

铝改性赤泥吸附剂的制备及其除氟效能的研究

魏 宁 栾兆坤 王 军* 史 丽 赵 颖 武洁玮

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 以铝工业废矿渣为原材料, 通过铝盐改性及焙烧活化处理, 制备了水中除氟吸附剂。研究考察了吸附剂吸附氟能力、反应时间、pH 值以及投加量对吸附效果的影响。结果表明, 铝改性赤泥吸附剂具有较好的除氟效果, 未焙烧铝改性赤泥吸附剂及经过 200 °C 焙烧活化赤泥吸附剂的饱和吸附量分别达到 68.07 和 91.28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于原状赤泥的饱和吸附量 13.46 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经吸附后出水氟含量低于 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的国家饮用水标准。吸附规律符合 Langmuir 等温方程, 溶液 pH 值显著影响除氟效果, 在溶液 pH 值为 7~8 时达到最佳去除效果。

关键词: 赤泥; 铝改性; 吸附剂; 吸附除氟

中图分类号: O614.3⁺1; O613.41

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0849-06

Preparation of Modified Red Mud with Aluminum and Its Adsorption Characteristics on Fluoride Removal

WEI Ning LUAN Zhao-Kun WANG Jun* SHI Li ZHAO Ying WU Jie-Wei

(State Key Laboratory Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: Red mud (RM), a waste tailing from alumina production, was modified with AlCl_3 (MRMA) and heat activation (MRMAH) for the removal of fluoride from water. The adsorption efficiency and the influences of various factors were investigated, such as reaction time, pH values and dosage of adsorbent. The results showed that the capacity of adsorption of MRMA and MRMAH at 200 °C were 68.07 and 91.28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, which were much higher than that of RM with 13.46 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The fluoride concentration after adsorption was below 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ according with national drinking water standards. The Langmuir isotherm was the best-fit adsorption isotherm model for the experimental data. The solution pH values affected the removal efficiency significantly, and the highest removal efficiency can be achieved at pH value 7~8.

Key words: red mud; modification with aluminum; adsorbent; fluoride removal by adsorption

氟元素是生物所需必要微量元素, 摄取适量的氟有助于人类牙齿和骨骼的健康, 根据 WHO 建议, 饮用水中最适氟化物浓度应在 0.5~1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于此范围的浓度可能导致氟中毒, 可能引发骨骼和神经方面的疾病^[1,2]。近年来国内外针对水体中氟离子的去除出现了很多工艺, 吸附法以其较好的去除效果, 得到了最为广泛的应用。目前国内外常用的吸附材料包括: 含铝吸附剂(如活性氧化铝)、碳质材

料(如活性炭、骨炭、碳纳米管)、生物类(如壳聚糖)、天然矿物类、以及基于这些材料所做的一些改性吸附剂。其中得到普遍肯定的是活性氧化铝除氟剂及其改性材料。

赤泥, 是铝土矿在拜耳法溶出过程或烧结法熟料在溶出过程中产生的残渣。随着我国铝工业的快速发展, 目前我国赤泥年堆积量约 1 000 万吨, 预计到 2010 年, 我国氧化铝年产量将达到 1 600~2 000

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-01-14。

“十一五”国家环保公益行业科研专项(No.200709037), “十一五”国家科技支撑计划(No.2006BAD01B02-02)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: junwang@rcees.ac.cn

第一作者: 魏 宁, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 吸附技术与材料。

万吨,赤泥年堆积量将达到 1 500~2 000 万吨。随着赤泥的堆积量不断增加,不仅占用大量土地,而且严重威胁水体、大气和土壤环境,因此,利用赤泥作为吸附剂制备材料,实现废旧资源再利用,对发展循环经济与保护生态环境有着重要的意义^[3]。

由于赤泥中含有活性组分,如铁、铝、钛等,很多研究将赤泥作为吸附材料来治理污水和废气,但通常赤泥都需经过改性处理以提高吸附能力。目前,赤泥改性的主要方法包括:高温焙烧、酸化、盐活化。3 种改性赤泥分别可以改善原赤泥的孔道结构,有利于污染物进入并进行有效吸附;在表面形成正电荷空洞,有利于阴离子与赤泥的有效接触;平衡硅氧四面体负电荷,使层间阳离子具有可交换性。

对于利用赤泥作为吸附剂去除水中污染物,国内外研究主要集中于去除水体中金属离子,而无机物去除方面多集中于砷、磷等^[4,5]。对于饮用水中常见污染物氟的吸附研究在国外较少,国内的文献报道

几乎没有。本研究以赤泥作为原料,利用其中所含金属氧化物来制备除氟吸附剂,并考察其除氟效能,包括时间、投加量、pH 值等因素对除氟效果的影响。

1 材料与方法

1.1 铝改性赤泥的制备

实验所用赤泥来自山东铝业公司,为烧结法赤泥,其主要化学成分分析结果见表 1。常温下向 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入经烘干 12 h、研磨、过 100 目筛后的原状赤泥粉末,中速搅拌 ($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 条件下,控制体系最终 pH=3,慢速搅拌 ($150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 24 h。将此赤泥悬浊液缓慢加入到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,直至该碱液体系 pH 值降到 7~8 后,静置 12 h 后离心得固体,将其置于马福炉中焙烧 2 h,焙烧温度为 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$,研磨过 100 目筛备用。图 1 是原状赤泥与铝改性赤泥的能谱分析,通过对比,很明显看出吸附剂表面的铝含量显著增加。

表 1 烧结法赤泥(原状赤泥)主要化学成分及质量百分含量

Table 1 Composition and properties of RM used

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO and MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Ignition loss
13.44%	23.98%	12.80%	13.00%	6.22%	0.40%	12.24%	16.45%

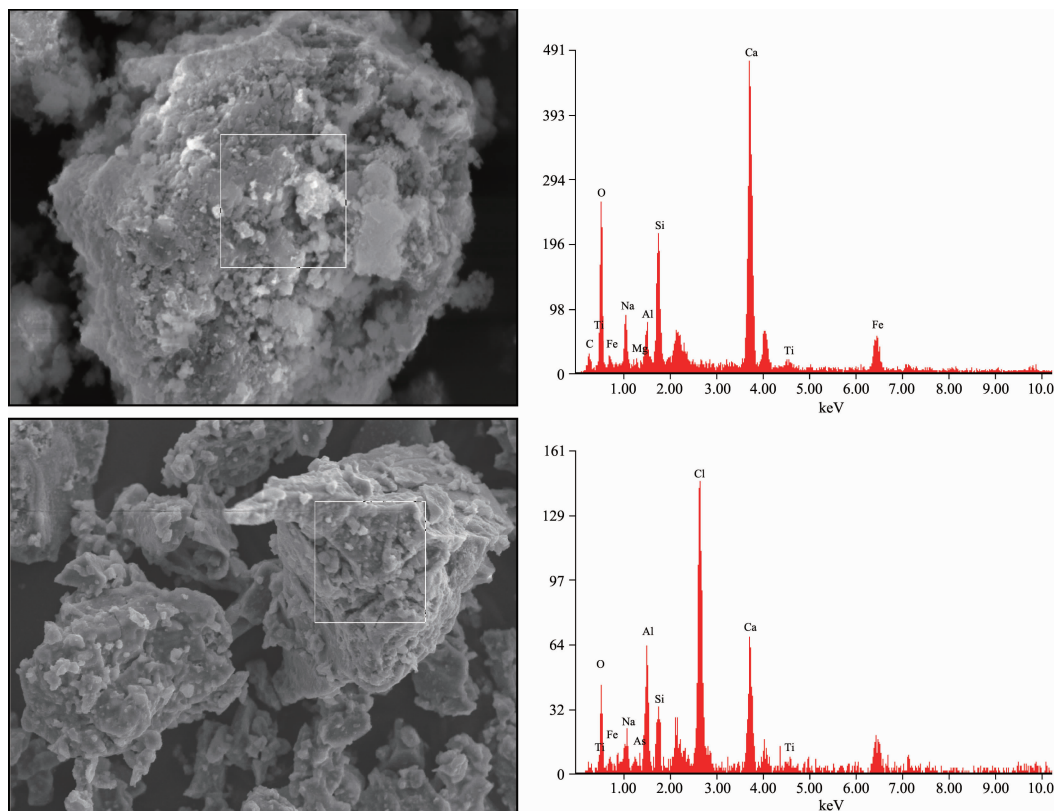


图 1 铝改性赤泥能谱分析图

Fig.1 EDX report of red mud and modified red mud with aluminum

1.2 含氟离子模拟水的配制

称取 1.105 g NaF 溶于 1 000 mL 超纯水中,配成 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF 储备液,采用超纯水稀释至所需浓度并实测。以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 作批次实验的电解质溶液。以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 值。全部试剂为分析纯。

1.3 测试项目及方法

溶液中氟离子的测定采用离子色谱法测定 (Metrohm 861 Advanced Compact IC); 样品 pH 值采用 pH 计 (ORION-710A) 测定; 样品微观外貌的观察采用 30 kV 扫描电镜 (SEM, HITACHI S3000N); ζ 电位使用 ζ 电位仪 (Malvern Zetasizer 2000) 测定。设计平行实验 (3 次) 取平均值进行数据分析。

1.4 吸附实验

将制备好的铝改性赤泥吸附剂进行静态吸附实验: 取所需浓度的含氟水溶液于 250 mL 具塞锥形瓶中, 以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 作批次电解质溶液, 投加 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 改性赤泥, 在 25°C 恒温条件下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡 1 h, 静置沉降, 取上清液用离子色谱仪测定溶液中氟离子含量。单位质量吸附剂除氟量 (Q) 以式 (1) 进行计算

$$Q = (C_i - C_e)V/m \quad (1)$$

式中: C_i : 初始溶液中的氟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e : 平衡时溶液中的氟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V : 反应溶液体积 (L); m : 吸附剂质量 (mg)。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

在前期实验中发现温度条件对吸附结果的影响并不明显, 因此本文所列吸附实验均在室温 ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) 条件下进行。选取不同初始浓度含氟溶液 ($5, 10, 20, 40, 60, 100, 150, 200, 250, 350, 450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 在室温下进行吸附等温实验 (吸附剂用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),

分别考察原状赤泥、铝改性赤泥、及焙烧不同温度 ($200, 300, 400, 600, 800^\circ\text{C}$) 铝改性赤泥的饱和吸附量。通常用来描述吸附过程的模型包括 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 BET 吸附等温式 3 种, 将实验数据分别进行拟合, 结果发现 Langmuir 的拟合效果最好, 因此本文采用 Langmuir 吸附等温式对数据进行拟合分析:

$$C_e/Q_e = 1/(Q_0 b) + C_e/Q_0 \quad (2)$$

式中: Q_0 : 氟饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e : 平衡时氟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_e : 吸附剂吸附氟的量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b : 系数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

Langmuir 线性回归处理结果如图 2 和表 2 所示。结果表明, 所制备的吸附剂与 Langmuir 方程较吻合, 由于 Langmuir 方程是基于单分子层吸附的假设建立的, 因此推断该吸附过程属于单分子层吸附。铝改性赤泥和焙烧铝改性赤泥可将原状赤泥对氟的饱和吸附容量从 $13.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 分别提高到 68.07 和 $91.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。较传统活性氧化铝的吸附容量提高 4~5 倍, 后者在 $\text{pH}=7.0$ 时的最大吸附量是 $12.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [6]。

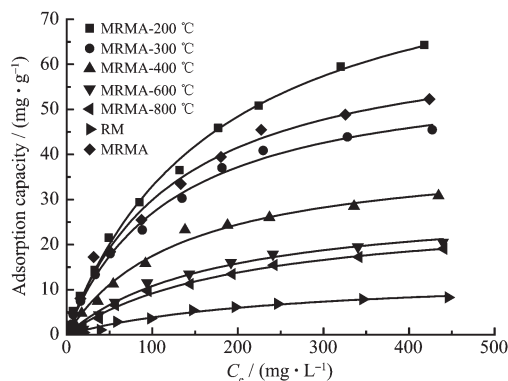


图2 各吸附剂吸附氟 Langmuir 等温吸附曲线
Fig.2 Langmuir isotherm plots for fluoride adsorption

由表 2 可知, 经过 200°C 焙烧改性的赤泥吸附

表 2 氟吸附 Langmuir 等温模型参数表

Table 2 Langmuir isotherm parameters for fluoride adsorption

Adsorbent	$Q_0 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
RM	13.46	0.004 0	0.985 2
MRMA	68.07	0.007 8	0.991 9
MRMAH-200 °C	91.28	0.005 7	0.997 3
MRMAH-300 °C	59.85	0.008 2	0.995 4
MRMAH-400 °C	40.83	0.007 5	0.991 8
MRMAH-600 °C	29.71	0.005 7	0.987 6
MRMAH-800 °C	27.95	0.004 9	0.994 4

剂,其饱和吸附量有了大幅的增加,但随着焙烧温度的提高,改性赤泥的饱和吸附量又逐渐降低。这可能是由于焙烧挥发了原赤泥中所含水分,并产生了微孔,增大了比表面积,激活表面羟基官能团,进而提高了吸附能力。但温度过高导致赤泥中金属氢氧化物和方解石的分解,造成除氟能力的下降。

2.2 吸附动力学

在不同初始氟离子浓度 ($3, 5$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 控制溶液 pH 值为 $7 \sim 8$, 吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 室温下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡, 考察 200°C 焙烧铝改性赤泥吸附剂对氟的吸附动力学(图 3)。在吸附初始阶段, 吸附效能迅速提高, 在 20 min 后达到最大吸附量, 此后趋于稳定, 说明达到吸附平衡。

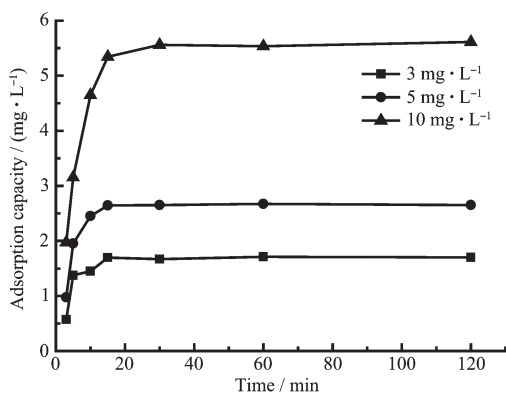


图 3 反应时间对于铝改性赤泥除氟效能的影响

Fig.3 Fluoride removal depending on contact time with modified red mud with aluminum

动力学实验表明, 氟离子静态吸附动力学方程与准二级动力学方程具有较好的拟合性, 准二级动

力学方程是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制, 这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移。准二级吸附动力学方程为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

式中: k_2 : 准二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e : 平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t : 时间 t 时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

利用上述表达式可定量描述铝改性赤泥吸附剂对氟离子的吸附量随时间的变化关系。结果表明(见图 4), 准二级速率方程能较好的反映该吸附除氟过程, 并可推测吸附速率受化学吸附机理的控制。在利用一级速率方程对实验数据进行拟合时, 拟合确定系数 R^2 相对较低, 推断此吸附过程在 3 种不同浓度 ($3, 5, 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下不受扩散步骤控制。在研究水体中有害阴离子吸附剂的研究中也发现, 准二级速率方程比一级速率方程的确定系数更高, 能更好地反映吸附剂对吸附质的动态吸附行为^[7]。

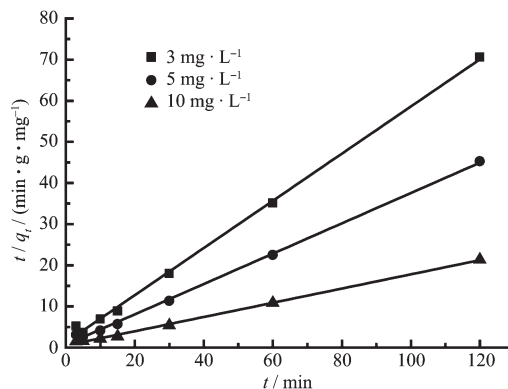


图 4 准二级动力学方程对除氟实验数据的拟合

Fig.4 Pseudo-second-order fit curves of fluoride adsorption

表 3 铝改性赤泥吸附氟的准二级动力学参数

Table 3 Parameters of pseudo-second-order fit curves of fluoride adsorption

$C_i / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Pseudo-second-order fit curves		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
3	1.890	0.997 9	0.013 9
5	2.963	0.998 3	0.022 2
10	5.865	0.998 2	0.008 6

2.3 pH 值对除氟效果的影响

氟离子初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他条件同上, 考察体系 pH 值对吸附剂除氟效能的影响(见图 5)。由图可见, 与原状赤泥相比, 改性赤泥吸附剂在溶液 pH 值为 $7 \sim 8$ 时达到最佳的除氟效果, 改性吸附剂对氟的适宜 pH 值高于原状赤泥, 这与前者的等电点高于后者的实验结果相符, 参照 ζ 电位对吸附剂

表面电荷的表征(见图 6)。由图 5 可知, 当 $\text{pH} > 8$ 时, 随 pH 值增大 3 种吸附剂的吸附量急剧下降, 这显然与吸附剂表面带电性有关, 在 $\text{pH} > 8$ 条件下, 吸附剂表面带负电, 随 pH 值增大, 表面负电荷密度增大, 导致对 F^- 的抑制作用增强, 因而不利于 F^- 的吸附。但在 $\text{pH} > 9$ 条件下, 仍有吸附发生, 说明电性作用并非是引起该吸附发生的唯一因素^[9]。实验利用

铝在 pH 值为 7~8 时形成无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 凝胶, 与溶液中氟离子发生离子交换反应, 而当溶液 $\text{pH} > 8$ 时, 铝的形态主要以铝酸阴离子 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形式存在, 因而除氟效能有所降低^[9]。

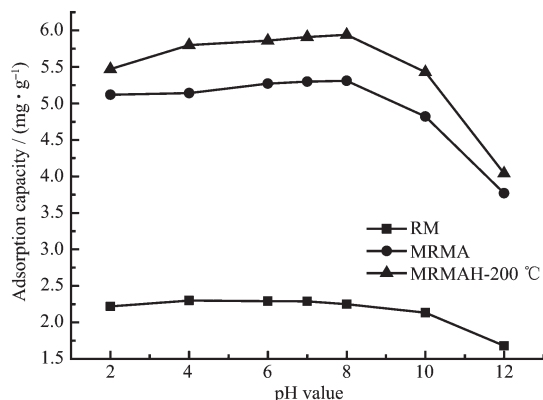


图5 pH 值对于铝改性赤泥除氟效能的影响
Fig.5 Effect of pH value on the fluoride removal by modified red mud with aluminum

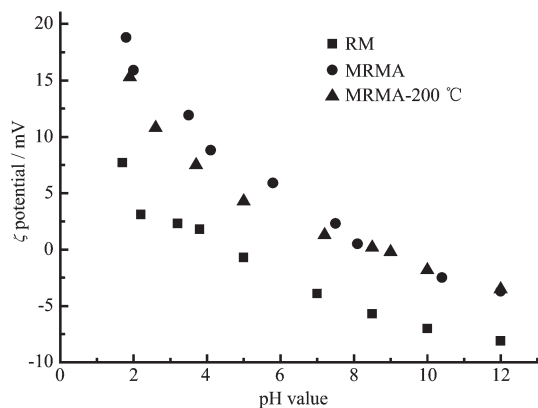


图6 pH 值与 ζ 电位变化关系
Fig.6 Relation between ζ potential and pH value

2.4 吸附剂投加量对除氟效果的影响

实验考察了 200 °C 焙烧铝改性赤泥吸附剂的投加量对于除氟效果的影响, 初始氟浓度分别为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 20 min, 其他条件同上。结果如图 7 所示。结果表明随吸附剂投加量的增大, 氟离子的去除率增大, 但单位吸附剂的吸附量却逐渐下降。在初始氟浓度 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系中, 当吸附剂投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 除氟率接近 70%, 出水氟浓度为 $0.6913 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 在初始氟浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系中, 当吸附剂投加量为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 除氟率接近 87%, 出水氟浓度为 $0.8687 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均低于国家饮用水标准要求的 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 吸附剂的脱附实验

采用 NaOH 溶液对铝改性吸附剂在室温条件

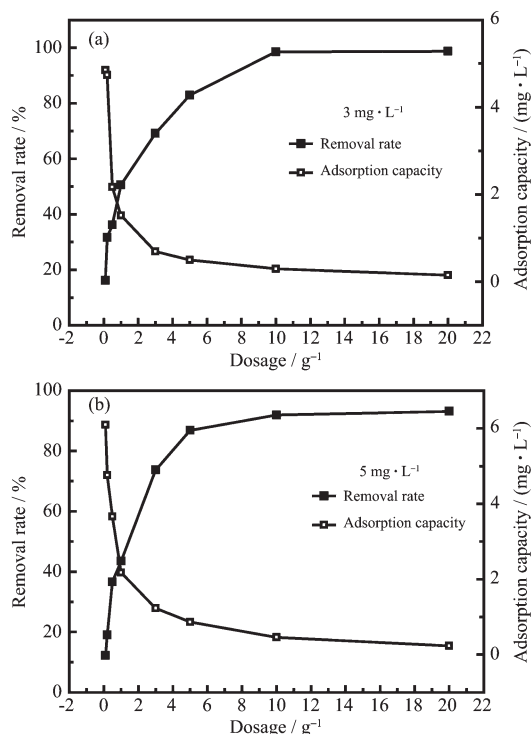


图7 吸附剂投加量对氟吸附去除率和吸附量的影响
Fig.7 Effects of adsorbent dosage on fluoride removal efficiency and capacity

下进行脱附实验, 实验结果如图 8 所示。由图 8 可知, NaOH 溶液可以较好地吸附剂吸附的氟进行脱附, 随着 NaOH 浓度的增加脱附率也逐渐提高, 在 NaOH 浓度达到 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 脱附率可达 91.2%, 此后随碱液浓度增加, 脱附率提高不明显, 因此可以选择 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 作为脱附剂。

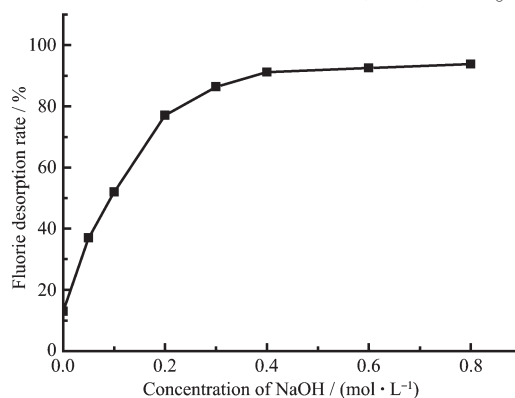
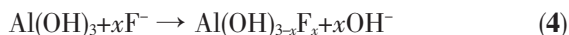


图8 NaOH 对氟脱附率的影响
Fig.8 Effect of NaOH concentration on desorption of fluoride

2.6 吸附机理探讨

目前研究铝对氟离子的吸附多集中于活性氧化铝对于氟离子的吸附, 关于采用无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 对氟离子吸附作用的研究相对较少。当 $\text{pH} > 7$

时, 残留在水中的大部分水解态铝转化成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶沉淀微粒, 同时吸附在胶体表面的单体或低聚态会发生进一步的水解-沉淀反应, 最终结果是在胶粒表面形成氢氧化铝的凝胶沉淀包裹层^[10]。实验中利用铝在 pH 值为 7~8 时形成无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 凝胶, 并与溶液中氟离子发生如下反应:



有研究指出, 氟离子在 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 的吸附过程是离子交换过程, 释放的 OH^- 会增加溶液 pH 值。当 $\text{pH} > 7$ 时, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 的溶解度随 pH 值的上升而增加^[9], 因此研究其吸附作用时需要考虑 pH 值和 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 含量的变化。通过测定反应后溶液 pH 值变化进一步验证以上反应机理, 以铝改性赤泥吸附剂做不同吸附量及反应后溶液 pH 值测定实验, 初始 pH 值均为 7 ± 0.2 , 吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡时间 24 h, 结果如图 9。从图中可以得出在初始 pH 值基本相同的条件下溶液的平衡 pH 值随吸附量的增加而增加, 在投加了 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铝改性吸附剂的 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氟水溶液中, 经过吸附平衡后, 体系 pH 值由初始 $\text{pH} = 7$ 上升到 $\text{pH} = 7.9$, 虽吸附过程导致溶液 pH 值略有升高, 但仍在中性范围内, 该结果进一步验证了上述反应机理。

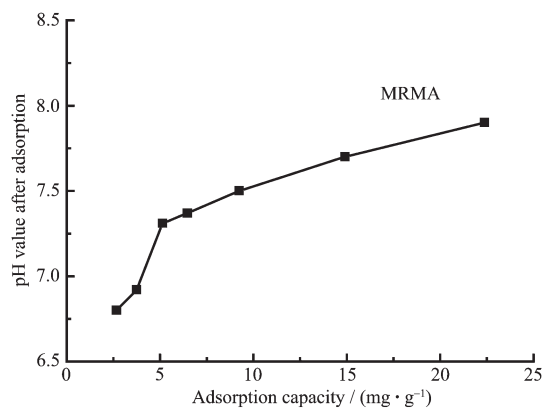


图 9 吸附量对平衡 pH 值影响

Fig.9 Effects of the amount of fluoride adsorbed on pH value after adsorption

3 结 论

(1) 通过铝改性制备的除氟吸附剂极大的提高

了原状赤泥的除氟效能, 其饱和吸附容量为 $68.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧处理后的铝改性吸附剂其最大吸附容量可达 $91.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 铝改性吸附剂除氟的最佳 pH 值为 7~8, 且吸附在 20 min 即可达到平衡。在初始氟浓度 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系中, 当 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧铝改性赤泥吸附剂投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 除氟率接近 70%, 出水氟浓度为 $0.6913 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于国家饮用水标准 $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) Langmuir 吸附等温线模型能够很好地描述铝改性赤泥吸附剂的吸附规律。吸附动力学实验数据与准二级速率方程拟合较好。吸附后的赤泥可通过 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行脱附, 脱附率达 92.1%。

参考文献:

- [1] Fan X, Parker D J, Smith M D. *Water Research*, **2003**, *37* (20):4929~4937
- [2] Ghorai S, Pant K K. *Chemical Engineering Journal*, **2004**, *98* (1):165~173
- [3] LIU Zi-Gao(刘子高), YANG Chang-Shi(杨昌适), CHENG Zong-Hao(程宗浩), et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(*Zhongguo Youse Jinshu Xuebao*), **1997**, *7* (1):40~44
- [4] LI Yan-Zhong(李燕中), LIU Chang-Jun(刘昌俊), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), et al. *Acta Scientiae Circumstantiae* (*Huanjing Kexue Xuebao*), **2006**, *26*(11):1775~1779
- [5] Zhang S, Liu C, Luan Z, et al. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, *152*(4):486~492
- [6] Wasay S A, Tokunaga S, Park S W. *Separ Sci Technol*, **1996**, *31*:1501~1514
- [7] DI Ze-Chao(狄泽超). *Thsis for the Doctorate of Tsinghua University*(清华大学博士论文). **2005**.
- [8] ZHAO Jian-Guo(赵建国). *Application of Adsorption Mechanism*(吸附作用应用原理). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [9] LU Jian-Hang(卢建杭), LIU Wei-Ping(刘维屏), ZHENG Wei(郑巍). *Acta Scientiae Circumstantiae* (*Huanjing Kexue Xuebao*), **2000**, *a*(6):709~714
- [10] Letterman R D. *Water Research*, **1983**, *17*(2):195~204