

徐卫华, 冯莉, 张曼, 等. 2013. 羟基磷灰石球状滤料的合成及其吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 33(6): 1570-1575

Xu W H, Feng L, Zhang M, et al. 2013. Preparation and adsorption performance of hydroxyapatite globular filter material [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(6): 1570-1575

羟基磷灰石球状滤料的合成及其吸附性能研究

徐卫华, 冯莉*, 张曼, 王新华

中国矿业大学化工学院, 徐州 221116

收稿日期: 2012-09-12 修回日期: 2012-11-01 录用日期: 2012-11-16

摘要: 通过不同钙/磷物质的量比条件下合成羟基磷灰石(HAP), 选用除氟容量最高的产物成球, 并用 FTIR、XRD、SEM 对产物的结构进行表征。结果表明, 成球以后羟基磷灰石的结构性质并没有发生改变。吸附试验表明, 球状滤料的吸附过程受到吸附时间、温度、pH 的影响; 温度升高有利于吸附过程的进行, 80 min 内吸附基本达到平衡, 吸附过程的最佳 pH 值在 3 左右。吸附过程接近单层吸附, 吸附过程的 $\Delta H^0 > 0$, $\Delta G^0 < 0$, 说明吸附过程是自发吸热的过程。吸附过程中的 ΔS^0 为 $0.0292 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

关键词: 羟基磷灰石; 除氟; 吸附; 吸附热力学

文章编号: 0253-2468(2013)06-1570-06

中图分类号: X131.2, TU.911.2

文献标识码: A

Preparation and adsorption performance of hydroxyapatite globular filter material

XU Weihua, FENG Li*, ZHANG Man, WANG Xinhua

School of Chemistry Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116

Received 12 September 2012; received in revised form 1 November 2012; accepted 16 November 2012

Abstract: Hydroxyapatite (HAP) was synthesized under conditions of different molar ratios of calcium to phosphorous. The product with the highest defluoridation capacity was selected to prepare HAP ball, and its structures were characterized with FTIR, XRD and SEM. Results showed that the structures and properties of HAP did not change after spheroidization. Adsorption test indicated that the adsorption process of globular filter material was influenced by adsorption time, temperature and pH. Temperature increase was conducive to the adsorption process and adsorption equilibrium was approached within 80 mins. The optimum pH for adsorption was about 3. The adsorption process was spontaneous and endothermic because of $\Delta H^0 > 0$ and $\Delta G^0 < 0$, as well as close to monolayer adsorption. In adsorption process ΔS^0 was $0.0292 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Keywords: hydroxyapatite; defluoridation; adsorption; adsorption thermodynamics

1 引言(Introduction)

人体对氟的吸收主要来自饮水, 占到对氟吸收总量的 75% ~ 90% (Meenakshi *et al.*, 2006)。一般而言, 饮用水中少量的氟有利于牙齿和骨骼发育, 而过量的氟, 会损坏牙齿釉质, 影响骨骼生长。长期饮用高氟水会引起氟斑牙, 骨骼变形, 甚至氟骨症的发生 (Fan *et al.*, 2003; Sairam *et al.*, 2009)。世界卫生组织规定的饮用水中含氟量的标准不得超过 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。目前, 常用的除氟方法主要有吸附

法、混凝沉淀法 (薛英文等, 2010)、电渗析 (李莉等, 2007)、反渗透法 (Paul, 2004), 其中混凝沉淀法处理过程比较简单, 但是在处理过程中带入其他的离子, 并且口感比较差; 电渗析法在操作过程中会消耗大量的电能, 同时会去除水中部分矿物质; 反渗透法是当今比较先进的膜分离技术, 反渗透法是一种物理过程, 但是膜的价格太贵, 阻碍了其应用。

目前, 饮用水除氟的最常用方法是吸附法, 吸附法操作简单, 使用比较方便, 但是存在吸附剂除氟容量低的问题。常用的除氟剂主要有活性炭 (孟

基金项目: 江苏省科技支撑计划 (No. BE2011648); 创新研究群体科学基金 (No. 50921002)

Supported by the Science and Technology Support Program of Jiangsu Province (No. BE2011648) and the Foundation for Innovative Research Groups (No. 50921002)

作者简介: 徐卫华 (1988—) 男, E-mail: xuwei huayux@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: cumthgfl@163.com

Biography: XU Weihua (1988—), male, E-mail: xuwei huayux@163.com; * Corresponding author, E-mail: cumthgfl@163.com

紫强等,2002), 活性氧化铝(尹国勋等,2007;张燕等,2005), 骨炭(王鼎,2008;王涌,2003), 羟基磷灰石等(徐卫华等,2012;王萍等,2009). HAP 具有合成方便,除氟容量高,可以再生等优点,但是粉末状的羟基磷灰石在水中存在容易分散、无法固定、再生麻烦等缺点. 针对以上问题,如果将 HAP 粉末加工成为具有一定硬度的颗粒状的滤料,这样可以很好地解决除氟时粉料分散的问题,然而成球后的羟基磷灰石与水的接触面减小,从而会降低羟基磷灰石的除氟容量. 为了充分利用羟基磷灰石的高除氟性能,冯莉等研究了羟基磷灰石球状料的热再生过程(Feng *et al.*, 2012). 通过再生,球料的总除氟容量可以达到 $3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 本实验主要针对 HAP 球状滤料的合成、表征以及吸附性能的研究,以期得到一种高效适用的除氟剂,方便生产应用.

2 材料和方法(Materials and methods)

2.1 HAP 球状滤料的合成

以磷酸和氢氧化钙为原料,配制氢氧化钙悬浊液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,磷酸浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,设置不同的氢氧化钙和磷酸的物质的量比(钙磷比),设置钙磷比为 2.30、2.04、1.92、1.84、1.67、1.60、1.55、1.5. 通过产物的结构表征及除氟容量判定结构的优劣. 通过选择除氟容量最高的产物,加入一定比例的凹凸棒土和粘合剂烧结而成.

2.2 结构表征

HAP 球状滤料的官能团结构通过用 FTIR (Nicolet-380 型,科学仪器部)和 XRD (D/Max-3B 型,日本理学(Rigaku)公司)进行表征,其表面结构通过 SEM (FEI Quanta TM 250 model) 进行表征.

2.3 吸附试验

选取粒径大小为 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 的 HAP 球状滤料,配制氟标准储备液 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测定时取一定体积的储备液稀释成 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟溶液. 氟离子浓度用离子色谱(Dionex ICS1100)进行检测,称取 0.5 g 左右的 HAP 球状滤料放入 150 mL 的氟溶液中一段时间后测定溶液中氟离子浓度,得出吸附容量随时间的变化关系. 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节含氟溶液的 pH 为 $2 \sim 11$,间隔为 1,在恒温振荡箱中振荡 80 min 后,测定溶液剩余氟浓度以及 pH. HAP 球状滤料吸附过程受温度的影响比较大,设置温度为 $15 \sim 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$,间隔为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$,振荡 80 min 后测定溶液中剩余氟浓度. 颗粒滤料的吸附等温线,吸附热

力学通过批次实验进行. 除氟容量的计算公式如下:

$$\text{DC} = \frac{C_0 - C}{m} \times V \quad (1)$$

式中,DC 为除氟容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为氟离子初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C 为吸附后剩余的氟离子浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为羟基磷灰石的质量(g).

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 HAP 球状滤料的合成

不同钙磷比下合成的产物除氟容量如图 1 所示:随着钙磷比不断上升,除氟容量也在不断下降,在钙磷比下降到 1.84 时除氟容量下降到最低,随着钙磷比继续降低除氟容量逐渐升高. 其可能原因是由于羟基磷灰石的表面电性:在钙磷比小于 1.84 时,反应结束后溶液呈酸性,此时羟基磷灰石的表面带正电荷,此时静电吸附起主要作用;在钙磷比大于 1.84 时,羟基磷灰石表面带负电荷,此时离子交换过程起主要作用;而在钙磷比为 1.84 时溶液呈中性,HAP 表面有的带正电荷有的带有负电荷,此外合成产物中杂质含量比较高,因此,此时的除氟容量最低. 在钙磷比为 1.50 时除氟容量为 $4.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,在钙磷比为 1.55 时除氟容量为 $4.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,此时除氟容量差别不大. 在实际合成过程中,为了降低磷酸的用量,同时保持羟基磷灰石的高除氟容量,选用钙磷比为 1.55 作为 HAP 粉料的合成比例. 在粉料成球过程中,单纯的粉料无法成球,因此在合成的粉末成品中掺入一定比例的凹凸棒土和粘合剂使之成球. 此外球料的粒径大小也需

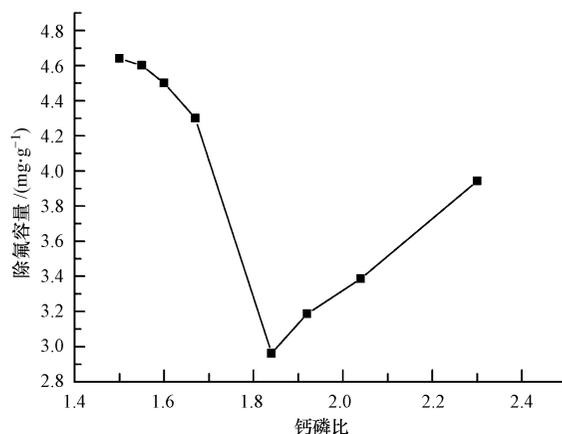


图 1 钙磷比的变化对 HAP 除氟容量的影响

Fig.1 Influence of different calcium phosphorous ratios on defluoridation capacity of HAP

要控制,粒径太大会影响羟基磷灰石的除氟性能,粒径太小在处理过程中会降低水的流速.通过实验验证球料的粒径控制在 0.5 ~ 1.0 mm 之间最好.成球以后的滤料在水中浸泡会松散,因此必须对球料进行烧结,然而烧结温度越高球料除氟容量就越低,烧结温度降低,球料的颗粒强度达不到要求.综合考虑,通过实验确定球料的烧结温度定为 350 °C,烧结时间为 2 h,烧结过程在常用的烧结炉中进行即可,烧结氛围为空气气氛.烧结产品的颗粒强度在 4 ~ 8 N · 颗⁻¹之间,比表面积在 70 ~ 80 m² · g⁻¹之间.

3.2 HAP 球状滤料的表征

图 2a 中在 3566 cm⁻¹ 处的吸收峰为 O—H 的伸缩振动,在 1040 cm⁻¹、567 cm⁻¹、602 cm⁻¹ 处为磷酸盐中 P—O 的拉伸弯曲振动,可初步判定合成产物为 HAP (Chen *et al.*, 2009); 图 2b 为 HAP 球状滤料的红外图,从图中可以看出 HAP 的特征吸收峰的位置并没有发生变化,可以得出成球过程没有改变羟基磷灰石的官能团结构.

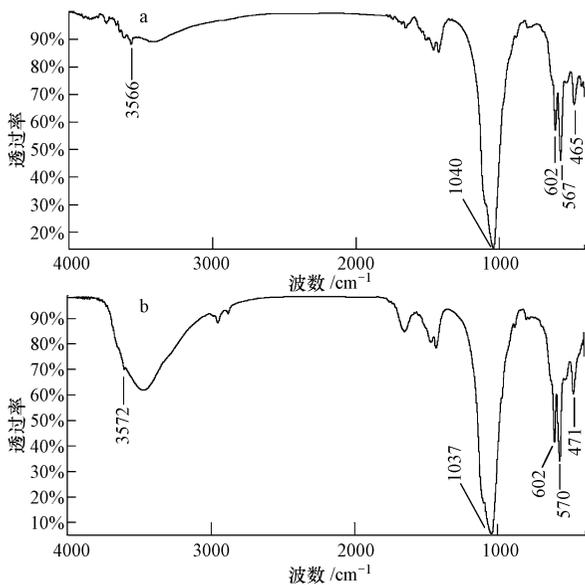


图 2 羟基磷灰石粉末 (a) 和球状滤料 (b) 红外图谱

Fig. 2 FTIR of HAP powder (a) and HAP globular filter (b)

图 3a 中在衍射角为 26°、32°、33°、40° 的衍射峰为 HAP 的特征衍射峰,可以看出产物的主要成分为 HAP (Sairam *et al.*, 2008). 图 3b 中可以看出 HAP 球状滤料中含有的主要成分为 HAP 和凹凸棒土,从而进一步说明在对 HAP 粉末成球过程中其结构并没有改变.

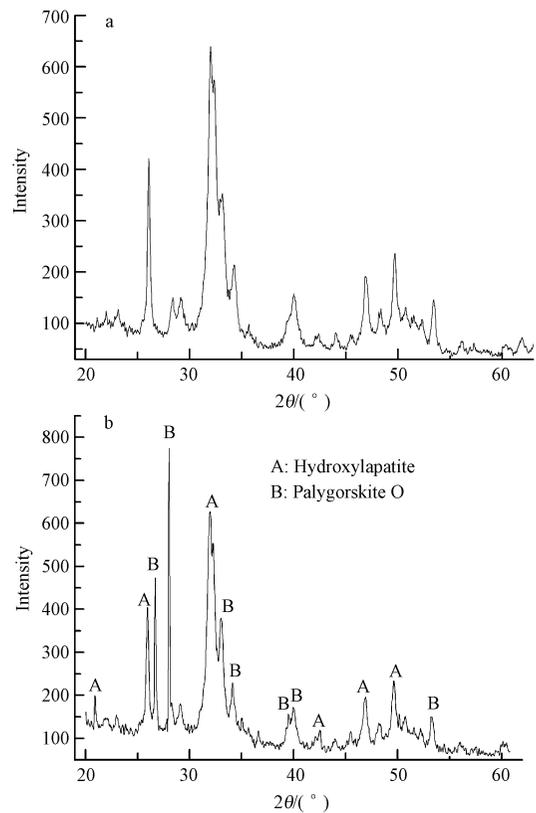


图 3 HAP 粉末 (a) 和球状滤料 (b) 的 XRD 图

Fig. 3 XRD of HAP powder (a) and HAP globular filter (b)

图 4 为球料的 SEM 扫描图,从图中可以看出 HAP 粉料和凹凸棒土互相嵌合在一起,呈物理混合.

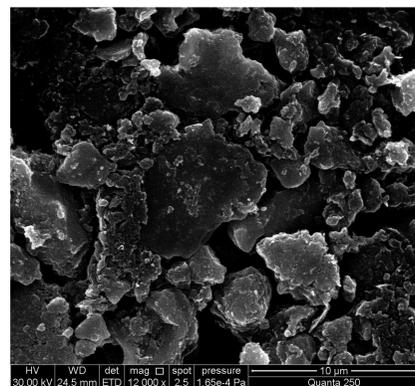


图 4 HAP 球料 SEM 图片

Fig. 4 SEM images of HAP globular filter

3.3 吸附过程影响因素

图 5 是不同吸附时间内除氟容量的变化关系,从图中可以看出滤料在 80 min 内,随着时间的增加滤料的除氟容量逐渐增加,在 90 min 左右吸附基本达到平衡,说明吸附过程进行的比较缓慢,其原因

是 HAP 粉末在成球后其比表面积变小了,在稀溶液中与氟离子的接触面相对面积变小,所以颗粒吸附平衡的时间明显延长。

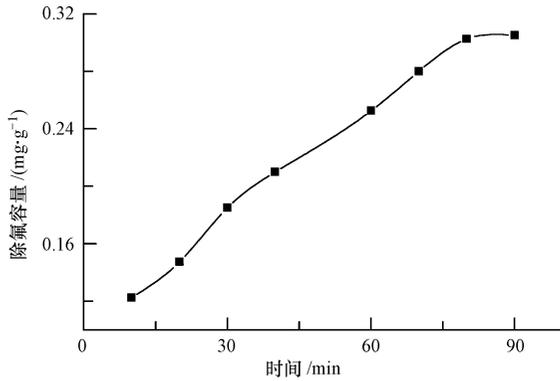


图 5 吸附时间对球状滤料除氟容量的影响

Fig. 5 Influence of sorption time on defluoridation capacity of globular filter

图 6 是溶液酸碱度对除氟过程的影响,图中可以看出在含氟水样 pH 为 3 左右时吸附效果最好,随着 pH 的升高吸附容量逐渐降低,当 pH 值升到 11 时,除氟容量只有 $0.055 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 其可能原因是在酸性条件下, HAP 表面带正电荷,有利于吸附 F^- ,随着 pH 的升高,羟基磷灰石表面带负电荷,不利于氟离子的吸附;此外,随着 pH 的升高,溶液中的 OH^- 与氟离子也会产生竞争. 图 7 中可以看出 HAP 球状滤料的 pH 等电点为 6.98,低于等电点的为化学吸附,高于等电点为物理吸附,此外还存在部分的离子交换 (Sairam *et al.*, 2008). 可以推断出球料的除氟机理是球料中羟基磷灰石上 $-\text{OH}$ 与 F^- 的作用 (如方程 1 所示),当溶液的 pH 值小于 pH 等电点时,吸附机理属于静电吸附过程 (如方程 2 所示),当溶液 pH 值大于 pH 等电点时,球料的吸附

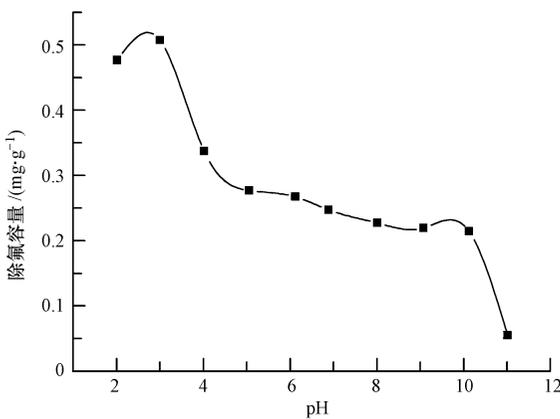
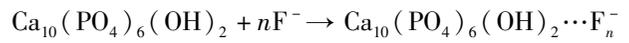


图 6 pH 值对球状滤料除氟容量的影响

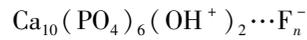
Fig. 6 Influence of pH on defluoridation capacity of globular filter

机理主要是离子交换过程 (如方程 3 所示)。

方程 1 球料的除氟机理:



方程 2 球料的除氟过程的静电吸附机理:



方程 3 球料吸附过程的离子交换机理:

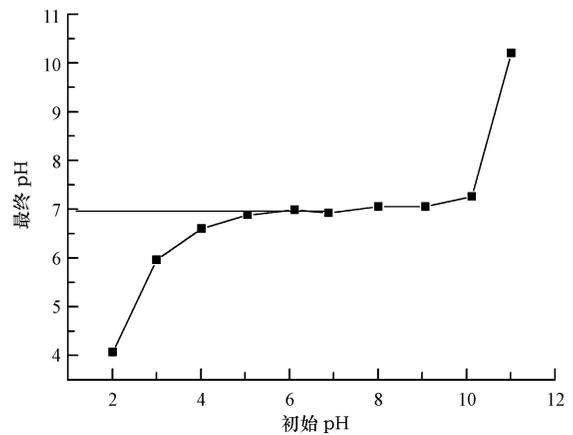
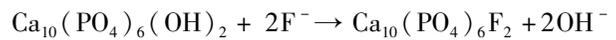
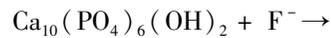


图 7 吸附前后 pH 的变化

Fig. 7 The change of pH before and after adsorption

图 8 是温度对 HAP 滤料吸附过程的影响,由图中可以看出,随着温度的升高除氟容量不断增加,说明吸附过程属于吸热过程,升高温度会促进吸附过程的进行。

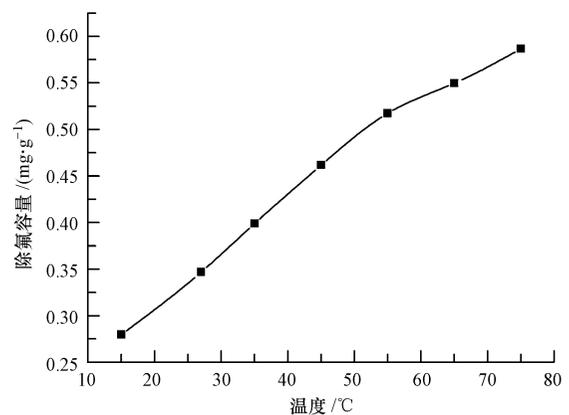


图 8 温度对除氟容量的影响

Fig. 8 Influence of temperature on defluoridation capacity

3.4 吸附等温线

吸附等温线可以表述为在恒定的温度下,不同浓度吸附质在吸附剂表面的累积程度的关系.分别配制含氟水浓度为 1、2、3、5、7、9、11 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别量取 150 mL 各浓度含氟水,加入 0.5 g 球料,在恒温振荡箱中振荡 90min,测定剩余浓度.采用 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线 (Langmuir, 1916; Freundlich, 1906) 对氟离子在滤料表面的吸附过程进行拟合,结果如表 1 所示.

Langmuir 吸附等温式的线性形式如公式 (2) 所示.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{q_0 b} \quad (2)$$

式中, q_e 是指单位质量的吸附剂在达到吸附平衡时除氟量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e 是指在平衡时溶液中氟的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_0 是吸附剂的最大吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); b 为吸附常数.

Freundlich 吸附等温式的线性形式如公式 (3) 所示.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_F \quad (3)$$

式中, q_e 是指单位质量的吸附剂在达到吸附平衡时除氟量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e 是指在平衡时溶液中氟的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); k_F 、 $1/n$ 均为常数.

表 1 吸附等温线相关参数

温度 /K	Langmuir 吸附方程			Freundlich 吸附方程		
	b	$q_0 / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	k_F	n	R^2
283	0.327	0.372	0.978	0.006	2.308	0.893
293	0.186	0.644	0.987	0.005	1.487	0.973
303	0.260	0.791	0.990	0.020	1.878	0.977

从表 1 可以看出, Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线对吸附过程的拟合效果都很好,但是从表中可以看出,在不同的温度下 Langmuir 吸附等温线对吸附过程的拟合结果更稳定,说明吸附过程更接近单层吸附.

3.5 吸附热力学

通过用 Khan 和 Singh 方法 (Khan *et al.*, 1987), 根据在不同温度下的吸附平衡, 利用 C_e 对 $\ln q_e/C_e$ 作图, 外推 C_e 为 0, 得到对应温度下的热力学常数 K^θ . 吸附过程的相关热力学参数, 即标准自由能变化 (ΔG^θ)、标准热力学焓变 (ΔH^θ)、标准热力学熵变

(ΔS^θ) 及其它相关参数值计算可以利用方程式 (4) 和 (5) 计算得到.

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta \quad (4)$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (5)$$

式中, T 是开氏温度 (K); R 是通用气体常数 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); K^θ 为热力学平衡常数 ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

在吸附过程中, 温度是主要的影响因素之一, 为了测定吸附热力学相关参数, 在吸附过程中选定 299 K、308 K 和 318 K 3 个温度点来测定 HAP 球状滤料的吸附容量. 相关结果列于表 2, 由表中可以看出, 羟基磷灰石吸附过程的 ΔG^θ 均小于 0, 说明吸附过程是自发进行的; 热力学熵变 ΔS^θ 大于 0, 说明吸附过程中氟离子在 HAP 滤料表面固液界面的有序性减小, 混乱度增加, 氟离子在滤料表面的吸附是随机的 (Alagumuthu *et al.*, 2010); ΔH^θ 为正值说明吸附过程是吸热过程.

表 2 HAP 吸附过程的相关热力学参数

T/K	$\Delta G^\theta / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\theta / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\theta / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
299	-3.90		
308	-4.28	0.0292	4.77
318	-4.55		

3.6 不同滤料的除氟性能对比

为了比较 HAP 球料与粉料与传统的除氟材料的除氟性能差异, 配制含氟水浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 选用 HAP 球料、HAP 粉料、沸石、骨炭、活性氧化铝、活性炭作为除氟材料, 在常温下采用静态吸附方式测定其除氟容量, 吸附时间为 12 h. 结果列于表 3. 由表中可以看出粉料羟基磷灰石在相同条件下的除氟容量最高, 而成球以后的 HAP 球料的除氟容量只有 $0.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其主要原因是成球以后球料中

表 3 不同滤料的除氟性能对比

除氟剂	材料粒径/mm	除氟容量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
HAP 球料	1~2	0.74
HAP 粉料	—	4.36
沸石	0.8~0.9	0.09
骨炭	—	2.73
活性氧化铝	2~3	1.81

的羟基磷灰石与含氟水的接触面变小. 在球料吸附饱和以后,通过加热处理对球料进行热再生(Feng *et al.*, 2012),并且加热再生过程可以持续 10 次以上,累积除氟容量可以达到 $3.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,此外热再生过程不需要添加额外的药剂,具有很好的环保性.

4 结论(Conclusions)

1)通过不同钙磷比合成的羟基磷灰石除氟容量可以看出,合成过程中钙和磷的物质的量配比控制在 1.5 到 1.6 之间.

2)HAP 滤料在除氟过程中受到时间、温度、酸碱度等因素的影响. 80 min 内吸附可以达到平衡;随着温度升高吸附效果越好,吸附过程最佳 pH 为 3 左右.

3)吸附过程符合 Langmuir 吸附等温线,吸附过程接近单层吸附.

4)HAP 滤料吸附过程属于吸热反应,吸附过程是自发进行的,吸附过程的 ΔH^θ 为 $4.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,吸附过程的 ΔS^θ 为 $0.0292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

责任作者简介:冯莉(1966—),女,教授,博士生导师,研究方向为饮用水除氟材料,饮用水净化,功能材料,胶体与界面化学. E-mail:cumthgl@163.com.

参考文献(References):

Alagumuthu G, Rajan M. 2010. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 158(3):451-457

Chen B H, Chen K I, Ho M, *et al.* 2009. Synthesis of calcium phosphates and porous hydroxyapatite beads prepared by emulsion method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1):365-371

Fan X, Parker D J, Smith M D. 2003. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials [J]. *Water Research*, 37(20):4929-4937

Feng L, Xu W H, Liu T F, *et al.* 2012. Heat regeneration of hydroxyapatite/attapulgite composite beads for defluoridation of

drinking water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 221/222: 228-235

Freundlich H M F. 1906. Über die adsorption in lösungen[J]. *Z Phys Chem*, 57A: 385-470

Langmuir I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 38: 2221-2295

Khan A, Singh R. 1987. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H^+ , Na^+ and Ca^{2+} forms[J]. *Colloid and Surf*, 24(1):421-427

李莉,王业耀,孟凡生. 2007. 含氟地下水饮用处理技术[J]. *地下水*, 29(5):85-86,142

Meenakshi, Maheshwari R C. 2006. Fluoride in drinking water and its removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1): 456-463

孟紫强,耿红,刘海龙. 2002. 6 种吸附材料饮水除氟效果的比较研究[J]. *中国地方病学杂志*, 21(5):373-376

Paul D R. 2004. Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis [J]. *Journal of Membrane Science*, 241(2): 371-386

Sairam S C, Natrayasamy V, Meenakshib S. 2009. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1/3): 618-624

Sairam S C, Natrayasamy V, Meenakshi S. 2008. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1/2): 206-215

王鼎. 2008. 粉末状骨炭用于饮用水除氟的试验研究[J]. *水资源保护*, 24(1):63-64,68

王萍,李国昌. 2009. 羟基磷灰石的制备及除氟性能研究[J]. *环境工程学报*, 3(3):564-568

王涌. 2003. 饮用水骨炭除氟机理的研究[J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2(5):423-426

徐卫华,冯莉,刘腾飞. 2012. 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*, 6(7):2351-2355

薛英文,杨开,梅健. 2010. 混凝沉淀法除氟影响因素试验研究[J]. *武汉大学学报(工学版)*, 43(4):477-480,493

尹国勋,姜雪,朱利霞. 2007. 活性 Al_2O_3 在高氟区地下水水质处理中的应用[J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 26(1):32-35

张燕,谢虹,贾文波,等. 2005. 活性氧化铝除氟剂的再生性能研究 [J]. *武汉大学学报(理学版)*, 51(4):457-460