



移动扫码阅读

李喜林, 杨雯雯, 周天然, 等. 响应曲面法优化蛇纹石负载羟基磷灰石去除矿区地下水氟铁锰研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(4): 231-238.

LI Xilin, YANG Wenwen, ZHOU Tianran, *et al.* Optimization of Srp/HAP for removal of fluoride, iron and manganese from groundwater in mining area by response surface methodology[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(4): 231-238.

## 响应曲面法优化蛇纹石负载羟基磷灰石去除矿区地下水氟铁锰研究

李喜林, 杨雯雯, 周天然, 王文菊, 刘玲, 张龙, 高佳佳, 刘思源

(辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:**为了解决矿区地下水中  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  严重超标问题, 采用湿法化学共沉淀法制备了蛇纹石负载羟基磷灰石 (Srp/HAP) 复合吸附剂, 对地下水中氟、铁和锰进行同步去除研究。通过间歇试验和 CCD(中心复合)响应优化试验, 探究投加量、反应时间、pH 值对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除效果的影响, 建立以  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  去除率为响应值的二次回归模型。对 Srp/HAP 进行了吸附再生试验, 探究其可重复利用性。结果表明, Srp/HAP 处理  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  质量浓度分别为 5 mg/L、20 mg/L 和 5 mg/L 复合水样的最佳反应条件为: 投加量为 3.64 g/L, 反应时间为 120.47 min, pH=6.3, 对应  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的去除率分别为 98.23%、99.9%、99.7%, 出水达到《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)要求。CCD 优化试验模型可以较好地拟合 Srp/HAP 对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  的吸附过程。预测值与试验值的绝对误差均低于 5%, 证实试验模型可靠。Srp/HAP 复合颗粒经 5 次再生后, 对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的去除率分别降低 16.13%、10.5%、15.4%, 小于 20%, 可作为处理含氟、铁、锰离子地下水的优良吸附剂。

**关键词:** 矿区地下水; 矿井水处理; 氟; 铁; 锰; 蛇纹石; 羟基磷灰石; 响应曲面法

中图分类号: X752

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)04-0231-08

### Optimization of Srp/HAP for removal of fluoride, iron and manganese from groundwater in mining area by response surface methodology

LI Xilin, YANG Wenwen, ZHOU Tianran, WANG Wenju, LIU Ling, ZHANG Long, GAO Jiajia, LIU Siyuan

(School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** In order to solve the serious problems of  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  in underground water of mining area, the serpentine loaded hydroxyapatite (Srp/HAP) composite adsorbent was prepared by wet chemical coprecipitation method, and the simultaneous removal of fluorine, iron and manganese in underground water was studied. Through batch experiment and CCD response optimization experiment, the effects of dosage, reaction time and pH on the removal efficiency of  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  were investigated, and a quadratic regression model with the removal rates of  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as response values was established. Srp/HAP adsorption and regeneration experiments were carried out to explore its reusability. The results show that the optimal reaction conditions of Srp/HAP treatment of complex water samples with mass concentrations of  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  of 5 mg/L, 20 mg/L and 5 mg/L respectively are as follows: When 3.64 g/L water sample was added, the reaction time was 120.47 min and the pH value was 6.3, the corresponding removal rates of  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  were 98.23%, 99.9% and 99.7% respectively. The effluent shall meet the requirements of the 《Standards for drinking water quality》(GB5749—2006). The adsorption process of  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  by Srp/HAP was well fitted by the CCD optimized experimental model. The absolute error between the predicted value and the experimental value is less than 5%, which proves that the experimental model is reliable. After five times of regeneration, the removal rates of  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  by Srp/HAP composite particles decreased by 16.13%, 10.5% and 15.4%, respectively, less than 20%. Srp/HAP composite particles can be used as an excellent adsorbent for the treatment of groundwater containing fluoride, iron and manganese ions.

收稿日期: 2022-05-01

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0686

基金项目: 国家重大研发计划重点专项资助项目(2017YFC1503106); 辽宁省百千万人才工程资助项目(2018C01); 辽宁省大学生创新创业训练计划资助项目(S202010147028)

作者简介: 李喜林(1979—), 男, 满族, 河北承德人, 教授, 博士生导师。E-mail: leexilin501@163.com

**Key words:** mining ground water; mine water treatment; fluoride; mron; manganese; serpentine; hydroxyapatite; response surface method

## 0 引言

矿山开采、人类活动造成地下水污染加剧,这对于以地下水作为主要饮用水源的煤矿区和广大农村地区造成了不小的影响,其中以地下水高氟、高铁锰的问题尤为突出<sup>[1]</sup>。长期摄入含氟地下水,会导致脑损伤以及甲状腺疾病<sup>[2]</sup>;人体摄入过多的铁和锰会损伤脏器和神经系统,对人体造成不可逆的危害<sup>[3]</sup>。因此,研究矿区地下水氟、铁和锰同步去除技术具有重要意义。

目前,国内外对单独去除氟、铁、锰离子的研究很多<sup>[4-5]</sup>。其中,吸附法以效果好、成本低和对环境污染较小等优点,成为近年来除氟去铁锰的首选方法。天然矿物价格低廉、化学稳定性好,在水处理研究中得到了不同程度的应用,如沸石<sup>[6]</sup>、海泡石<sup>[7]</sup>、电气石<sup>[8]</sup>、羟基磷灰石(HAP)<sup>[9]</sup>、蒙脱石<sup>[10]</sup>等。HAP是一种天然的磷灰石矿物,20世纪初,日本学者SUZUKI等<sup>[11]</sup>首次将HAP作为吸附材料处理 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等污染废水,发现HAP对金属阳离子具有良好的吸附能力。而后有大量学者开展了HAP对 $\text{F}^-$ 、重金属离子吸附去除过程和能力研究<sup>[12-13]</sup>。但HAP易团聚,不易与水分离,并且制备需在碱性环境下完成水解反应,需消耗大量的氨水,成本高。蛇纹石(Srp)作为一种有前景的天然吸附剂,对单独除氟,吸附重金属离子有很好的效果,同时Srp也是良好的载体,但单独使用存在碱度释放,出水pH较高的问题<sup>[14-15]</sup>。在此基础上,课题组<sup>[16]</sup>前期研发了蛇纹石负载羟基磷灰石(Srp/HAP)复合吸附剂,该吸附剂既具备Srp片状卷曲结构,又解决了HAP团聚问题,可作为矿区处理含 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 地下水的优良吸附剂。

响应优化法(RSM)是一种通过少量试验即可得到试验因子之间最佳组合的一种数学统计分析方法,既包含单个因素,又包含因素之间交互作用对试验结果影响。近年来,许多学者利用RSM对吸附剂的制备条件以及工艺运行参数等进行了优化研究<sup>[17]</sup>。但在以往的研究中,大多侧重于研究对单一离子去除条件的优化,而很少有对多种离子同步去除条件的优化研究,将间歇试验和RSM应用于复合吸附剂处理含 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 地下水的吸附影响研究,国内外未见报道。

因此,笔者在课题组前期吸附剂制备基础上,为进一步探究不同影响因素之间的交互作用对 $\text{F}^-$ 、

$\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的吸附性能的影响,采用响应面设计优化工艺条件,建立了投加量、反应时间、pH值的预测模型,为Srp/HAP处理含 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 地下水提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

Srp/HAP复合颗粒制备:按固液比为20%称取120目(粒径0.125 mm)的蛇纹石(蛇纹石取自中国辽宁省营口市大石桥后仙峪硼矿区)均匀分散在0.5 mol/L的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌6 h后将1 mol/L磷酸溶液(控制Ca/P物质的量之比为1.67)缓慢滴入溶液中形成凝胶。陈化20 h后滴加氨水调节pH至11,再陈化24 h,抽滤,洗涤后滤饼在烘箱(GZX-9246MBE)中90 °C烘干72 h成干凝胶。然后将该凝胶置于马弗炉(SX<sub>2</sub>-2.5-10A)中,400 °C煅烧60 min后,通过120目筛磨碎,加入2%糊化的醚化淀粉,制成3~5 mm的颗粒,经180 °C下煅烧90 min后制备成Srp/HAP复合颗粒吸附剂。

复合水样模拟辽宁地区地下水水质,以氟化钠、硫酸亚铁、硫酸锰进行配制,各离子质量浓度分别为 $\text{F}^-$ 为5 mg/L、 $\text{Fe}^{2+}$ 为20 mg/L、 $\text{Mn}^{2+}$ 为5 mg/L,pH控制为6.1。

### 1.2 试验方法

间歇试验:取150 mL复合试验水样置于锥形瓶中,分别进行了投加量(50~800 mg)、反应时间(30~210 min)及pH(2~9)为因子的间歇试验,反应后分别测定 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度和pH值。

中心复合设计(CCD)与响应面优化试验:CCD是RSM常用的优化设计方法之一,是基于5水平的试验设计方法,可以将因素与结果进行非线性的评估,从而对双向交互作用进行更好的预估<sup>[18]</sup>。选取投加量、反应时间、pH值作为响应因素,分别以 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 表示。以间歇试验确定的最优条件为基准水平,确定试验因素水平见表1。以复合水样中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 去除率为响应值,以此构建响应面进行研究。

模型表达式如下:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

其中: $y$ 为响应值; $b_0$ 、 $b_i$ 、 $b_{ii}$ 、 $b_{ij}$ 分别为常数、线性参数、二阶参数以及交互参数。

表1 CCD实验因素水平下编码取值

Table 1 Coding value under the level of CCD experimental factor

编码	不同水平下各编码取值				
	-1.682	-1	0	1	1.682
$X_1$	197.73	300	450	600	702.27
$X_2$	69.55	90	120	150	170.45
$X_3$	4.32	5	6	7	7.68

Srp/HAP解吸再生试验:采用0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ 对污染后的Srp/HAP吸附剂进行再生试验,评价其可重复使用性。首先,采用间歇式试验对已经吸附过 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 的Srp/HAP颗粒进行解吸,将Srp/HAP颗粒经吸附过滤后从处理介质中分离,用去离子水去除未被吸附的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 。将Srp/HAP颗粒加入0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中,在35℃、150 r/min的条件下摇匀150 min,进行脱附。随后,用去离子水清洗Srp/HAP颗粒,除去表面的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。将Srp/HAP颗粒再次加入0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ 溶液中,在35℃、150 r/min的条件下搅拌150 min后,用去离子水清洗,去除表面的 $\text{HNO}_3$ 。最后,在110℃下干燥2 h,重复吸附-解吸循环试验5次,测量并记录过程中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度。

### 1.3 检测方法

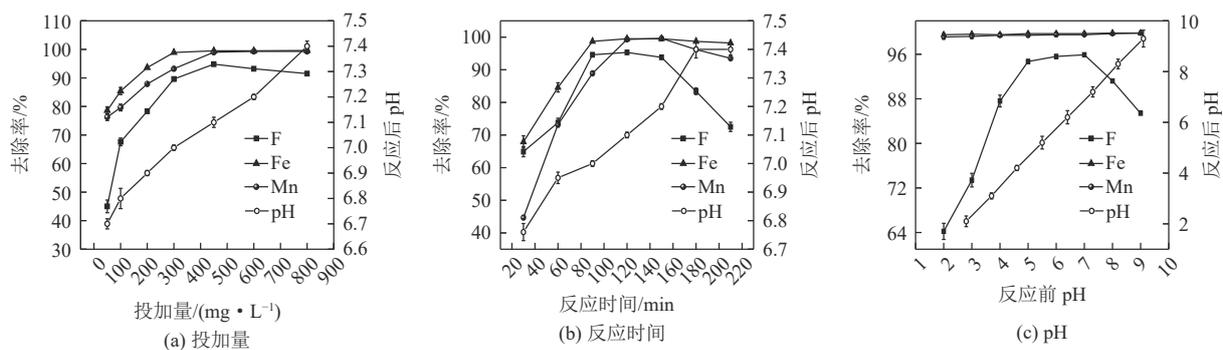
$\text{F}^-$ :氟离子分光光度法(HJ 488—2009); $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ :原子分光光度法;pH:PHS-3C型精密pH计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附影响因素

#### 2.1.1 投加量对吸附性能的影响

向150 mL的复合水样中分别加入不同质量的Srp/HAP,调节pH为6.5,在120 r/min、25℃的恒温振荡摇床中振荡120 min后分别测定水样pH值及 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度,结果如图1a所示。

图1 反应条件对Srp/HAP吸附水中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的效果影响Fig.1 Effect of reaction conditions on the adsorption of  $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in water by Srp/HAP

由图1a可以看出,当投加量从50 mg增加到450 mg时, $\text{F}^-$ 的去除率从45.3%增至94.8%, $\text{Fe}^{2+}$ 的去除率从78.6%增至99.4%, $\text{Mn}^{2+}$ 的去除率从76.28%增至99.2%,这是因为Srp/HAP具有片状卷曲的结构,比表面积较大,投加量越多,对 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的吸附能力越强。当投加量继续增加, $\text{F}^-$ 的去除率降低, $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的去除率基本保持稳定。这是由于当Srp/HAP的投加量继续增大,使得水样中的 $\text{OH}^-$ 含量升高,pH值变大,且 $\text{OH}^-$ 与 $\text{F}^-$ 由于静电斥力的影响,竞争Srp/HAP表面的活性位点,对 $\text{F}^-$ 的去除造成影响,使得 $\text{F}^-$ 的去除率呈先上升后下降的趋势,这与卢承龙采用高岭石对氟进行吸附得出的结果一致<sup>[19]</sup>。由上可知,Srp/HAP的最佳投加量为450 mg/150 mL水样(计3 g/L)。

#### 2.1.2 反应时间对吸附性能的影响

向150 mL的复合水样中加入450 mg的Srp/HAP复合颗粒,调节pH为6.5,在120 r/min、25℃的恒温振荡摇床中振荡不同时间后分别测定pH值以及 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度,结果如图1b所示。

如图1b可知,随着反应时间的延长,pH值逐渐升高。当反应时间为120 min时,Srp/HAP对 $\text{F}^-$ 的去除率达到最大为95.3%,随着反应继续进行, $\text{F}^-$ 的去除率逐渐下降;在反应进行到150 min时, $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的去除率达到最大为99.5%、99.6%,当反应时间超过150 min后 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的去除率呈缓慢下降的趋势。这是由于在反应初期,Srp/HAP与溶液中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 未完全接触,布朗运动不剧烈,导致吸附反应不完全,去除率较低,随着反应时间增大,布朗运动增强,去除率逐渐升高,当吸附剂达到饱和状态时,吸附剂之间产生的碰撞摩擦使得离子脱附,导致去除率有所下降<sup>[20]</sup>。综合分析,选择最佳反应时间为120 min,此时,Srp/HAP对水样中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的去除率分别达到95.3%、99.5%、99.3%。

### 2.1.3 pH值对吸附性能的影响

向150 mL的复合水样中加入450 mg的Srp/HAP, 调节不同pH值, 在120 r/min、25 °C的恒温振荡摇床中均匀振荡120 min后分别测定pH值以及F<sup>-</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>浓度, 结果如图1c所示。

如图1c所示, 随着pH的升高, Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>的去除率呈缓慢升高的趋势。pH为5到9时, Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>的去除率保持在99.8%左右, 水中的OH<sup>-</sup>会导致Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>沉淀, 可以促进Srp/HAP对Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>的吸附作用<sup>[21]</sup>; pH对F<sup>-</sup>的去除率呈现先升高再下降的趋势, 当pH值在5~7时, F<sup>-</sup>的去除率稳定在94.7%~95.9%, 当pH大于7, 水中含有大量的OH<sup>-</sup>, 使得F<sup>-</sup>的去除率呈下降的趋势。综上, 确定有效pH值反应区间为5~7, 结合研究区域地下水水质特性, 最

终确定最佳反应pH为6, 此时Srp/HAP对水样中F<sup>-</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>的去除率分别达到95.6%、99.7%、99.5%。

## 2.2 响应曲面优化设计

### 2.2.1 模型的建立及其显著性检验

在反应温度25 °C, 转速120 r/min条件下, 根据间歇试验结果确定投加量、反应时间和pH值三因素水平取值范围, 优化其对F<sup>-</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>去除率的影响, 并依据CCD试验原理, 利用Design Expert软件对试验数据进行拟合, 共设计20组试验, 结果见表2。

依据表2, 建立二次多项式回归模型, 得到以Srp/HAP投加量( $X_1$ )、反应时间( $X_2$ )、pH( $X_3$ )为自变量, 以 $Y_1$ : 氟离子(F<sup>-</sup>)去除率、 $Y_2$ : 铁离子(Fe<sup>2+</sup>)去除率、 $Y_3$ : 锰离子(Mn<sup>2+</sup>)去除率为响应值的三元二次回归方程。

$$Y_1 = 97.30 + 3.41X_1 - 1.08X_2 + 1.08X_3 + 0.60X_1X_2 - 0.38X_1X_3 + 0.15X_2X_3 - 1.82X_1^2 - 5.14X_2^2 + 0.21X_3^2 \quad (2)$$

$$Y_2 = 98.67 + 6.82X_1 + 1.61X_2 + 1.68X_3 - 0.81X_1X_2 - 0.26X_1X_3 - 0.54X_2X_3 - 6.15X_1^2 - 0.81X_2^2 - 0.48X_3^2 \quad (3)$$

$$Y_3 = 98.61 + 5.24X_1 + 3.32X_2 + 2.73X_3 + 0.31X_1X_2 - 2.06X_1X_3 + 0.81X_2X_3 - 6.03X_1^2 - 1.98X_2^2 - 0.99X_3^2 \quad (4)$$

表2 Srp/HAP响应面试验设计及结果

Table 2 Srp/HAP response surface test design and results

试验编号	因素取值			响应值					
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	氟离子去除率/%		铁离子去除率/%		锰离子去除率/%	
				实际值	预测值	实际值	预测值	实际值	预测值
1	1	-1	1	95.5	95.4	99.7	97.8	92.2	92.2
2	0	0	0	97.3	97.1	99	98.6	98.5	98.4
3	-1	-1	1	90.8	90.1	84.3	83.9	86.3	85.4
4	1	-1	-1	93.7	93.6	95.3	95.2	92.4	91.6
5	0	0	0	97.3	97.1	98.6	98.6	98.5	98.4
6	0	0	0	97.3	97.1	98.6	98.6	98.5	98.4
7	-1	1	1	87.8	87.0	88.2	88.1	92.6	92.6
8	-1	-1	-1	87.2	87.1	79.4	78.7	78.2	78.2
9	0	0	0	97.6	97.1	98.6	98.6	98.5	98.4
10	1	1	1	95.2	94.6	99.8	99.4	99.8	100
11	-1	1	-1	83.9	83.6	84.9	84.2	81.3	81.3
12	1	1	-1	92.5	92.4	98.1	98.1	96.7	96.1
13	0	-1.682	0	84.5	84.0	93.5	93.3	85.4	85.7
14	0	1.682	0	80.4	80.4	99.3	99.4	99.7	95.6
15	-1.682	0	0	86.1	85.7	70.3	68.2	72.5	74.6
16	0	0	0	97.3	97.1	98.6	98.6	99.3	98.4
17	0	0	-1.682	96.8	96.5	94.8	94.4	90.9	91.4
18	0	0	0	97.3	97.1	98.6	98.6	98.5	98.4
19	0	0	1.682	98.4	100	99.9	99.8	99.8	100
20	1.682	0	0	97.6	97.6	92.3	91.6	89.7	92.8

方差分析结果见表3,模型的相关系数  $R_1^2=0.9920$ 、 $R_2^2=0.9989$ 、 $R_3^2=0.9909$ ,表明响应面拟合较好;校正决定系数  $R_{1adj}^2=0.9848$ 、 $R_{2adj}^2=0.9979$ 、 $R_{3adj}^2=0.9827$ ,表明此模型可分别解释 98.48%、99.79%、98.27% 的响应值变化。由响应面模型二次多项式的

方差分析结果可知,模型的  $F$  值分别为 137.48、1 007.68、120.65,  $P$  值均小于 0.000 1,说明该模型可信度高且显著。模型失拟项的  $F$  值为 64.81、9.44、20.07,  $P$  值均小于 0.000 1,说明响应面模型的误差小,拟合程度好。

表3 二次多项式的方差分析  
Table 3 Analysis of variance of quadratic polynomials

模型响应	方差来源	平方和	自由度	均方	$F$ 值	$P$ 值(Prob> $F$ )	系数
$Y_1$	模型	610.70	9	67.86	137.48	<0.000 1	$R_1^2=0.9920$ $R_{1adj}^2=0.9848$
	残差	4.94	10	0.49			
	失拟项	416.30	3	138.77	281.14	<0.000 1	
	纯误差	0.08	5	0.02			
	总离差	615.64	19				
$Y_2$	模型	1 262.75	9	140.31	1 007.68	<0.000 1	$R_2^2=0.9989$ $R_{2adj}^2=0.9979$
	残差	1.39	10	0.14			
	失拟项	546.00	3	182.00	1 307.15	<0.000 1	
	纯误差	0.13	5	0.03			
	总离差	1 264.14	19				
$Y_3$	模型	1 220.33	9	135.59	120.65	<0.000 1	$R_3^2=0.9909$ $R_{3adj}^2=0.9827$
	残差	11.24	10	1.12			
	失拟项	552.27	3	184.09	163.80	<0.000 1	
	纯误差	0.53	5	0.11			
	总离差	1 231.57	19				

### 2.2.2 响应曲面分析与优化

1)投加量与反应时间的交互作用。图2显示了pH值在中心条件下(pH=6), Srp/HAP投加量与反应时间的交互作用对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 去除率的影响。

在固定投加量为 300~600 mg 内的任意值时, Srp/HAP 对试验水样中  $F^-$  的去除率随反应时间的延长而呈现出先增大后减小的趋势(图2a);  $Fe^{2+}$  的去除率随反应时间的延长而缓慢增大,后趋于稳定(图2b),

这是由于 Srp/HAP 去除  $Fe^{2+}$  的吸附反应是迅速的,当达到吸附饱和时,  $Fe^{2+}$  的去除率随反应时间的延长而稳定;图2c中  $Mn^{2+}$  的去除率随反应时间的延长而缓慢增大。当固定反应时间为 90~150 min 内的任意值时,  $F^-$  的去除率随投加量的增加而增大,在反应时间为 102~138 min 时去除最为明显;  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的去除率均随投加量的增大而增加。由于图2a、2b、2c中响应面的曲率均较大,因此 Srp/HAP 的投加量与反

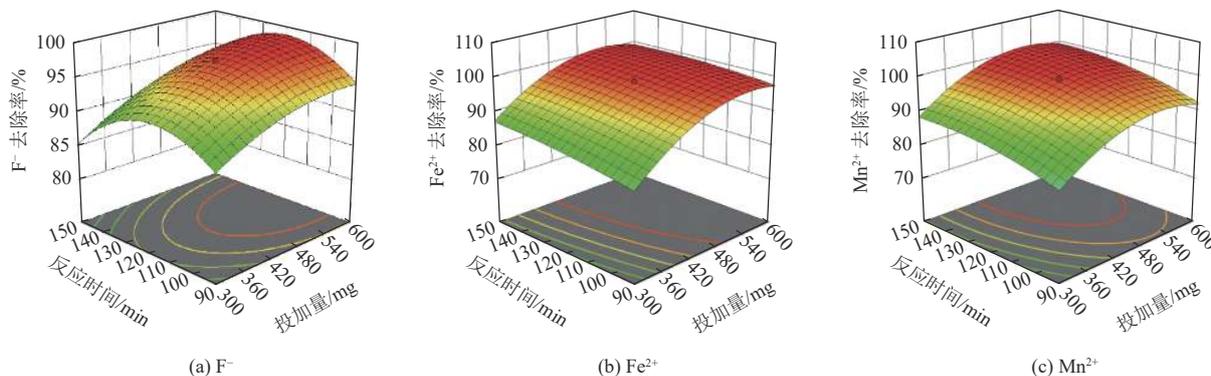


图2 投加量与反应时间对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率影响的响应结果

Fig.2 Response results of the effects of dosage and reaction time on removal rates of  $F^-$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$

应时间相互作用对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率影响显著。

2) 投加量与 pH 值的交互作用。图 3 显示了反应时间在中心条件下 (反应时间为 120 min), Srp/HAP 投加量与 pH 值的交互作用对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率的影响。

由图 3 可知, 在固定投加量为 300~600 mg 内的任意值时, Srp/HAP 对试验水样中  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的去除率均随 pH 值的升高而缓慢增加, 说明在试验条件范围内, Srp/HAP 受地下水 pH 值变化影响较小。

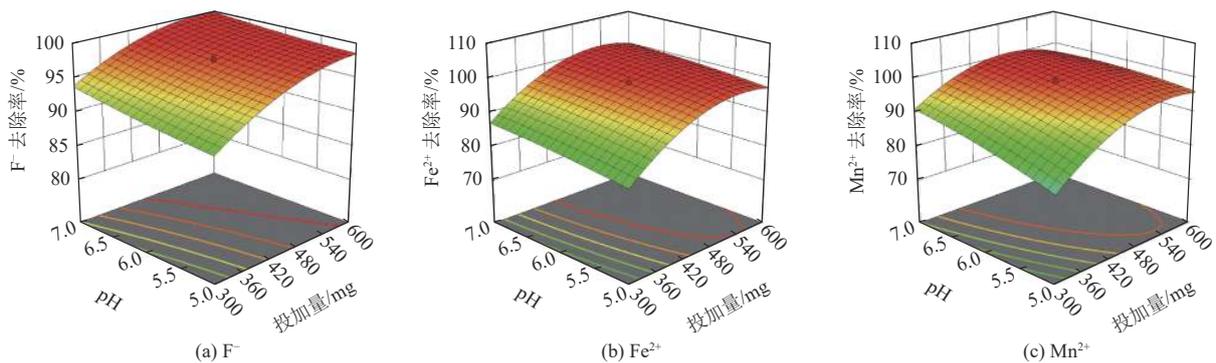


图 3 投加量与 pH 值对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率影响的响应结果

Fig.3 Response results of dosage and pH on the removal rate of  $F^-$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$

3) 反应时间与 pH 值的交互作用。图 4 显示了投加量在中心条件下 (投加量为 450 mg), 反应时间与 pH 值的交互作用对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率的影响。

如图 4 所示, 在固定 pH 值为 5~7 内的任意值时, 当反应时间逐渐延长, Srp/HAP 对  $F^-$  的去除率先增加后减小, 这是由于随反应时间的增加, 当 Srp/HAP 对  $F^-$  的吸附达到饱和后, 在恒温振荡条件下发生脱附现象, 使其对  $F^-$  的去除率降低; 而  $Fe^{2+}$ 、

在固定 pH 值为 5~7 内的任意值时, 增加 Srp/HAP 的投加量,  $F^-$  的去除率逐渐提高,  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的去除率先增大后趋于稳定。为达到相同的除氟效果, 在 pH 值较低的条件, 需增加 Srp/HAP 的用量。从响应面图的陡峭程度可知, Srp/HAP 投加量与 pH 值的相互作用对  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率的影响大于对  $F^-$  去除率的影响。由于图 3a 的响应面较平整, 图 3b、3c 响应面曲率较大, 因此两者交互作用对  $F^-$  去除率影响不显著, 对  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率影响显著。

$Mn^{2+}$  的去除率则随 Srp/HAP 投加量及 pH 值的升高而基本保持稳定。在固定反应时间为 90~150 min 内的任意值时,  $F^-$  的去除率随 pH 值的增大而逐渐下降;  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的去除率随 pH 值升高而增大。从响应面图的陡峭程度可知, 反应时间与 pH 值的相互作用对  $F^-$  去除率的影响最大, 对  $Mn^{2+}$  去除率的影响次之, 对  $Fe^{2+}$  的去除率影响最小。综上, 二者交互作用对  $F^-$  去除率影响显著, 对  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率影响不显著。

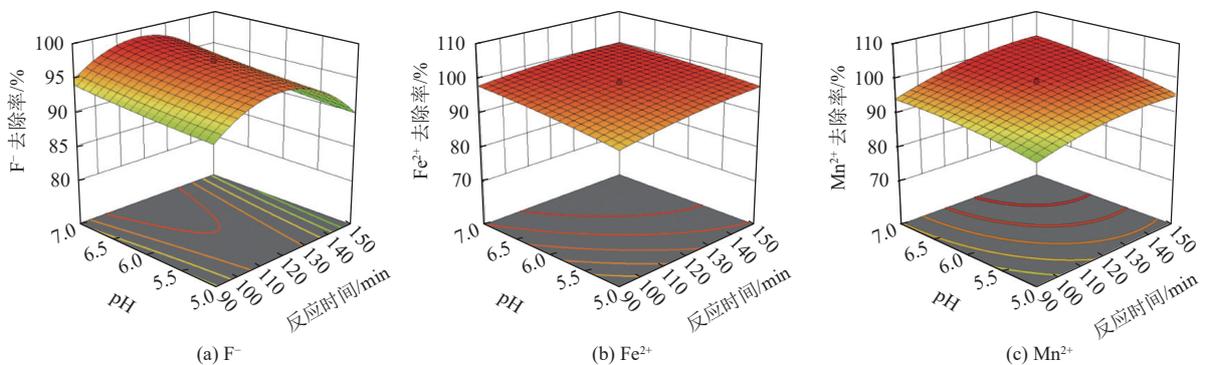


图 4 反应时间与 pH 值对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率影响的响应结果

Fig.4 Response results of reaction time and pH on removal rates of  $F^-$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$

### 2.2.3 模型验证

在选取的试验因素水平范围内, 对响应值最大值进行优化, 得到 Srp/HAP 处理试验水样的最佳试

验条件, 即投加量为 545.40 mg/150 mL 水样 (计 3.64 g/L), 反应时间为 120.47 min, pH 值为 6.3, 此时  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率的预测值分别为 99.8%、100%、

100%。

为验证结果的可靠性对优化结果进行3次平行试验,验证结果显示 $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 平均去除率分别为98.23%、99.9%、99.7%,出水满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。预测值与试验值的绝对误差均小于5%,证明试验模型真实且可靠。

### 2.3 Srp/HAP的解吸和再生

如图5所示,随着再生循环次数的增加,Srp/HAP对 $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 和 $Mn^{2+}$ 的去除率逐渐降低。与循环0相比,5次再生后 $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 的去除率分别从98.23%、99.9%、99.7%降为82.1%、89.4%、84.3%(损失率分别为16.13%、10.5%、15.4%,小于20%),表明Srp/HAP具有良好的再生能力<sup>[22]</sup>。Srp/HAP去除效果下降可能与再生过程中吸附剂表面官能团的减少和解吸不完全有关,因为长期洗脱可能会破坏结合位点,或者洗脱不充分可能会在吸附剂中留下吸附离子。结果表明,Srp/HAP具有良好的可重复使用性,可作为地下水处理的有效吸附材料。

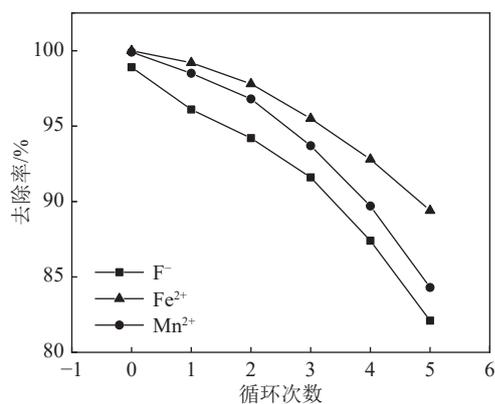


图5 0.1 mol/L  $Na_2CO_3$  和 0.1 mol/L  $HNO_3$  对 Srp/HAP 的再生

Fig.5 Srp/HAP regeneration induced by 0.1 mol/L  $Na_2CO_3$  and 0.1 mol/L  $HNO_3$

## 3 结 论

1)合成的 Srp/HAP 复合吸附剂对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  具有良好的吸附性能,在间歇试验的基础上,建立二阶响应模型并通过试验验证,确定了 Srp/HAP 去除水样中  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的最优试验条件为:投加量为 3.64 g/L,反应时间为 120.47 min, pH 值为 6.3,此时  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率分别为 98.23%、99.9%、99.7%,达到《生活饮用水卫生标准》的要求。响应面试验设计较好地拟合了 Srp/HAP 对  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  的吸附过程,且预测值与试验值的绝对误差均低于 5%,证实模型可靠。

2)Srp/HAP 复合颗粒具有较好的再生能力,5 次再生后  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的吸附能力分别降低 16.13%、10.5%、15.4%,小于 20%,具有良好的可重复使用性,可作为处理含  $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  矿区地下水的有效吸附材料。

### 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] CHEN Qiao, HAO Decheng, GAO Zongjun, *et al.* The Enrichment Process of Groundwater Fluorine in Sea Water Intrusion Area of Gaomi City, China. [J]. *Ground water*, 2020, 58(6): 882-891.
- [3] 余东,周金龙,张杰,等.新疆喀什地区地下水铁锰水文地球化学及演化规律[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(6): 2169-2181. YU Dong, ZHOU Jinlong, ZHANG Jie, *et al.* Hydrogeochemistry and evolution of groundwater iron and manganese in kashgar, xinjiang[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(6): 2169-2181.
- [4] 汤家喜,朱永乐,李梦雪,等.不同生物炭对水中氟离子的吸附特征研究[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(11): 2270-2278. TANG Jiayi, ZHU Yongle, LI Mengxue, *et al.* Study on adsorption characteristics of fluoride ions in water by biochar[J]. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 29(11): 2270-2278.
- [5] 唐朝春,陈惠民,叶鑫,等.地下水除铁除锰方法的研究进展[J]. *水处理技术*, 2016, 42(3): 7-12,19. TANG Chaochun, CHEN Huimin, YE Xin, *et al.* Research progress of iron and manganese removal methods in groundwater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(3): 7-12,19.
- [6] 郜玉楠,茹雅芳,王静,等.微米氧化层/沸石分子筛处理高氟流体的研究[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(3): 49-53. GAO Yunan, RU Yafang, WANG Jing, *et al.* Study on the treatment of high fluoride fluid by micron oxide layer/zeolite molecular sieve[J]. *Water Supply and Drainage in China*, 2020, 36(3): 49-53.
- [7] LEE Jae-in, HONG Seung-hee, LEE Chang-gu, *et al.* Experimental and model study for fluoride removal by thermally activated sepiolite. [J]. *Chemosphere*, 2019, 241: 125094.
- [8] TAN Chong, XU Haoran, CUI Di, *et al.* Effects of tourmaline on nitrogen removal performance and biofilm structures in the sequencing batch biofilm reactor[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 67(5): 127-135.
- [9] 赵焰,陆梦楠,孙斌,等.含氟矿井水混凝吸附联合除氟技术工业化应用研究[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(9): 166-172. ZHAO Yan, LU Mengnan, SUN Bin, *et al.* Study on industrial application of coagulation-adsorption combined with fluoride removal technology for mine water containing fluoride[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(9): 166-172.
- [10] 樊明德,王睿哲,贾时雨,等.蒙脱石负载型零价铁纳米颗粒吸

- 附水体中Cr(VI)污染物实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2018, 37(5): 860-868.
- FAN Mingde, WANG Ruizhe, JIA Shiyu, *et al.* Montmorillonite-supported zerovalent iron nanoparticles for removing Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2018, 37(5): 860-868.
- [11] SUZUKI T, HATSUSHIKA T, HAYAKAWA Y, Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1981, 77, 1059-1062.
- [12] 刘敏. 羟基磷灰石去除煤矿矿井水氟化物工艺研究及参数优化[J]. *煤化工*, 2021, 49(1): 80-85.
- LIU min. Study on removal of fluoride from coal mine drainage by hydroxyapatite and its parameter optimization[J]. *Coal Chemical Industry*, 2021, 49(1): 80-85.
- [13] GIBERT Oriol, VALDERRAMA César, Martínez María M, *et al.* Hydroxyapatite coatings on calcite powder for the removal of heavy metals from contaminated Water[J]. *Water*, 2021, 13(11): 1493-1493.
- [14] 高彦辉, 吴玉, 王伟, 等. 新型桶式蛇纹石饮水除氟装置现场应用技术报告[J]. *中华地方病学杂志*, 2007(5): 581-583.
- GAO Yanhui, WU Yu, WANG Wei, *et al.* Technical report on the field application of a new barrel-type serpentine water defluorination device[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2007(5): 581-583.
- [15] 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.
- [16] 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.* Adsorption of fluorine, iron and manganese from groundwater by hydroxyapatite loaded with serpentine[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(3): 1056-1066.
- [17] 姜盛基, 王刚, 严亚萍, 等. 响应面法优化重金属螯合絮凝剂MAAPAM去除水中Cu(II)[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(11): 124-130.
- JIANG Shengji, WANG Gang, YAN Yaping, *et al.* Optimization of heavy metal chelating flocculant MAAPAM for removal of Cu(II) from water by response surface methodology[J]. *Environmental science and technology*, 2020, 43(11): 124-130.
- [18] 李璐, 杨朝晖, 孙珮石, 等. 基于响应面优化条件下柚皮对Pb<sup>2+</sup>的吸附[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(7): 1426-1433.
- LI Lu, YANG Zhaohui, SUN Peishi, *et al.* Adsorption of Pb<sup>2+</sup> from pomelo peel under response surface optimization conditions[J]. *Journal of environmental science*, 2009, 29(7): 1426-1433.
- [19] 卢承龙, 荀晓琴, 韩海生, 等. 天然铝硅酸盐矿物对氟离子的吸附性能研究[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(1): 28-36.
- LU Chenglong, GOU Xiaoqin, HAN Haisheng, *et al.* Study on adsorption capacity of natural aluminosilicate minerals for fluoride ions[J]. *Protection and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(1): 28-36.
- [20] LI Xilin, YU Xiaowan, LIU Ling, *et al.* Preparation, characterization serpentine-loaded hydroxyapatite and its simultaneous removal performance for fluoride, iron and manganese[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(27): 16201-16215.
- [21] 王春荣, 胡建龙, 何绪文, 等. 改性火山岩处理高铁锰矿井水处理分析[J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(1): 121-124.
- WANG Chunrong, HU Jianlong, HE Xuwen, *et al.* Mechanism analysis of well water treatment of high iron and manganese ore by modified volcanic rock[J]. *Coal Science and Technology*, 2013, 41(1): 121-124.
- [22] 李秀玲, 谭玉婷, 柳亚清, 等. 海泡石矿粉对水中镍的吸附及再生性能研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(12): 79-82.
- LI Xiuling, TAN Yuting, LIU Yaqing, *et al.* Study on the adsorption and regeneration properties of nickel from water by sepiolite powder[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(12): 79-82.