

固废基高性能氟离子选择性吸附剂制备及吸附机理研究

杜海妮¹ 李丹纯¹ 李宗强² 邓小钰¹ 陈昭宏¹ 徐纯燕^{1,3*}

1 广西民族大学材料与环学院

2 国能(山东)能源环境有限公司

3 广西先进结构材料与碳中和重点实验室

DOI:10.12238/eep.v8i5.2695

[摘要] 本研究利用赤泥与钢渣(4:1)经 $H_2SO_4-MnCl_2$ 协同改性,制备多孔吸附材料MRM-slag。优化条件为600℃焙烧2h,改性后材料比表面积达原样1.6倍,孔隙体积提升9倍。该材料对含氟废水(45.5mg/L)去除率达95.82%,吸附容量43.60mg/g。吸附过程符合准二级动力学模型($R^2=0.998$)和Freundlich等温模型,表明多分子层化学吸附主导。通过SEM、XRD、FT-IR、XRF、BET、Zeta电位等技术对吸附机理进行了深入解析,为工业固废高值化利用及含氟废水治理提供技术经济可行方案。

[关键词] 赤泥; 钢渣; 以废治废; 氟离子; 吸附机理

中图分类号: TQ442.32 **文献标识码:** A

Preparation of high-performance fluoride ion selective adsorbent based on solid waste and study of adsorption mechanism

Haini Du¹ Danchun Li¹ Zongqiang Li² Xiaoyu Deng¹ Zhaohong Chen¹ Chunyan Xu^{1,3*}

1 School of Materials and Environment, Guangxi University for Nationalities

2 Guoneng (Shandong) Energy and Environment Co., Ltd.

3 College of Environmental Science and Engineering, Shandong University

[Abstract] In this study, the porous adsorbent material MRM-slag was prepared by using red mud and steel slag (4:1) synergistically modified with $H_2SO_4-MnCl_2$. The optimized conditions were roasting at 600 °C for 2 h. The modified material had a specific surface area up to 1.6 times of the original sample, and the pore volume was enhanced by 9 times. The material removed 95.82% of fluorine-containing wastewater (45.5 mg/L) with an adsorption capacity of 43.60 mg/g. The adsorption process conformed to the quasi-secondary kinetic model ($R^2=0.998$) and Freundlich isothermal model, which indicated that the multimolecular layer chemical adsorption was dominant. The adsorption mechanism was deeply analyzed by SEM, XRD, FT-IR, XRF, BET, zeta potential, etc., which provides techno-economic feasible solutions for the high-value utilization of industrial solid wastes and the treatment of fluorine-containing wastewater.

[Key words] Red mud; Steel slag; Waste-to-energy; Fluoride ion; Adsorption mechanism

引言

氟元素作为一种生物必需的微量元素,在生物体内的含量平衡至关重要。无论是摄入不足还是过量,都可能对生物体产生不利影响^[1]。氟主要通过食物经消化道吸收进入人体,空气中的氟化物可通过呼吸道吸入,氟化物也可通过皮肤渗透进入人体。氟对骨骼和牙齿的钙化及生长发育具有重要作用,缺氟会导致牙釉质腐蚀,形成龋齿,进而为细菌提供附着场所,加剧牙齿破坏^[2]。赤泥和钢渣是工业生产中的副产品,全球年产量巨大。有数据显示我国赤泥的年产量约为1.6亿吨,而钢渣的年产量约为2.5亿吨,且利用率低^[3]。这些副产品的资源化利用不仅有助于

减少环境污染,还能为含氟废水的处理提供新的解决方案。然而,现有研究中赤泥/钢渣单独使用的局限性如吸附容量低、投加量高,本研究首次联合改性并揭示协同效应。

目前,去除水中氟污染的方法多样,包括化学沉淀法、电化学还原法、电渗析法、电凝聚法等。但这些方法面临着一些挑战,如化学沉淀法出水水质一般在15-30mg/L之间,难以降到10mg/L以下^[3]。因此,急需一种高效环保的含氟废水处理的方法。

在此背景下,吸附法^[1]处理含氟废水备受关注,目前常用的吸附材料有有机高分子吸附材料、生物碳类吸附材料、水滑石

和类滑石类化合物、纳米级吸附材料等,除此之外还有工业产生的固废材料^[4]如赤泥和钢渣,这些材料成本低廉,经XRF分析(表1、表2)可知赤泥中Fe₂O₃的含量最高,钢渣中CaO含量最高,根据赤泥和钢渣的活性组成成分可作为吸附剂处理废水,达到以废治废的目的。田野^[5]等研究赤泥的微波改性用于吸附废水中的氟离子,对10mg/L的氟离子的吸附效率高达98.2%,但需要的投加量较大,为8g/L。朱殿梅^[6]通过酸改性处理可提升钢渣的除氟性能,但其吸附容量(0.199mg/g)仍低于常规吸附剂,该结果表明需进一步优化改性工艺以提高材料性能。过往研究多用赤泥和钢渣独立除氟,但结合这两种材料制备的除氟吸附剂研究甚少,且结合这两种材料,吸附容量提升215倍,投加量降低至0.6g/L。

本文则采用RM-slag联合煅烧法,可实现材料低投加量氟离子实现高吸附量。在研究其对水中氟离子吸附的去除氟效果的基础上,通过准一级、准二级动力学、颗粒内扩散模型以及Langmuir、Freundlich、D-R等温吸附模型探讨其除氟机理并进行了MRM-slag除氟实验。

1 实验材料和方法

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 氟化钠(NaF, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂)、氯化锰(MnCl₂, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂)、氯化钠(NaCl, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂)、硫酸(H₂SO₄, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂)。盐酸(HCl, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂)、氢氧化钠(NaOH分析纯, 天津大茂化学试剂厂)。

仪器: 氟离子浓度测定采用上海仪器电科仪器股份有限公司生产的PXSJ-216F型分析仪; 样品混合处理使用该公司提供的JB-10型电磁搅拌装置; 振荡反应在HY-4A型恒温摇床(上海力辰邦西仪器科技有限公司)中进行; 固液分离操作采用SHZ-D(III)型循环真空抽滤系统(同公司产品); 高温热处理使用北京中科奥博科技有限公司的QE0414型程控气氛马弗炉; 干燥过程采用101-3AB型数显恒温干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司); 质量测量使用岛津菲律宾工厂制造的ATY124R型精密电子天平; 材料形貌表征采用泰思肯公司Mira4型场发射扫描电镜; 物相分析使用德国布鲁克AXS有限公司的D8 Advance型X射线衍射仪; 元素组成分析采用荷兰帕纳科公司Zetium型X射线荧光光谱仪。

实验材料: 赤泥和钢渣, 赤泥钢渣原材料经XRF检测分别得到化学组成成分表1、表2。

表1 赤泥原料化学组成的质量百分比含量(wt. %)

组成	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	其他
含量	32.548	19.391	17.997	14.618	6.971	6.659	0.441	1.375

表2 钢渣原料化学组成的质量百分比含量(wt. %)

组成	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SQ	P ₂ O ₅	Na ₂ O	其他
含量	43.142	19.433	15.547	7.724	4.914	3.492	0.441	1.986	1.686

1.2 MRM-slag制备

本研究选取经过100目筛筛选的定量赤泥与钢渣, 采用配料比4:1(赤泥: 钢渣)的混合原料, 经600℃焙烧预处理后, 采用硫酸以及氧化锰负载对材料改性效果的影响。实验过程中, 将赤泥和钢渣混合材料置于250ml烧杯中, 材料总量为10g。别量取40ml浓度为0.1mol/L的硫酸溶液加入各烧杯中, 将待处理材料完全浸没于酸性溶液中, 保持2h进行充分酸化反应。反应完成后, 将样品转移至恒温干燥箱, 在105℃条件下持续烘干直至质量不再变化。干燥处理完成后, 向烧杯中加入0.1mol/L的MnCl₂溶液40ml, 继续浸泡2h。最终经二次干燥处理制得改性除氟材料。

1.3 MRM-slag表征及机理分析

使用扫描电子显微镜对物质的微观形貌进行表征; 利用X射线衍射(XRD)(10°/min, 角度范围为10-75°)对材料表面的微观形貌、元素分布及其相对含量进行分析; 通过傅里叶变换红外光谱(光谱范围为400-4000cm⁻¹)测定样品的结构官能团类型; 借助能量色散X射线光谱对材料微区成分元素种类及其含量进行分析; 运用比表面积和孔隙度分析仪(脱气温度为150℃)测定固体材料的比表面积和孔隙结构; 采用Zeta电位分析仪在pH值3-11区间内对MRM-slag矿渣的表面电荷特性进行检测。

1.4 吸附实验

为有效降低误差, 确保数据的准确性与可靠性, 以下实验每个样品均需进行3次重复测试, 对所得数据计算平均值。

1.4.1 投加量对吸附性能的影响

取配置45.5mg/L的NaF溶液100ml, 调整NaF溶液PH=2, 准确称取0.01g、0.02g、0.03g、0.04g、0.05g、0.06g、0.07g、0.08g、0.09g、0.1g的MRM-slag吸附剂, 分别加入到100ml的NaF溶液中, 在200r/min振荡器上常温(25℃)震荡2h, 震荡结束后取出溶液, 通过0.45μm微孔滤膜进行抽滤, 使用氟离子计测定滤液F⁻浓度, 代表水样中剩余的F⁻浓度。通过式(1)计算除氟效率式(2)吸附容量。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (2)$$

其中Q_e为平衡时的吸附量, mg/g; C₀为初始的氟化钠浓度, mg/L; C_e为平衡时刻的氟离子浓度, mg/L; V为取样的体积, L; w为吸附剂质量, g; η为吸附效率, %。

1.4.2 MRM-slag吸附等温实验

取10、20、40、60、80、100mg/L的NaF溶液各100ml, 将pH值调至2, 并在25℃、35℃、45℃的条件下进行等温吸附实验。随后, 向上述每种溶液中加入0.06gMRM-slag, 并置于200r/min的振荡器上在常温下(25℃)震荡60min。最后, 通过0.45μm微孔滤膜抽滤后, 使用氟离子计测定剩余的氟离子浓度。为有效降低误差, 确保数据的准确性与可靠性, 每个样品均需进行3次重复测试, 对所得数据计算平均值。

根据Langmuir式(3)和Freundlich式(4)吸附等温模型和

D-R模型式(5)对实验数据进行拟合。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_F C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K_L C_e^n \quad (4)$$

$$Q_e = Q_m \exp(-K_D \epsilon^2) \quad (5)$$

其中 C_e 为平衡时刻的氟离子浓度, mg/L; Q_e 为平衡时刻的吸附量, mg/g; Q_m 为最大吸附容量, mg/L; K_L 为Langmuir吸附平衡常数; K_F 为Freundlich吸附平衡常数; K_D 为D-R吸附平衡常数; n 为吸附强度指数(与温度等有关的常数); ϵ 为吸附电位。

1.4.3 MRM-slag吸附动力学实验

取8份45.5mg/L的NaF溶液100ml, 调整PH=2后向上述8份溶液各加入0.06gMRM-slag吸附剂在200r/min的振荡器上在常温下(25℃)震荡60min, 最后, 通过0.45μm微孔滤膜抽滤后, 使用氟离子计测定剩余的氟离子浓度。使用准一级动力学式(6)、准二级动力学式(7)

$$\ln = (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

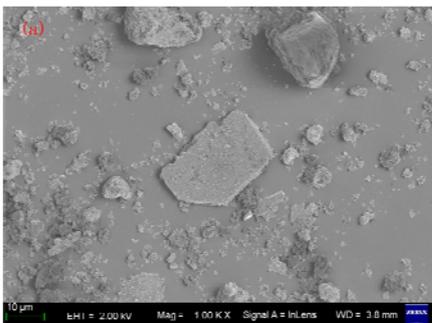
其中 q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻的吸附容量, mg/g; t 为吸附时间, min; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; K_i 是颗粒扩散吸附速率常数; C_i 是与边缘厚度相关的常数。

2 实验结果与讨论

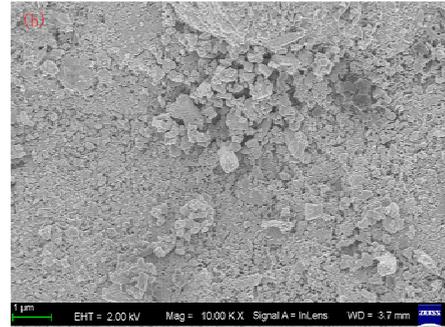
2.1 MRM-slag的表征

2.1.1 SEM分析

从图1(a)可以看出, 通过水热反应合成的MRM-slag材料呈现出片状结构, 其表面分布着丰富的孔隙。从图1(b)可以看出, MRM-slag整体结构疏松且具有多孔结构, 空隙不仅丰富而且均匀分布, 使其表面显得尤为粗糙。该结构特征增加了材料与F⁻的接触面积和接触位点, 从而提高了其对氟离子的吸附效率。



(a)



(b)

图1 MRM-slag 的表面形貌图: (a)MRM-slag(0.1)(×1000), (b)MRM-slag(×5000)

2.1.2 XRD分析

依据图2所示的X射线衍射(XRD)图谱数据, RM-slag的晶体相主要由Fe₂O₃和水钙铝榴石构成, 这与X射线荧光光谱(XRF)分析结果一致, 均检测到Ca、Fe、Al等元素的存在。相似地, MRM-slag亦包含Fe₂O₃和水钙铝榴石, 但值得注意的是, Fe₂O₃的特征峰在图谱中显著增强, 这暗示了MRM-slag中Fe₂O₃的结晶度和结晶性有所增强。与此同时, 水钙铝榴石的晶体相特征峰则相对减弱, 这可能是由于高温煅烧导致水钙铝榴石发生分解所致。

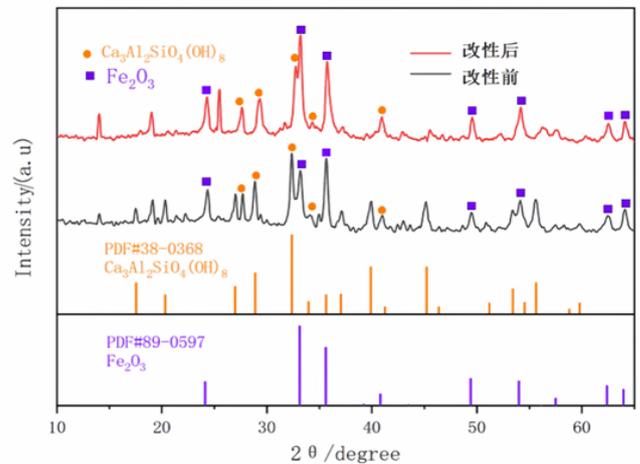


图2 RM-slag改性前后的XRD图

2.1.3 FT-IR分析

从图3可以看出, 不同官能团、化学键有不同的特征吸收频率, 使用红外光谱仪对MRM-slag检测分析, 推断RM-slag改性前后的结构变化情况。在FT-IR图谱中, 位于790 cm^{-1} 和995 cm^{-1} 的显著特征峰, 归因于磷酸根离子的伸缩振动。而在1637 cm^{-1} 处, 则观察到一个较小的吸收峰, 这可能源自表面水分子中O-H的弯曲振动, 或是Al-O、Mn-O结合的特征峰, 亦有可能是这可能是由Mn的p旋转取代引起的^[7]。此外, 在3456 cm^{-1} 位置, 出现了一个既宽又强的吸收峰, 这主要归因于MRM-slag表面O-H的伸缩振动^[8], 由于引入, 导致羟基含量显著提升。在对应的羟基特征峰处, 改性后的MRM-slag相较于改性前呈现出更强的特征峰, 这表明

羟基含量得到了有效增加。更多的-OH基团使得MRM-slag能够与F⁻发生离子交换作用,进而有利于增强MRM-slag的除氟性能。在此过程中,吸附剂中的羟基、水分子以及活性组分氢氧化物会与氟离子进行离子交换反应,生成MF、MF₂⁻、MF₃⁻等产物^[9],它们的吸附机理如下:

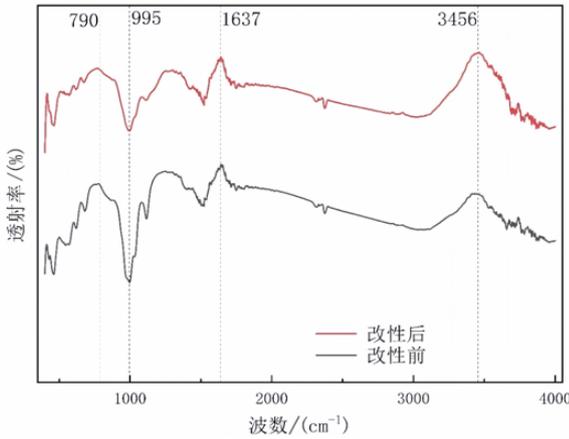
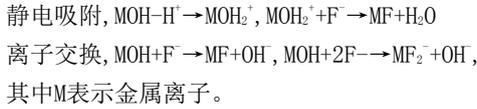


图3 RM-slag改性前后的 FT-IR图

2.1.4 XRF分析

从表3可以看出,MRM-slag中Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、SiO₂为主要成分,占78%以上,对比赤泥的XRF分析(表1)和钢渣XRF分析(表2),改性后的赤泥和钢渣混合物出现了新物资MnO₂,含量为1.006%,Al₂O₃、Fe₂O₃和SiO₂的含量有所增加,材料的活性物质增加,但是CaO含量有所减少,可能是MRM-slag中的CaO在常温下发生水解反应消耗水中的OH⁻,这进一步减弱了OH⁻对F⁻的竞争吸附。

表3 MRM-slag化学组成的质量百分比含量

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO ₂	MgO	V ₂ O ₅
24.369	19.903	18.453	15.483	7.873	5.135	3.136	2.167	1.006	0.074

2.1.5 BET分析

赤泥和MRM-slag吸附-脱附等温线及孔径分布如图4示,MRM-slag属于IUPAC分类中的IV型吸附-脱附等温线,且具有H3型的滞后环,判断本材料的夹层结构形成的狭缝型空隙有关^[9],MRM-slag在0-5nm附近出现较多尖锐的窄峰。对比赤泥和MRM-slag,MRM-slag的孔径分布图含有多个峰,改性后的吸附剂孔结构较为丰富。MRM-slag的比表面积、平均孔体积和平均孔径见表4,经过改性处理的赤泥材料,其比表面积与平均孔径均有所下降。经硫酸浸渍与氧化锰改性后,材料比表面积提升至原始样品的1.6倍,孔隙体积是原样品的9倍,孔径越大,孔隙体积越大,对氟离子吸附能力越强^[10]。

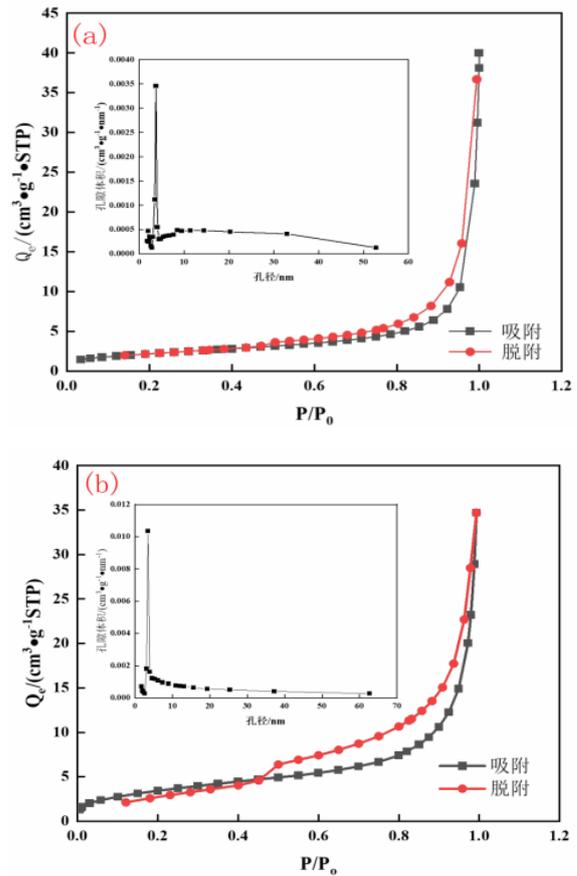


图4 RM和MRM-slag的吸附-脱附等温线及孔径分布图:

(a)RM, (b)MRM-slag

表4 MRM-slag的比表面积分析

样品	比表面积/(m²/g)	平均孔体积/(cm³/g)	平均孔径/(nm)
RM	7.62	0.06	30.40
MRM-slag	12.13	0.54	16.56

2.1.6 Zeta电位分析

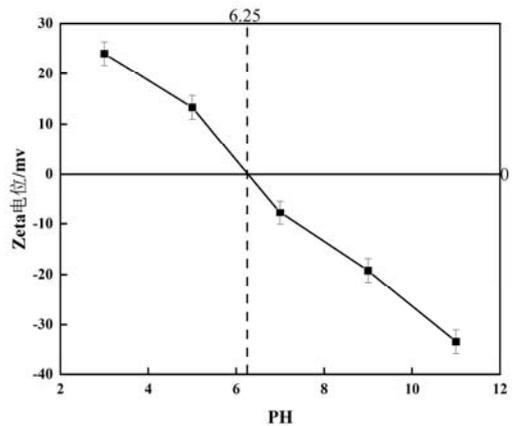


图5 MRM-slag Zeta电位分析

MRM-slag表面的正电性可以与氟离子的氟电性相互作用,

形成静电吸引力。如图5所示,当pH为6.25时其Zeta电位为0,即为零点电荷。这意味着pH>6.25时其表面均带负电。并且随着pH的升高,MRM-slag表面负电性逐渐增强,减弱了MRM-slag与氟离子间的静电吸附作用。因此在pH=2时吸附能力达到最大。

2.2 MRM-slag对F⁻吸附特性影响

2.2.1 MRM-slag的投加量对除氟性能的影响

图6含氟离子浓度为45.5mg/L的溶液投加量在0.1-1g/L范围内时除氟效果图,从图6中可以看出随着MRM-slag投加量增大,废水中氟离子去除率逐渐增加,吸附容量逐渐下降。当MRM-slag投加量为0.1g/L时,去除率最低为77.43%,投加量增加到0.6g/L时除氟效率达到94.65%。这是由于随着MRM-slag投加量增大,吸附位点增多,所以吸附的氟离子的量增大^[11]。但随着投加量继续增大为1g/L时除氟效率为95.82%,效率增加不明显,当吸附剂表面的氟离子数量与吸附的氟离子数量达到平衡时,吸附剂便达到了吸附平衡状态,此时继续增加投加量对除氟效率的提升作用变得有限。其次,吸附与脱附的平衡性,在吸附过程中,被吸附的氟离子可能会从吸附剂表面脱附下来,形成吸附与脱附的动态平衡^[12]。当吸附剂投加量增加到一定程度时,脱附的氟离子数量与吸附的氟离子数量可能达到平衡状态,此时即使继续增加投加量,吸附剂表面的氟离子数量也不再显著增加,导致除氟效率的提升变得不明显。

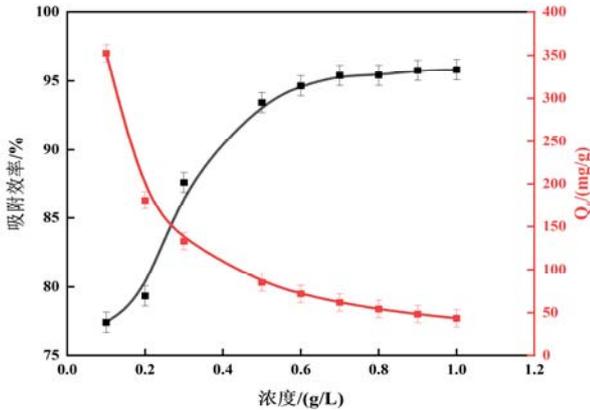


图6 MRM-slag投加量除氟性能的影响

2.2.2 吸附等温研究

图7分别是298K、308K、318K的等温吸附拟合图和3个温度的原始数据图,表5吸附等温线拟合参数一览表。在吸附过程中,Langmuir等温吸附模型通常用于理想化的单层吸附情况。而Freundlich等温吸附模型则考虑了吸附分子间的相互作用,并能够描述多层吸附行为。D-R等温线利用高斯能量分布来描述非相表面的脱氟机理,从而识别氟离子的化学和物理吸附。根据图7和表5所示,对比Langmuir等温吸附模型,MRM-slag的吸附特性更符合Freundlich等温线的拟合结果,这表明其吸附过程不是单分子层的化学吸附,而是多分子层且不均匀的多分子层吸附。1/n的值可以用来评估吸附的难易程度。n值一般大于1,1/n越小,说明吸附可在相当宽的浓度范围内进行。当1/n>1时,表示吸附反应难以进行。而在本研究中,1/n在0.190-0.202,一般认为

1/n=0.1-0.5时容易吸附,说明MRM-slag对F⁻的吸附相对容易,并且主要以物理吸附为主。同时,MRM-slag的拟合参数KF值随温度的升高而增大,这进一步证实了温度上升能够加速反应速率,有利于吸附反应的进行。

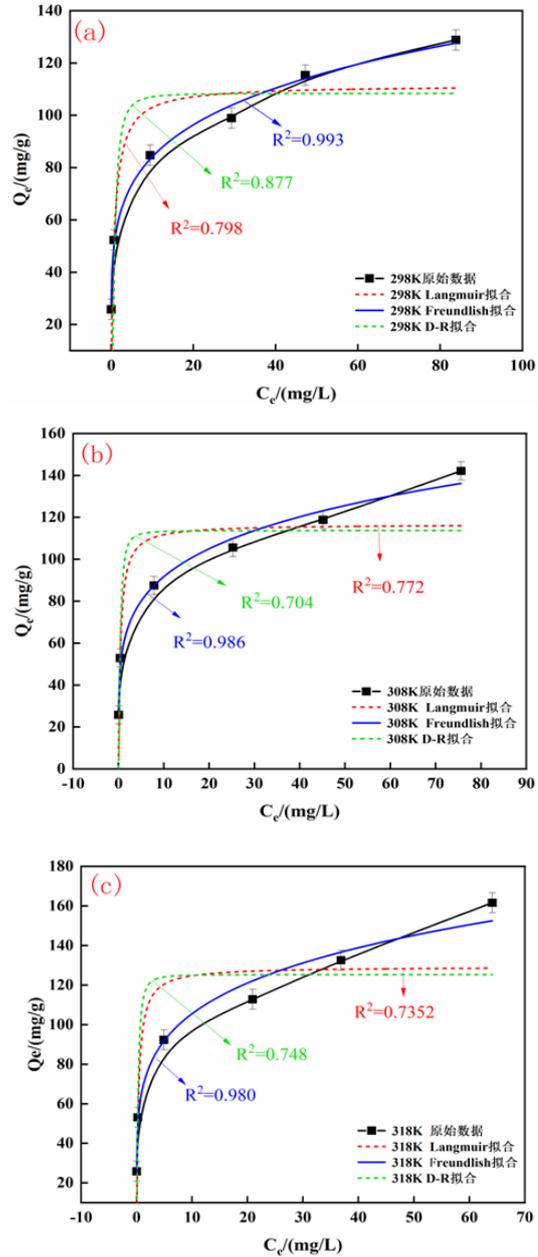


图7 MRM-slag吸附等温线: (a) 298K吸附等温线, (b) 308K吸附等温线, (c) 318K吸附等温线

2.2.3 吸附动力学研究

图8分别是准一级动力学和准二级动力学。表6是吸附动力学模型拟合参数一览表。表6是吸附动力学模型拟合参数一览表。从表6吸附动力学模型拟合参数一览表中,我们可以得出以下结论:与准一级动力学模型的拟合结果相比较,准二级动力学模型更为精确地描绘了吸附过程。其拟合优度参数R²高达0.998,

且参数 k_2 (即准二级动力学吸附速率常数) 为335.744g/(mg·h), 这一数值较大, 意味着氟离子(F⁻) 较容易被MRM-slag吸附。此外, 准二级动力学模型所得出的平衡吸附量与实验值十分接近, 这进一步证实了该模型的准确性。这表明MRM-slag对氟的吸附过程遵循准二级动力学反应机制, 即该过程既涉及物理吸附, 也包含化学吸附, 以化学吸附为主^[13]。

表5 吸附等温线拟合参数一览表

拟合曲线	298K	308K	318K	
Langmuir 曲线拟合	q_{exp}	128.83	142.53	161.62
	q_m	90.171	94.697	97.943
	K_L	10.873	15.362	11.009
	R^2	0.798	0.772	0.735
	K_F	52.644	57.947	68.232
Frundlich 曲线拟合	$1/n$	0.202	0.199	0.190
	R^2	0.993	0.986	0.98
D-R 曲线拟合	q_m	108.38	113.68	125.29
	R^2	0.877	0.704	0.748

表6 吸附动力学模型拟合参数一览表

动力学模型	拟合参数	
准一级动力学模型	$q_{exp}/mg\ g^{-1}$	72.86
	$q_{eq}/mg\ g^{-1}$	39.6
	k_1	0.06071
	R^2	0.844
准二级动力学曲线	$q_{exp}/mg\ g^{-1}$	71.89
	K_2	0.03357
	R^2	0.998

3 结论

(1) 研究表明, MRM-slag投加量增加, 除氟率先升后趋于平稳, 因吸附位点饱和及吸附脱附平衡。pH在6-12时除氟效率稳定, pH为2时显著提升, pH为12时下降。共存离子中, 磷酸根对除氟效果影响最大, 硝酸根最小, 阴离子会竞争活性吸附点位影响除氟。

(2) 在等温吸附实验中, Freundlich等温线模型比Langmuir模型更好地拟合了MRM-slag的吸附数据, 表明其吸附过程为多分子层且不均匀的吸附。 $1/n$ 值在0.190-0.202范围内, 说明吸附相对容易, 并以物理吸附为主。 K_F 值随温度升高而增大, 证实了温度上升有利于吸附反应的进行。

(3) 本研究针对MRM-slag的除氟性能进行了深入探讨。通过吸附动力学实验, 我们发现准二级动力学模型相较于准一级动力学模型更能精确描述MRM-slag对氟离子的吸附过程, 其拟合优度 R^2 达0.998, 且平衡吸附量与实验值接近, 表明该过程涉及物理和化学吸附, 以化学吸附为主。此外, 颗粒内扩散模型吸附过程分为两个阶段, 初期吸附速率较快, 随后逐渐降低, 且边界层对吸附有显著影响。

(4) 通过对MRM-slag进行XRD、FT-IR、Zeta电位我们发现改性后的MRM-slag中 Fe_2O_3 的结晶度和结晶性有所增强, 而水钙铝榴石的晶体相特征峰相对减弱, 改性后的MRM-slag羟基含量增加, 有利于与氟离子进行离子交换反应。

(5) MRMslag处理1吨含氟废水(45.5mg/L) 仅需0.6kg吸附剂, 成本低于0.1USD。

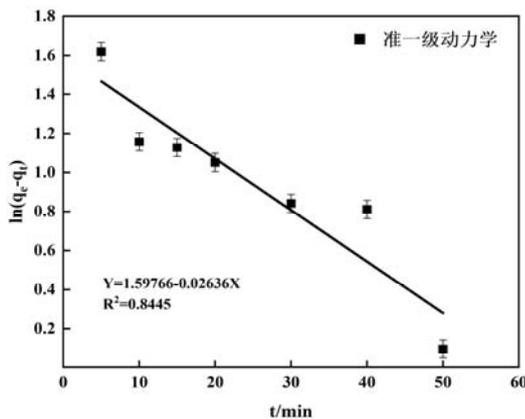
[基金项目]

广西民族大学引进人才科研启动项目(2021KJQD32); 广西科技基地和人才专项(桂科AD23026195); 电厂脱硫废水中氟化物的深度脱除工艺研究, 2022年度广西高校中青年教师科研基础能力提升项目, 2022.1-2024.1, 2022KY0154, 2万; 广西民族大学自治区级大学生创新创业训练计划项目资助(S202310608140)。

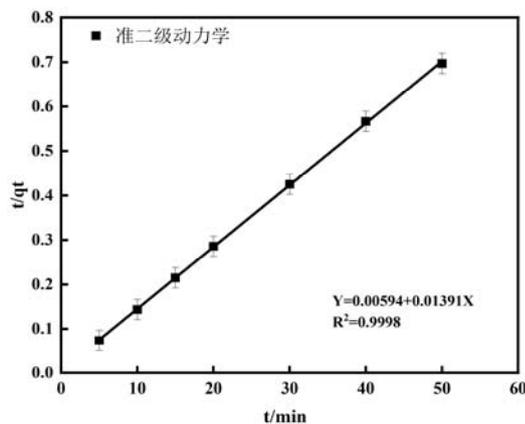
[参考文献]

[1] 孟范平, 李永富, 周游, 等. 交联的载铜壳聚糖微球对氟离子的静态和动态吸附[J]. 化工学报, 2011, 62(11): 3192-200.

[2] Khatkar R, Nagpal S. Defluorination Techniques: Past, Present and Future Prospective[J]. Korean Journal of Chemical



(a)



(b)

图8 MRM-slag吸附特性: (a) 准一级动力学拟合, (b) 准二级动力学拟合

Engineering,2024,41(3):553-69.

[3]梁煌,胡潭楸.煤矿含氟矿井水除氟技术研究进展[J].环保科技,2024,30(06):55-9.

[4]黄先宇,谭焱,张浩宇,等.改性赤泥对水中Mn(II)的高效吸附性能及其机制研究[J].湖南生态科学学报,2025,12(01):1-16.

[5]田野,康泽双,刘中凯,等.用微波改性赤泥从废水中吸附去除氟离子试验研究[J].湿法冶金,2022,41(05):465-70.

[6]朱殿梅,邵波霖,钟可意,等.铜改性钢渣对水中氟离子的吸附性能[J].环境工程学报,2023,17(04):1167-76.

[7]窦志文,孙迎红,张雅慧,等.赤泥的土壤化改良研究进展综述[J].环境污染与防治,2023,45(03):393-9.

[8]贾祥苓.用于同步除氟除砷的羟基磷灰石动态膜系统的研究[D].苏州科技大学,2022.

[9]赵晓钰,宋兆阳,乔庆东,等.吸附除氟氧化铝改性研究进展[J].当代化工,2022,51(09):2166-70.

[10]陈彩虹,伍昌年,王坤,等.氧化铝基吸附剂除氟理论与技

术研究进展[J].西安文理学院学报自然科学版,2024,27(03):91-7.

[11]张自恒,梁李斯,弥哈,等.铜、钨改性氢氧化铝在硫酸锌电解液中的除氟性能[J].中南大学学报自然科学版,2024,55(03):895-906.

[12]Xiang B, Tang J X, Feng X J, et al. Preparation of aluminium-hydroxide-modified diatomite and its fluoride adsorption mechanism[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1):3871-3871.

[13]孔德松,程蓉,邓敏,等.不同二元类水滑石对水中氟离子吸附性能研究[J].环境科学与技术,2024,47(09):54-64.

作者简介:

杜海妮(2004--),女,汉族,广西玉林人,在读本科生,研究方向:环境水处理。

*通讯作者:

徐纯燕(1987--),女,汉族,山东济南人,博士后,副教授,研究方向:工业废水中氟化物的深度脱除技术,固体废物废弃物资源化利用,基于吸附的环境功能材料开发与利用。