情况下,各离子的穿透曲线从右向左移动,达到平衡时间提前。这表明较高的进水质量浓度会导致更高的传质驱动力,扩散系数或传质系数增加,吸附剂达到饱和速度更快。与F⁻,Fe²⁺,Mn²⁺进水质量浓度分别为5,20和5 mg/L,进水流速4.0 mL/min,吸附柱高度15 cm时的吸附穿透曲线对比分析可知,增大F⁻质量浓度可使Fe²⁺,Mn²⁺穿透曲线均向右移动,且2种离子吸附量均有增加,说明增大F⁻质量浓度可促进吸附剂对Fe²⁺,Mn²⁺的吸附;增大Fe²⁺,Mn²⁺的质量浓度时F⁻的穿透点和耗竭点均提前,吸附量减小,说明过多的金属离子对F⁻的吸附却产生抑制作用;增大Mn²⁺质量浓度使Fe²⁺穿透曲线前移,吸附量降低,而增大Fe²⁺质量浓度可使得Mn²⁺穿透曲线后移,吸附量增加,这是由于Mn²⁺对Fe²⁺的吸附存在竞争吸附活性位点的原因,并且Mn²⁺的竞争吸附能力强于Fe²⁺。由表3可知,随着进水质量浓度的增

表 3 不同初始质量浓度下 Srp/HAP 的吸附参数
Table 3 Adsorption parameters of Srp/HAP at different initial concentrations

离子	H/cm	$Q/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	t_b/d	t_e/d	$q_{\text{total}}/\text{mg}$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
F^-	15	4	10	3.25	8.25	637.430	2.550
	15	4	5	4.25	8.50	375.750	1.503
Fe^{2+}	15	4	30	2.50	6.25	1 535.200	6.141
	15	4	20	5.25	10.25	1 751.92	7.008
Mn^{2+}	15	4	10	1.25	4.25	33 259.00	1.330
	15	4	5	4.75	9.50	403.770	1.615

加,3 种离子的动态吸附容量都增大了,这是由于较高的进水离子质量浓度增强了克服传质势垒的驱动力^[28]。

综合表 1~3 数据可知,进水流速为 4 mL/min、吸附柱高度 15 cm 时,动态柱对初始质量浓度分别为 5,20 和 5 mg/L 的 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的最大吸附容量分

别为 1.567,7.008,1.615 mg/g。

2.2 动态吸附模型研究

分别应用 Adams-Bohart 模型和 Thomas 模型,在不同吸附剂填充高度、不同进水流速、不同初始质量浓度条件下,对 Srp/HAP 吸附复合试验水样中 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附穿透曲线进行拟合,拟合结果见表 4。

表 4 Srp/HAP 吸附 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的模型拟合参数
Table 4 Model parameters for adsorption of F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} on Srp/HAP

离子	试验参数			Adams-Bohart 模型			Thomas 模型		
	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$Q/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	H/cm	$k_{\text{AB}}/10^{-5}$	$N_0/(10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2	k_{Th}	$q_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
F^-	5	4	9	7.168	3.865	0.940	0.141	1.492	0.987
	5	4	15	6.314	2.986	0.920	0.094	1.487	0.963
	5	4	21	5.197	2.582	0.972	0.080	1.359	0.972
	5	2	15	4.747	1.926	0.907	0.074	0.942	0.984
	5	4	15	5.151	3.276	0.938	0.086	1.529	0.975
	5	6	15	8.464	3.007	0.931	0.137	1.408	0.976
	10	4	15	2.403	5.715	0.825	0.044	2.495	0.951
	5	4	15	5.748	3.243	0.893	0.103	1.493	0.956
Fe^{2+}	20	4	9	1.792	15.459	0.940	0.031	6.981	0.973
	20	4	15	1.579	11.941	0.920	0.026	5.677	0.947
	20	4	21	1.299	10.332	0.972	0.021	4.925	0.941
	20	2	15	1.359	7.903	0.974	0.020	3.912	0.965
	20	4	15	1.579	11.941	0.920	0.026	5.772	0.947
	20	6	15	2.317	11.844	0.917	0.039	5.458	0.984
	30	4	15	1.162	13.079	0.880	0.021	5.775	0.976
	20	4	15	2.029	7.015	0.827	0.043	2.977	0.947
Mn^{2+}	5	4	9	7.476	3.316	0.838	0.125	1.500	0.981
	5	4	15	5.746	2.668	0.913	0.098	1.240	0.971
	5	4	21	5.640	2.228	0.904	0.096	1.053	0.942
	5	2	15	5.439	1.544	0.964	0.087	0.736	0.967
	5	4	15	5.746	2.680	0.913	0.097	1.240	0.971
	5	6	15	10.001	2.604	0.921	0.167	1.191	0.971
	10	4	15	3.712	3.143	0.750	0.080	1.908	0.932
	5	4	15	6.413	2.871	0.892	0.114	1.339	0.922

由表 4 可以看出,对于 Adams-Bohart 模型,无论 F^- 还是 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,随着吸附柱高度的增加,传质速率常数 k_{AB} 和离子吸附饱和质量浓度 N_0 均减小;随着

F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子初始质量浓度的增加, k_{AB} 减小但 N_0 增大;随着流速增加,3 种离子传质速率常数 k_{AB} 均逐渐增大,而 N_0 先增大后减小,在流速为

4.0 mL/min 时最大。对于 Thomas 模型,无论 F^- 还是 Fe^{2+} , Mn^{2+} , 传质速率 k_{tm} 均随着床深和质量浓度的增加而减小,随流速增加而增大,而吸附剂最大吸附容量 q_0 则随着床深的增加而减小,随质量浓度增加而增大,也在流速为 4.0 mL/min 时最大,这与图 3 结果吻合。分析表明,改变吸附剂填充质量及进水流速,会影响水样在柱内的停留时间,改变各离子的质量浓度梯度,会为吸附传质过程提供更大的推动力,从而使吸附的 3 种离子更易战胜 Srp/HAP 表面的空间阻力, F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 离子与吸附位点结合机会增多, Chowdhury 用芒果干等果皮制成的颗粒活性炭吸附废水中 Mn^{2+} 也得到类似的趋势^[29]。对 Srp/HAP 动态吸附 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 过程, Thomas 模型拟合得到的相关系数 R^2 (≥ 0.922) 与 Adams-Bohart (≥ 0.75) 模型相比总体上更接近 1, 表明 Thomas 模型能更好描述 Srp/HAP 吸附 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的动力学特征。

2.3 复合材料表征

2.3.1 比表面积孔隙度分析

表 5 为 Srp, HAP 及 Srp/HAP 复合颗粒的氮气吸附-脱附孔径分布结果。Srp/HAP 制备成复合颗粒吸附剂后的比表面积达到 42.10 m^2/g , 是 HAP 比表面积的 1.9 倍, 更是 Srp 比表面积的 7.9 倍。由于吸附材料的比表面积越大, 其表面的吸附位点也越多, 因此 Srp/HAP 复合颗粒更有利于对 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 离子的吸附。

表 5 Srp, HAP 和 Srp/HAP 的 BET 分析

Table 5 BET analysis of Srp, HAP and Srp/HAP

样品	平均孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔 径/nm	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Srp/HAP	0.139 0	13.18	42.10
Srp	0.001 9	19.06	5.35
HAP	0.009 5	5.08	21.68

2.3.2 X 射线衍射分析

图 5 为 Srp/HAP 复合颗粒吸附试验水样前后的 X 射线衍射图谱。由图 5 可知, 复合颗粒主要由 HAP 的 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 和 Srp 中的 $Mg_3Si_2(OH)_4O_5$ 组成。Srp/HAP 主要有 5 个特征峰 (2θ 为 12.12° , 25.76° , 32.92° , 33.96° , 35.40°)。Srp/HAP 复合颗粒吸附试验水样后的 XRD 出现了新的特征峰, 利用 XRD 分析软件 (X' Pert HighScore Plus) 分析得出吸附后的材料形成了 $Fe_3Si_2(OH)_4O_5$, $Mn_3Si_2(OH)_4O_5$, $Ca_5(PO_4)_3F$ 化合物。试验水样中的 F^- 与 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 的 OH^- , Fe^{2+} 与 $Mg_3Si_2(OH)_4O_5$ 中的 Mg^{2+} , Mn^{2+} 与

$Mg_3Si_2(OH)_4O_5$ 中的 Mg^{2+} 分别发生离子交换反应, 形成这 3 种新化合物, 主要反应有:

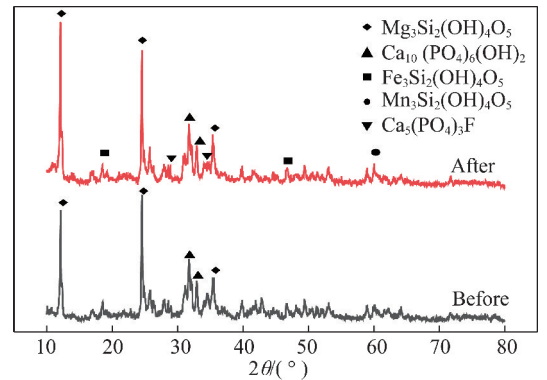
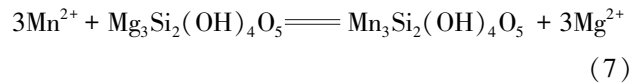
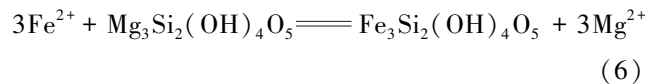
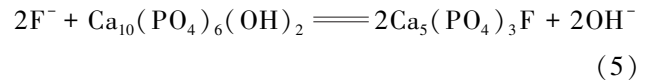


图 5 Srp/HAP 颗粒 XRD 衍射图谱

Fig. 5 Srp/HAP particle XRD diffraction pattern

2.3.3 红外光谱分析

图 6 为 Srp/HAP 颗粒吸附试验水样前后的红外光谱图。Srp/HAP 复合颗粒在波数为 449.41, 563.21, 1 058.9, 1 091.66 cm^{-1} 处出现的振动峰归属于 $O-Mg$, $P=O$, $P-O$ 和 $Si-O$ 。在 604.31 和 3 572.51 cm^{-1} 处的特征峰分别为 OH^- 的弯曲振动和伸缩振动峰。以上所有吸收峰均与文献中蛇纹石和羟基磷灰石的标准峰相吻合^[30-31]。在 1 384.8 cm^{-1} 处的吸收峰为 NO_3^- 的吸收峰, NO_3^- 的产生是由于在制备 Srp/HAP 颗粒时候加入了硝酸

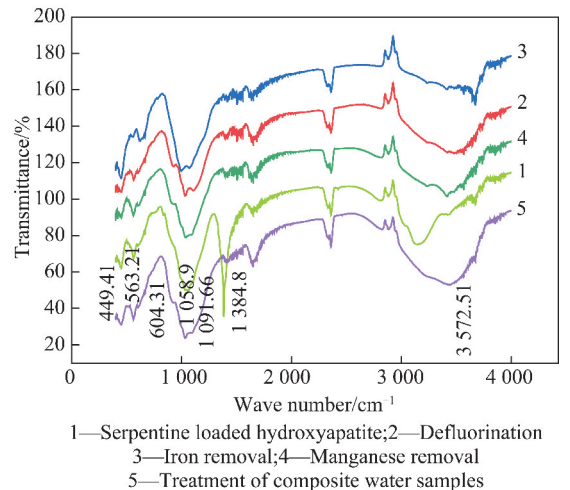


图 6 Srp/HAP 颗粒及其处理试验水样红外光谱图
Fig. 6 Infrared spectrum of Srp/HAP particles and their treatment test water samples

钙溶液,而反应后在 $1\,384.8\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰强度明显减弱,这是由于 NO_3^- 溶于废水溶液中。在 563.21 cm^{-1} 处 O—P—O 吸收峰减弱,可能是溶解所产生的 PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} , Mn^{2+} 发生了表面络合反应,生成了磷酸盐络合物,刘国等^[32]在研究羟基磷灰石/膨润土复合吸附材料吸附水中重金属离子 Cd^{2+} 时也得到了相似的结论。

2.3.4 SEM 分析

Srp, HAP, Srp/HAP 复合颗粒及 Srp/HAP 处理试验水样后结构形态如图 7 所示。由图 7(a) 可见蛇纹石表面呈相互叠加的片状多孔卷曲结构,纹理明显,且在各纹理间存在明显凹凸状结

构,表明蛇纹石具有较大的比表面积,使其具有较强的物理吸附能力;由图 7(b) 可知,羟基磷灰石表面颗粒团聚现象严重,孔隙分布不均匀;负载后(图 7(c))形成的复合吸附剂颗粒紧实,既有 Srp 表面的片状卷曲结构,又解决了 HAP 表面团聚问题,负载后颗粒晶体生长紧凑且形状不规则,表面孔隙数量增多,可吸附位点增加,有利于 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 离子的吸附;由图 7(d) 可知,吸附后 Srp/HAP 复合颗粒结构形态发生变化,表面存在直径 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的细小絮状体,可能是 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 离子与 Srp/HAP 复合颗粒发生了表面物理吸附,也可能发生了表面络合反应^[33]。

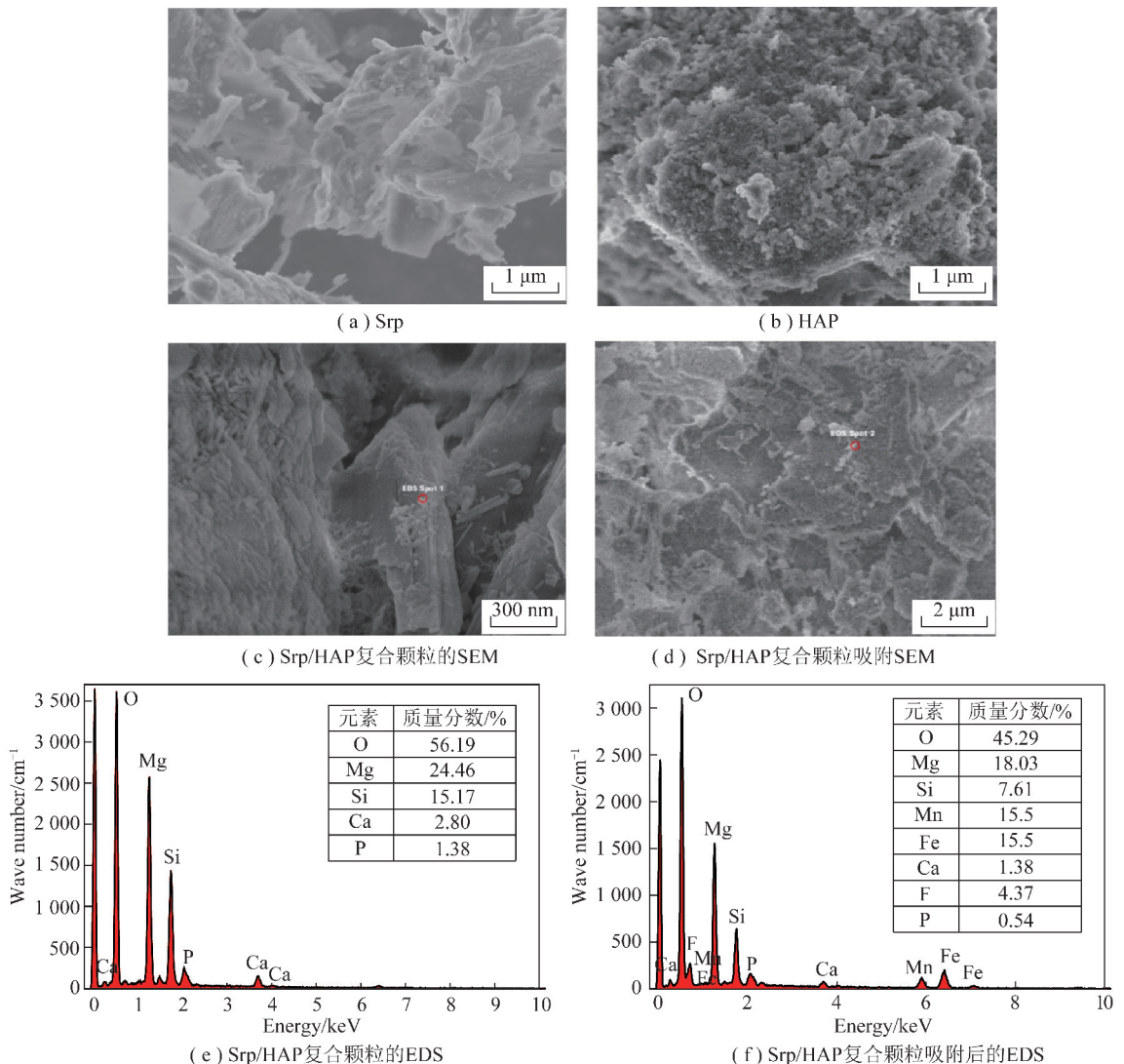


图7 Srp/HAP 复合颗粒吸附 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 前后的 SEM-EDS 图

Fig. 7 SEM-EDS images of Srp/HAP compound particle before and after adsorption of F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+}

采用能谱仪对材料的元素进行进一步测定,由图 7(e) 可以看出, Srp/HAP 复合颗粒主要含有 O, Mg, Si, Ca, P 等元素,由于 Mg(0.066 nm) 的离子半径比 Ca(0.099 nm) 小得多,因此 Srp/HAP 中 Mg^{2+} 离子

更易于与其他金属离子进行离子交换。吸附后的 EDS(图 7(f)) 图谱中出现 F, Fe, Mn 元素,而 O 元素质量分数从吸附前的 56.19% 降低到 45.29%, Mg 元素质量分数从吸附前的 24.46% 降低到 18.03%,进

一步表明 F^- 与 OH^- , Fe^{2+} 与 Mg^{2+} , Mn^{2+} 与 Mg^{2+} 可能发生了离子交换, 与 XRD 分析结果吻合。

2.4 吸附机制分析

将羟基磷灰石 (HAP) 负载在蛇纹石 (Srp) 上制备成 Srp/HAP 复合颗粒。Srp/HAP 复合颗粒由 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 和 $Mg_3Si_2(OH)_4O_5$ 组成, 溶液中含有 F^- 时, F^- 部分取代 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 中的 OH^- , 在羟基磷灰石的表面形成了 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ^[34]。 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ($V=0.523\ 3\ nm^3$) 的晶胞体积 V 小于 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ($V=0.528\ 8\ nm^3$) 的晶胞体积 V , 由于晶胞不匹配, 导致新形成的 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 从羟基磷灰石表面脱落, 从而 SEM 图中观察到细小 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 颗粒存在, 通过 XRD 实验可以观察到吸附后产生的 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 晶体。溶液中存在 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 时, 由于离子交换作用, $Mg_3Si_2(OH)_4O_5$ ($V=0.364\ 1\ nm^3$) 中的 Mg^{2+} 被 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 取代, 反应后出现了 $Fe_3Si_2(OH)_4O_5$ ($V=0.391\ 4\ nm^3$)、 $Mn_3Si_2(OH)_4O_5$ ($V=0.408\ 2\ nm^3$), 由于晶胞体积不同, 对 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 吸附后, Srp/HAP 复合颗粒表面也会生成细小颗粒; 通过 XRD 实验, 可以观察到吸附 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 后形成的 $Fe_3Si_2(OH)_4O_5$ 晶体和 $Mn_3Si_2(OH)_4O_5$ 晶体。

另外, Srp/HAP 复合颗粒吸附 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} , 除了物理吸附和离子交换外, HAP 晶体表面的 PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 也可能通过络合作用完成。BOGYA 等^[35]研究 HAP 对 Cd^{2+} 吸附影响时表明, 吸附剂表面 PO_4^{3-} 与重金属离子 Cd^{2+} 通过表面络合作用实现吸附; 胡冬雪等^[36]在研究腐殖酸负载羟基磷灰石复合材料对重金属 Cd^{2+} 吸附性能中, 通过分子动力学分析证实 Cd^{2+} 主要通过离子交换和络合反应被吸附到 HAP 的表面; MAVROPOULOS 等^[37]研究 HAP 吸附 Pb^{2+} 过程表明, 单独的离子交换作用不足以解释 HAP 对重金属离子的吸附机制, 甚至推断在 HAP 吸附重金属离子的整个过程中都可能涉及表面络合作用。笔者在 FT-IR 分析中发现 O-P-O 吸收峰减弱, 进一步证实了 PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} , Mn^{2+} 发生了表面络合作用。

综合微观表征结果, Srp/HAP 复合颗粒对地下水中 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的吸附既有物理吸附, 也有化学吸附, 化学吸附主要表现为离子交换作用, 也可能包括表面络合作用。

3 结 论

(1) 通过 SEM, EDS, XRD, BET, FT-IR 的微观表

征结果表明, 制备的 Srp/HAP 复合吸附剂颗粒紧实, 既有 Srp 表面的片状卷曲结构, 又解决了 HAP 表面团聚问题, 负载后颗粒晶体生长紧凑且形状不规则, 表面孔隙数量增多, 可吸附位点增加。与 Srp, HAP 相比, 复合颗粒吸附剂的比表面积、孔容均较有明显增加, 具有较好的表面孔隙结构, 有利于氟、铁、锰的同步吸附去除。吸附过程不仅有表面物理吸附, 也有包括离子交换、表面络合的化学吸附。

(2) 动态柱传质区高度、进水流速和 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 初始质量浓度都会对复合颗粒动态吸附的穿透过程产生影响。在吸附柱高度 15 cm, 进水流速为 4 mL/min 时, 动态柱对初始质量浓度分别为 5, 20 和 5 mg/L 的 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的动态吸附容量最大分别为 1.567, 7.008 和 1.615 mg/g。随着吸附柱高度的增加, 各离子穿透曲线均从左向右移动, 同一离子穿透点和耗竭点依次滞后, 吸附平衡时间依次延长, 动态吸附总量增加; 随着流速的增加, 各离子穿透曲线均由右向左移动, 同一离子穿透点和耗竭点依次提前, 吸附平衡时间依次缩短, 穿透曲线峰形变陡, 在进水流速为 4 mL/min 时动态柱对离子的动态吸附容量最高, 进水流速过大和过小都不利于复合吸附剂的动态吸附; 增加 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 初始质量浓度, 各离子的穿透曲线从右向左移动, 达到平衡时间提前, 3 种离子的动态吸附容量都增大。

(3) 对 Srp/HAP 动态吸附 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 过程, Thomas 模型拟合得到的相关系数 R^2 (≥ 0.922) 与 Adams-Bohart (≥ 0.75) 模型相比总体上更接近 1, 表明 Thomas 模型能更好描述 Srp/HAP 吸附 F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的动力学特征。Thomas 传质速率常数 k_{th} 均随着床深和质量浓度的增加而减小, 随流速增加而增大, 而吸附剂最大吸附容量 q_0 则随着床深的增加而减小, 随质量浓度增加而增大, 在流速为 4.0 mL/min 时最大。改变吸附剂填充质量及进水流速, 会影响水样在柱内的停留时间, 改变各离子的质量浓度梯度, 会为吸附传质过程提供更大的推动力, 从而使吸附的 3 种离子更易战胜 Srp/HAP 表面的空间阻力, F^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 离子与吸附位点结合机会增多, 吸附效果增强。

参考文献 (References):

- [1] ZHU Chi, WANG Shui, HU Kaiming, et al. Study on fluoride, iron and manganese removal from aqueous solutions by a novel composite adsorbent [J]. Advanced Materials Research, 2013, 821 - 822: 1085-1092.
- [2] FAN Limin, MA Xiongde. A review on investigation of water-preserved coal mining in western China [J]. International Journal of

- Coal Science & Technology, 2018, 5(4): 411-416.
- [3] 杨建,王强民,王甜甜,等. 神府矿区井下综采设备检修过程中矿井水水质变化特征[J]. 煤炭学报, 2019, 44(12): 3710-3718.
YANG Jian, WANG Qiangmin, WANG Tiantian, et al. Mine water quality variation during the overhaul of fully mechanized mining equipment in Shenfu mining area[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(12): 3710-3718.
 - [4] 孙丽萍. 地下水同步除锰降氟技术研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
SUN Liping. The synchronous removal of manganese and fluorine performance in groundwater[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
 - [5] 贾翠萍, 杨梦圆, 薛鑫. Ca-Fe-Mg 复合材料制备及其对矿区高氟水氟去除性能研究[J]. 中国矿业, 2018, 27(9): 158-161.
JIA Cuiping, YANG Mengyuan, XUE Xin. Study on the preparation of Ca-Fe-Mg Composite and its properties for water fluoride ion removal in mining area[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(9): 158-161.
 - [6] 孙长峰, 郭娜. 微量元素铁对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(2): 64-66.
SUN Changfeng, GUO Na. Trace element iron effects on human health[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2011, 28(2): 64-66.
 - [7] BI Yinli, ZHANG Yanxu, ZOU Hui. Plant growth and their root development after inoculation of arbuscular mycorrhizal fungi in coal mine subsided areas[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2018, 5(1): 47-53.
 - [8] 何绪文, 肖宝清, 王平. 废水处理与矿井水资源化[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2002: 9.
 - [9] 朱其顺, 许光泉. 中国地下水氟污染的现状及研究进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(1): 42-44, 51.
ZHU Qishun, XU Guangquan. The current situation and research progress of groundwater fluorine pollution, in China[J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(1): 42-44, 51.
 - [10] 孙亚军, 陈歌, 徐智敏, 等. 我国煤矿区水环境现状及矿井水处理利用研究进展[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 304-316.
SUN Yajun, CHEN Ge, XU Zhimin, et al. Research progress of water environment, treatment and utilization in coal mining areas of China[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 304-316.
 - [11] ANTHONY M Muliwa, TAILE Y Leswif, ARJUN Maity, et al. Fixed-bed operation for manganese removal from water using chitosan/bentonite/MnO composite beads[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(18): 18081-18095.
 - [12] 张建锋, 罗宁, 王晓昌. 地下水除铁除锰与同步降氟技术分析[J]. 中国农村水利水电, 2009(5): 10-11, 14.
ZHANG Jianfeng, LUO Ning, WANG Xiaochang. Analysis of techniques for iron, manganese removal and synchronous defluoridation of ground water[J]. China Rural Water and Hydropower, 2009(5): 10-11, 14.
 - [13] GARGI Biswas, MANJARI Kumari, KALYAN Adhikari, et al. A critical review on occurrence of fluoride and its removal through adsorption with an emphasis on natural minerals[J]. Current Pollution Reports, 2017, 3(2): 104-119.
 - [14] 杨建, 王皓, 王甜甜, 等. 矿井水地下储存过程中典型污染组分去除规律——以内蒙古敏东一矿为例[J]. 煤炭学报, 2020, 45(8): 2918-2925.
YANG Jian, WANG Hao, WANG Tiantian, et al. Removal law of typical pollution components during underground storage of mine water: Taking Mindong No. 1 Mine Inner Mongolia as an example[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(8): 2918-2925.
 - [15] FAIDT T, FRIEDRICH A, GRANDTHYLL S, et al. Effect of fluoride treatment on the acid resistance of hydroxyapatite. langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids[J]. Langmuir, 2018, 34(50): 15253-15258.
 - [16] POPA M, BOSTAN R, VARVARA S, et al. Removal of Fe, Zn and Mn ions from acidic mine drainage using hydroxyapatite[J]. Journal of Environmental Protection and Ecology, 2016, 17(4): 1472-1480.
 - [17] MIRNA HabudaStanić, MAJA ERGOVIĆ Ravančić, ANDREW Flanagan. A review on adsorption of fluoride from aqueous solution[J]. Materials, 2014, 7(9): 6317-6366.
 - [18] SUNDARAM C S, VISWANATHAN N, MEENAKSHI S. Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8226-8230.
 - [19] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 生物炭负载纳米羟基磷灰石复合材料的制备及对铅离子的吸附特性[J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3492-3501.
ZHANG Lianke, WANG Yang, WANG Weida, et al. The preparation of biochar-supported nano-hydroxyapatite and its adsorption of Pb²⁺[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(9): 3492-3501.
 - [20] 李喜林, 尚方方, 陈冬琴, 等. 蛇纹石吸附含氟地下水试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(3): 86-88.
LI Xilin, SHANG Fangfang, CHEN Dongqin, et al. Experimental study on adsorption of fluoride groundwater by serpentine[J]. Non-Metallic Mines, 2017, 40(3): 86-88.
 - [21] 曹春艳. 蛇纹石对重金属吸附机制及对土壤重金属赋存形态影响[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017.
CAO Chunyan. Adsorption mechanism of heavy metals on serpentine and its effects on heavy metals formations in contaminated soil[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017.
 - [22] 余臣杰, 唐婕琳, 何环, 等. Desulfuromonas alkenivorans S-7 联合稻壳处理酸性重金属废水[J]. 煤炭学报, 2019, 44(9): 2851-2858.
SHE Chenjie, TANG Jieli, HE Huan, et al. Combining desulfuromonas alkenivorans S-7 with rice husk to treat acid heavy metal wastewater[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(9): 2851-2858.
 - [23] 崔玉川, 曹昉. 煤矿矿井水处理利用工艺技术与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
 - [24] AZIZ A S A, MANAF L A, MAN H C, et al. Column dynamic studies and breakthrough curve analysis for Cd(II) and Cu(II) ions adsorption onto palm oil boiler mill fly ash (POFA)[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2014, 21(13): 7996-8005.
 - [25] FARRAG A E H A, MOGHNY T A, MOHAME A M G, et al. Abu

- Zenima synthetic zeolite for removing iron and manganese from As-siut governorate groundwater, Egypt [J]. Applied Water Science, 2017, 7(6): 3087–3094.
- [26] TANG Hu, ZHOU Weijie, LU Ang, et al. Characterization of new sorbent constructed from Fe_3O_4 /chitin magnetic beads for the dynamic adsorption of Cd^{2+} ions [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(1): 123–133.
- [27] 杜志辉, 贾铭椿, 门金凤. 聚丙烯腈-亚铁氰化钾钛球形复合吸附剂对水中 Cs^+ 的动态吸附性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(11): 4100–4104.
- DU Zhihui, JIA Mingchun, MEN Jinfeng. Dynamic performance of Cs^+ adsorption from aqueous solution with polyacrylonitrile-potassium titanium hexacyanoferrate(II) spherical composite adsorbent [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(11): 4100–4104.
- [28] PRIYANKA Agrawal, BAJPAI A K. Dynamic column adsorption studies of toxic Cr(VI) ions onto iron oxide loaded gelatin nanoparticles [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2011, 32(9): 1353–1362.
- [29] CHOWDHURY Z Z, ZAIN S M, RASHID A K, et al. Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using mangostana garcinia peel-based granular-activated carbon [J]. Journal of Chemistry, 2012, 2013: 959761.
- [30] 李合. 以蛇纹石为原料制备陶瓷涂层的实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2006.
- LI He. Study on the preparation of ceramic-coat with the serpentine [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2006.
- [31] DHAND V, RHEE KY, PARK SJ. The facile and low temperature synthesis of nanophase hydroxyapatite crystals using wet chemistry [J]. Materials Science and Engineering C, 2014, 36: 152–159.
- [32] 刘国, 徐丽莎, 李知可, 等. 羟基磷灰石/膨润土复合材料对水中 Cd^{2+} 吸附研究[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1414–1425.
- LIU Guo, XU Lisha, LI Zhike, et al. Adsorption of cadmium on hydroxyapatite/bentonite composites in aqueous solution [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(10): 1414–1425.
- [33] 何豪, 朱宗强, 刘杰, 等. 镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb^{2+} 的去除[J]. 环境科学, 2019, 40(9): 4081–4090.
- HE Hao, ZHU Zongqiang, LIU Jie, et al. Removal of Pb^{2+} from aqueous solution by magnesium-calcium hydroxyapatite adsorbent [J]. Environmental science, 2019, 40(9): 4081–4090.
- [34] JIMÉNEZREYES M, SOLACHERÍOS M. Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1): 297–302.
- [35] BOGYA E S, CZIKÓ M, BARABÁS R, et al. Influence of synthesis method of nano-hydroxyapatite-based materials on cadmium sorption processes [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2014, 11(1): 53–68.
- [36] 胡冬雪, 张飞杰, 周燕, 等. 腐殖酸负载羟基磷灰石对废水中 Cd^{2+} 吸附性能的影响[J]. 环境科学学报, 2019, 39(12): 4022–4030.
- HU Dongxue, ZHANG Feijie, ZHOU Yan, et al. Effect of humic acid load hydroxyapatite on the adsorption of Cd^{2+} in wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(12): 4022–4030.
- [37] MAVROPOULOS E, ROSSI A M, COSTA A M, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(7): 1625–1629.